



## Abschlussbericht zur Veröffentlichung

# BioHydroGen – Entwicklung eines Wasserstoff-Generators für Biogas

---

Das Projekt wurde in der Fördermaßnahme "Technologieoffensive Wasserstoff" im Rahmen der Angewandten nichtnuklearen Forschungsförderung im 7. Energieforschungsprogramm „Innovationen für die Energiewende“ des Bundesministeriums Wirtschaft und Energie gefördert.

Zuwendungsempfänger:	VNG AG (VNG), Braunstr. 7, 04347 Leipzig
	TU Bergakademie Freiberg (TUBAF), Professur Gas- und Wärmetechnische Anlagen Gustav-Zeuner-Str. 7, 09599 Freiberg
Förderkennzeichen:	VNG: 03EI5439A; TUBAF: 03EI5439B
Verbundvorhaben:	BioHydroGen - Entwicklung eines Wasserstoff-Generators für Biogas
Teilvorhaben VNG:	Vorbereitung des Standortes und Forschungsbetrieb
Teilvorhaben TUBAF:	Wissenschaftliche Begleitung der Anlagenentwicklung und des Forschungsbetriebes
Laufzeit des Vorhabens:	01.12.2021 – 31.05.2024
Erstellung:	22. August 2024

---

**Projektpartner:**

Teilprojekt 1 (Koordinator)	Vorbereitung des Standortes und Forschungsbetrieb	
 <p>Ansprechpartner:</p>	<p>VNG AG                      Braunstr. 7,                      04347 Leipzig                      Kathrin Bienert                      Tel.: 0341 443-2598                      E-Mail: kathrin.bienert@vng.de</p>	<p>VNG</p>
Teilprojekt 2	Wissenschaftliche Begleitung der Anlagenentwicklung und des Forschungsbetriebes	
 <p>Ansprechpartner:</p>	<p>TU Bergakademie Freiberg                      Prof. Gas- und Wärmetechnische Anlagen                      Akademiestr. 6                      09599 Freiberg                      Prof. Dr.-Ing. Hartmut Krause                      Tel.: 03731 39-3940                      E-Mail: hartmut.krause@iwtt.tu-freiberg.de</p>	<p>TUBAF</p>
Assoziierte Partner im Projekt		
 <p>Ansprechpartner:</p>	<p>MULTI Industrieanlagenbau GmbH                      Zschorlauer Straße 56                      08280 Aue                      Stefan Gnichtel                      Tel.: 03771 598688-0                      E-Mail: stefan.gnichtel@multi-industrie.de</p>	<p>MULTI</p>
 <p>Ansprechpartner:</p>	<p>DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH                      Karl-Heine-Str. 109/111                      04229 Leipzig                      Dr. Jörg Nitzsche                      Tel.: 03731 4195-300                      E-Mail: joerg.nitzsche@dbi-gruppe.de</p>	<p>DBI</p>
 <p>Ansprechpartner:</p>	<p>BALANCE Erneuerbare Energien GmbH                      Braunstr. 7                      04347 Leipzig                      Thomas Fritsch                      Tel.: 0172 3431763                      E-Mail: thomas.fritsch@balance-vng.de</p>	<p>BALANCE</p>

## Assoziierte Partner im Projekt



SOL Deutschland GmbH  
Hafenstrasse 69  
47809 Krefeld

SOL

Ansprechpartner:

Dirk Barthel  
Tel.: 02151 9580  
E-Mail: dirk.barthel@solgroup.com



BMW Group  
80788 München

BMW

Ansprechpartner:

Stefan Fenchel  
Tel.: 0341 4453000  
E-Mail: Stefan.Fenchel@bmw.de



ELCO GmbH  
Dreieichstrasse 10  
64546 Mörfelden-Walldorf

ELCO

Ansprechpartner:

Thomas Wunsch  
Tel.: 06105 287195  
E-Mail: thomas.wuensch@de.elco.net

**Autoren:**

---

VNG AG

Kathrin Bienert

Tel.: 0341 443-2598

E-Mail: kathrin.bienert@vng.de

---

Technische Universität Bergakademie Freiberg

Prof. Dr.-Ing. Hartmut Krause

Tel.: 03731 39-3940

E-Mail: hartmut.krause@iwtt.tu-freiberg.de

Aljoscha Zobjeck

Tel.: 03731 39-3946

E-Mail: aljoscha.zobjeck@iwtt.tu-freiberg.de

---

Das diesem Forschungsbericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Projektträgers Jülich unter dem Förderkennzeichen **VNG 03EI5439A**; **TUBAF: 03EI5439B** gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.



Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>7</b>
1.1	MOTIVATION	7
1.2	INNOVATIONEN UND WISSENSCHAFTLICHEN ZIELE	7
1.3	THG-EMISSIONSEINSPARUNG (AUSGANGSSITUATION):	9
1.4	ZIELSTELLUNG DES PROJEKTS	9
1.4.1	<i>Aufgabenstellung</i>	9
1.4.2	<i>Voraussetzungen</i>	10
1.4.3	<i>Planung und Ablauf</i>	10
1.4.4	<i>Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn und außerhalb des Projektes</i>	11
1.4.5	<i>Zusammenarbeit mit anderen Stellen</i>	14
1.5	ÜBERSICHT ZUR DARSTELLUNG DER ERZIELTEN ERGEBNISSE	15
<b>2</b>	<b>STANDORTBEZOGENE VORBEREITUNGSARBEITEN</b>	<b>16</b>
2.1	STANDORTAUSWAHL UND -ANALYSE	16
2.1.1	<i>Standortauswahl und Einordnung der Biohydrogenanlage in die Biogasanlage Gordemitz</i>	16
2.1.2	<i>Entwicklung eines Konzeptes zur Nutzung von Wasserstoff aus Biogas</i>	17
2.1.3	<i>Ermittlung der Grundlagendaten Biogas</i>	18
2.1.4	<i>Fazit zur Auslegung der Rohbiogasaufbereitung für die BioHydroGen-Anlage</i>	22
2.2	VORBEREITUNG DES STANDORTES FÜR DIE BIOHYDROGEN-ANLAGE	22
2.2.1	<i>Übersicht und Kurzbeschreibung zur Planung der Medienanbindung</i>	22
2.2.2	<i>Genehmigungsverfahren</i>	23
2.2.3	<i>Einbindung der Wasserstoffnutzung am Standort</i>	24
2.2.4	<i>Festlegung der Sicherheitsanforderungen am Standort</i>	26
<b>3</b>	<b>VORUNTERSUCHUNGEN ZUR AUSLEGUNG UND ERMITTLUNG VON PROZESSPARAMETERN AUF DER BASIS EINES PROZESSMODELLS</b>	<b>27</b>
3.1	PROZESSBESCHREIBUNG DER BIOHYDROGEN-ANLAGE	27
3.2	ENTWICKLUNG DES PROZESSMODELLS „BIOHYDROGEN“ UND SENSITIVITÄTSANALYSE VON PROZESSPARAMETERN	29
3.2.1	<i>Kriterien zur Auswertung der Simulationen</i>	30
3.2.2	<i>Ergebnisse der Simulationen</i>	30
3.2.3	<i>Variation der Betriebsbedingungen [S/C und Prozessdruck]</i>	32
3.2.4	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	37
3.3	OPTIMIERUNG DER PROZESSPARAMETER	38
<b>4</b>	<b>VORUNTERSUCHUNGEN ZUR BIOGASENTSCHWEFELUNG</b>	<b>39</b>
4.1	METHODIK ZUR ERMITTLUNG VON DURCHBRUCHSZEITEN FÜR ADSORBENTEN AUS EISENMASSEN:	40
4.2	DURCHFÜHRUNG DER LANGZEITVERSUCHE:	42
4.3	VERSUCHSERGEBNISSE DER LANGZEITVERSUCHE:	43
4.4	AUSLEGUNGSKONZEPT UND BASIC ENGINEERING ZUR BIOGASENTSCHWEFELUNG:	44
4.5	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER VORUNTERSUCHUNGEN UND ENTWICKLUNG EINER BIOGASENTSCHWEFELUNG	45
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN DER HYBRIDEN REFORMIERUNG</b>	<b>46</b>
5.1	ÜBERSICHT ZU DEN VERWENDETEN VERSUCHSANLAGEN	46

5.2	VORUNTERSUCHUNG ZUR REFORMIERUNG VON ROHBIOGAS – EINGESETZTE KATALYSATOREN.....	48
5.3	UNTERSUCHUNGEN ZUR PERFORMANCE DES PREREFORMERS.....	50
5.3.1	<i>Methodik der Versuchsauswertung im Prereformer:</i> .....	50
5.3.2	<i>Ergebnisse der Untersuchungen zur Prereformierung von Biogas:</i> .....	51
5.3.3	<i>Untersuchungen zum Einfluss von O<sub>2</sub> auf die Reformierung im Prereformer:</i> .....	52
5.3.4	<i>Ergebnisse zum Einfluss des Spülgases im Standbybetrieb:</i> .....	53
5.4	UNTERSUCHUNGEN ZUR HAUPTREFORMIERUNGSSTUFE.....	54
5.4.1	<i>Methodik der Versuchsauswertung der Reformierungsversuche:</i> .....	54
5.4.2	<i>Ergebnisse der Untersuchungen zur Reformierung von Biogas:</i> .....	54
5.5	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN ZUR WASSERGAS-SHIFT-STUFE.....	56
5.5.1	<i>Versuchsdurchführung:</i> .....	56
5.5.2	<i>Ergebnisse der WGS-Versuche</i> .....	56
<b>6</b>	<b>VORUNTERSUCHUNGEN ZUR WASSERSTOFFFEINREINIGUNG (PSA) .....</b>	<b>58</b>
6.1	VERSUCHSBEDINGUNGEN UND ADSORBENTEN.....	58
6.2	VERSUCHSAUFBAU:.....	59
6.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	61
6.4	ABLAUF DER MESSKAMPAGNEN UND AUSWERTUNG: .....	62
6.5	ERGEBNISSE DER DURCHBRUCHSVERSUCHE: .....	62
6.6	UNTERSUCHUNGEN ZUR OPTIMIERUNG DER ADSORBERBETTEN IN DER PSA-ANLAGE: .....	63
<b>7</b>	<b>SCALE-UP DER BIOHYDROGEN-ANLAGE AUF 300 M<sup>3</sup>/H I.N. H<sub>2</sub> .....</b>	<b>65</b>
<b>8</b>	<b>WIRTSCHAFTLICHKEITSANALYSE DER BIOHYDROGEN-ANLAGE .....</b>	<b>67</b>
8.1	VORAUSSETZUNGEN UND ANNAHMEN .....	67
8.2	WIRTSCHAFTLICHKEIT UND GESCHÄFTSMODELL .....	69
8.3	SENSITIVITÄTEN.....	71
8.3.1	<i>Sensitivitätsanalyse für verschiedene Parameter:</i> .....	71
8.3.2	<i>Sensitivitätsanalyse bezogen auf THG-Quotenerlöse</i> .....	73
8.3.3	<i>Bewertung des Geschäftsmodells und Fazit:</i> .....	74
<b>9</b>	<b>DURCHFÜHRUNG EINES LIFE-CYCLE-ASSESSMENT (LCA) FÜR DEN BETRIEB EINER ANLAGE .....</b>	<b>76</b>
9.1	METHODIK DER LCA .....	76
9.2	DATENERFASSUNG:.....	77
9.3	ERGEBNISSE DER LCA: .....	78
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>82</b>
<b>11</b>	<b>VERÖFFENTLICHUNGEN IM RAHMEN DES PROJEKTES .....</b>	<b>83</b>
<b>12</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>84</b>
<b>13</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>85</b>
<b>14</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>87</b>
<b>15</b>	<b>ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....</b>	<b>89</b>
<b>16</b>	<b>ANLAGEN.....</b>	<b>91</b>

## 1 Einleitung

### 1.1 Motivation

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines kompakten, innovativen Reformersystems für die Konvertierung von Biogas (Rohbiogas, ohne vorherige Aufbereitung zu Biomethan) zu Wasserstoff. Hierdurch lässt sich eine weitere wichtige regenerative Quelle für „grünen“ Wasserstoff erschließen. Die Technologie bildet eine wesentliche Alternative neben der Power-to-Gas-Technologie über die Wasser-Elektrolyse. Zahlreiche Studien legen dar, dass zwar große regenerative Strommengen in Deutschland verfügbar sind, aber die Eigenerzeugung in Europa bei weitem den Bedarf der verschiedenen Wirtschaftssektoren nicht decken kann. Mit der Biowasserstoffherzeugung ergibt sich eine weitere dezentrale Quelle der Wasserstoffversorgung für die Eigenversorgung der Landwirtschaft sowie darüber hinaus für die Sektoren Mobilität, chemische Industrie und die urbane Energieversorgung. Unter Beachtung der Technologieoffenheit und der Erweiterung der technologischen Basis ergibt sich somit auch eine Ergänzung zu Elektrolyse-Wasserstoff aus fluktuierenden erneuerbaren Stromquellen und zudem eine kurzfristige Verfügbarkeit des biogenen Wasserstoffs. Nur durch vielfältige Technologieoptionen können auch die in der deutschen Wasserstoffstrategie [1] sowie deren Fortschreibung [2] aufgezeigten H<sub>2</sub>-Bedarfe von 95 - 130 TWh in 2030 gedeckt und die Dekarbonisierungsziele erreicht werden. Darüber hinaus wird ein zusätzlicher Nutzungspfad für Biogasanlagen nach Auslauf der EEG-Förderung bzw. eine neue Wertschöpfung für Landwirte und Biogasanlagenbetreiber ermöglicht.

Allein die bis 2025 aus der EEG-Förderung fallenden Biogasanlagen in Deutschland ergeben entsprechend einer VNG-internen Studie ein Wasserstoff-Versorgungspotenzial von etwa 7 TWh/a. Bis zum Jahr 2030 ließe sich dieses auf 27 TWh/a erhöhen, bis 2040 sogar auf etwa 59 TWh/a. Damit können dezentrale Biowasserstoff-Anlagen Keimzellen einer zukünftigen Sammel- und Verteilungsstruktur von grünem Wasserstoff im nichturbanen Bereich bilden.

Während der Laufzeit des Vorhabens sollte die Entwicklung und Demonstration einer Prozess- und Wertschöpfungskette von biogenen Roh- und Reststoffen zu grünem Wasserstoff durchgeführt werden, der anschließend für eine Anwendung vor allem im Transportsektor vorgesehen ist. Das System wurde hierbei so ausgerichtet, dass neben Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen und landwirtschaftlichen Reststoffen (z.B. Gülle) auch Biogase aus Reststoffen (kommunale Abfälle, Klärschlämme, organische Industrieabfälle u.a.) genutzt werden können.

Mit Realisierung des Projektziels sollte erstmals eine standardisierbare, modulare Wasserstoffproduktionsanlage für kleine und mittlere Leistungsgrößen zur Verfügung stehen, die sich für den Einsatz an typischen Biogas- und Klärgasanlagen eignet. Durch ein kompaktes Design mit einem kostengünstigen, robusten Anlagenkonzept sollte eine wettbewerbsfähige und dezentrale Wasserstoffproduktion errichtet werden. Die Entwicklung basiert auf einem Kompaktanlagenansatz zur Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas, welcher in vorherigen Projekten durch einen Teil der Projektpartner und Stakeholder entwickelt wurde.

### 1.2 Innovationen und wissenschaftlichen Ziele

Mit dem Projekt sollten folgende Innovationen und wissenschaftlichen Ziele bedient werden:

- Entwicklung einer innovativen Vorreinigung des Biogases (Entschwefelung, Sauerstoffentfernung) mit eisenbasierten Sekundärrohstoffen als Adsorbentien und damit Vermeidung der kostenintensiven Feinreinigung mit Aktivkohlen

- Entwicklung einer Prereforming-Stufe für Biogas zum Aufbrechen und Umwandeln biogas-spezifischer höherer Kohlenwasserstoffe (aromatische Kohlenwasserstoffe, ätherische Öle, organische Säuren, Alkohole, Ketone u.a.) zur Vermeidung der Kohlenstoffablagerung im Reformier
- Entwicklung eines Verfahrens zur Bi-Reformierung als Kopplung aus Trocken- und Dampfreformierung mit einem Mehrstoffbrenner für Biogas, Reformat- und Pressure-Swing Adsorption (PSA)-Offgas zur Reformierbeheizung
- Entwicklung einer intelligenten Anlagensteuerung zur Kompensation von Schwankungen der Biogaszusammensetzung
- Entwicklung eines Versorgungskonzeptes aus dezentralen Erzeugern von Bio- und PtG-Wasserstoff zur dezentralen Versorgung landwirtschaftlich geprägter Regionen mit vorrangigem Bedarf bei der Mobilität

Die am 10.06.2020 von der Bundesregierung beschlossene Nationale Wasserstoffstrategie setzt die Leitlinien für eine saubere Energieversorgung von morgen. Versorgungssicherheit und Bezahlbarkeit bilden dabei die Grundprinzipien. Wasserstoff hat sich hierbei als besonders vielversprechend hervorgetan. Die Durchsetzung und breite Herstellung von H<sub>2</sub> als Energieträger soll aktuell mithilfe der „Nationalen Wasserstoffstrategie 2020“ [1] und deren Fortschreibung 2023 [2] in Deutschland über die regenerative Wasserstoffproduktion massiv angekurbelt werden. Vor allem im Bereich Verkehr und Industrie wird H<sub>2</sub> aus erneuerbaren Energien immer stärker benötigt und ermöglicht so eine deutliche Reduktion der Kohlenstoffdioxid-Emissionen, sowie eine Unabhängigkeit von importierten fossilen Energieträgern [1].

Das Projekt BioHydroGen nimmt Bezug auf verschiedene förderpolitische Ziele des 7. Energieforschungsprogramms im Rahmen des Förderaufrufs „Technologieoffensive Wasserstoff“ [3, 4]. Vorrangig adressiert das Projekt das Themenfeld 1 „Erzeugung von Wasserstoff“. Der Fokus liegt in diesem Feld auf der Erzeugung von grünem Wasserstoff durch Biowasserstoffherstellung, d.h. Wasserstoff aus Biomasse. Das Verfahren orientiert sich hier an der Dampfreformierung von Biogas unter Einbeziehung des enthaltenen CO<sub>2</sub> im Biogas. Durch die Quelle – Biomasse – ist der erzeugte Wasserstoff regenerativ, also „grün“. Die Biomassebereitstellung orientiert sich vorrangig an nachwachsenden Rohstoffen sowie landwirtschaftlichen Reststoffen. Darüber hinaus ist der dezentrale Ansatz der Integration in das ländliche Energieversorgungssystem verpflichtet. Ein wichtiger Aspekt ist hier die Bereitstellung des erzeugten Wasserstoffs für die Mobilität, insbesondere im Transportsektor für Bedarfsträger wie den ÖPNV, Flottenbetreiber oder z.B. Unternehmen mit Einsatz von brennstoffzellenbetriebenen Flurförderfahrzeugen im Umfeld der Biogasanlage.

Die Lösung der Fragen ist Voraussetzung für die Umsetzung einer bedarfsgerechten, kostengünstigen, sicheren und umweltschonenden Wasserstoffversorgung für urbane Bereiche und damit die Umsetzung der nationalen Wasserstoffstrategie auch für die breite Bevölkerung und Unternehmen abseits von den großen Verbrauchern in der Chemieindustrie oder der Metallurgie. Im Zuge der Forschungsarbeiten wird ein hohes Technology Readiness Level (TRL) des Demonstrators und der dazugehörigen Systeme angestrebt, um die Ergebnisse später umsetzen zu können. Die Partner gingen von einem durchschnittlichen TRL 4 aus und strebten durch das Projekt das Niveau von TRL 6-7 an.

### 1.3 THG-Emissionseinsparung (Ausgangssituation):

Eine wesentliche Zielstellung aus der Wasserstoffstrategie der Bundesregierung ist die Minderung der Treibhausgasemissionen sowie der Einsatz von Erneuerbaren Energieträgern. Mit dem Projekt wurden diese Ziele explizit unterstützt. Für die Einsparung an Treibhausgasemissionen war als Vergleichswert für die Herstellung von grauem Wasserstoff aus Erdgas der Ansatz der EU-Richtlinie 2015/652 mit einem CO<sub>2</sub>-Footprint von 104,3 g/MJ CO<sub>2</sub>-Äquivalent gewählt worden. Nach eigenen Berechnungen während der Antragstellung zu den THG-Emissionen aus der Prozessroute der BioHydroGen-Anlage<sup>1</sup> würden für ein vergleichbares Produkt (Abgabe als Kraftstoff an einer Tankstelle) CO<sub>2</sub>-Äquivalente in Höhe von ca. 23,5 g/MJ<sup>2</sup> entstehen. Daraus ergab sich eine Einsparprognose in Höhe von 80,8 g/MJ oder 0,87 kg/m<sup>3</sup> oder 9,7 kg/kg CO<sub>2</sub>-Äquivalent bezogen auf den produzierten Wasserstoff. Bei einem prognostizierten Marktanteil der VNG von ca. 1,5 kt/a Wasserstoff im Jahr 2030 hatte sich eine Minderung von 14,6 kt/a CO<sub>2</sub>-Äquivalente ergeben.

Die getroffene Abschätzung der THG-Minderung orientierte sich zunächst an offiziellen und allgemein verbindlichen Ansätzen, wie sie in den genannten Richtlinien und Verordnungen verankert sind. Im Rahmen des Vorhabens wurde dazu eine ökologische Analyse des Anlagenbetriebes vorgenommen (LCA) und so der reale Nachweis der THG-Emissionsminderung erbracht. Aufgrund des Pilotcharakters des Projektes sollten die allgemeinen Angaben aus den Verordnungen aktualisiert und auf den aktuellen technologischen Stand gebracht werden. Dazu wurden Methoden zur stoffstromorientierten Bilanzierung der Klimagaseffekte<sup>3</sup> berücksichtigt.

### 1.4 Zielstellung des Projekts

#### 1.4.1 Aufgabenstellung

Mit der Antragstellung wurde die Gesamtzielstellung durch folgende wissenschaftlich-technische Ziele ergänzt:

- Containerintegrierte, modulare Reformieranlage zur Reformierung von Biogas mit integrierter H<sub>2</sub>-Separation (PSA) zur Erzeugung von 100 m<sup>3</sup>/h (i.N.) H<sub>2</sub>,
- Demonstrator im Container mit hohem Grad zur Vorfertigung
- H<sub>2</sub>-Gasreinheit für Brennstoffzellen gemäß DIN EN 17124:2019-07: auf 99,97 Vol.-%
- Kosteneffiziente, robuste und kompakte Bauweise von der Gasaufbereitung über Reformierung bis Gasfeinreinigung
- Anbindung an eine Biogasanlage und Funktionsnachweis
- Intelligentes Prozessmanagement für einen optimalen Betrieb der Anlage auch bei schwankender Feedgas-Zusammensetzung
- Standardisierung mit einem Scale-up-Konzept bis max. 1.000 m<sup>3</sup>/h (i.N.) H<sub>2</sub>

---

<sup>1</sup> basierend auf den disaggregierten Standardwerten der RED II für die Biogaserzeugung als Vorstufe der biogenen Wasserstoffherzeugung

<sup>2</sup> Annahme: Bereitstellung von Strom aus PV-Eigenstromerzeugung am Standort der Biogasanlage für Betrieb von Biogas-SMR und H<sub>2</sub>-Verdichtung

<sup>3</sup> Methodenhandbuch – Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte, BMWi, 2021, Band 4 der Schriftenreihe des BMWi-Forschungsnetzwerkes Bioenergie

- Nachweis der Umweltverträglichkeit der Gesamtkette vom Biogas zum Grünen Wasserstoff über eine LCA und damit einer THG-Emissionsminderung gegenüber der Referenztechnologie von mindestens 9,7 kg/kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente bezogen auf erzeugten Wasserstoff

Diese Projektziele sollten mit einem Demonstrator an einer bestehenden Biogasanlage der VNG-Tochtergesellschaft BALANCE (assoziiierter Partner) umgesetzt werden.

#### 1.4.2 Voraussetzungen

Das Projekt sollte in zwei Phasen durchgeführt werden. Voraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung waren

- Eine sinnvolle Einordnung des Demonstrators an der Biogasanlage Gordemitz der BALANCE und eine positive Genehmigung für den Versuchsbetrieb
- Die erfolgreiche Erprobung des bereits für Erdgas entwickelten Reformersystems des Konsortiums aus den assoziierten Partnern Multi Industrieanlagenbau GmbH und der DBI-Gruppe sowie der TUBAF.

#### 1.4.3 Planung und Ablauf

Der Arbeitsplan des Projektantrages sah zwei Phasen vor. Die Zuordnung der Arbeitspakete zur jeweiligen Projektphase kann der Abbildung 1 entnommen werden. Phase 1 (AP 1 – 4) bestand aus den Voruntersuchungen und der Entwicklung einer auf den Standort der Biogasanlage angepassten kombinierten Entschwefelungs- und Sauerstoffentfernungseinrichtung, Untersuchungen zur Prereformierung von Rohbiogas, sowie der Feinreinigung des produzierten Wasserstoffs. Parallel zu den Voruntersuchungen wurde die bestehende Versuchsanlage aus dem Projekt HydroGIn auf die Bedingungen zur Verarbeitung von Biogas umgerüstet, dies beinhaltete die Entwicklung und Implementierung neuer Baugruppen wie z.B. eines Biogas-Kompressors oder auch einer geeigneten Fackel. Im Anschluss an die Umrüstung sollte sich ein mindestens 3-monatiger Forschungsbetrieb an der Biogasanlage der BALANCE in Gordemitz anschließen. Es wurde erwartet, dass aus dem Forschungsbetrieb weiterer Optimierungsbedarf insbesondere bei den neu implementierten Baugruppen sowie dem Bi-Reformer resultieren wird. Im Rahmen der zweiten Phase (AP 5 – 8) sollte das Design auf der Basis der Erkenntnisse der ersten Betriebskampagne weiterentwickelt werden. Durch das zweistufige Konzept einer gestaffelten Entwicklung des Systems mit einem Abbruchmeilenstein nach der ersten Phase, war es den Partnern möglich, das Risiko deutlich zu senken.

Da die Vorbereitungsarbeiten am Standort deutlich umfangreicher ausgefallen waren und der Arbeitsplan aufgrund der Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen am DBI angepasst werden musste, wurden verschiedene Anpassungsvarianten entwickelt und auf ihre Machbarkeit hin untersucht. Diese theoretischen Arbeiten waren zur Vorbereitung und Erfüllung der Voraussetzungen für den Versuchsbetrieb aus der Phase II vorgezogen worden. Im Ergebnis stellte sich jedoch heraus, dass ein Betrieb der Versuchsanlage gemäß Phase 1 ohne wesentliche finanzielle Änderungen im ursprünglichen Projektzeitraum nicht möglich war. Resultierend aus dieser Machbarkeitsuntersuchung wurde die Entscheidung getroffen den Umbau und damit den Forschungsbetrieb der Phase 1 einzuschränken und die Phase 2 nicht mehr durchzuführen. Aufgrund des weiterhin hohen Interesses an der Technologie wurde dennoch das Arbeitspaket 8 mit Wirtschaftlichkeitsanalyse und Handlungsempfehlungen durchgeführt sowie um eine Designanpassung und Betriebsoptimierung erweitert.

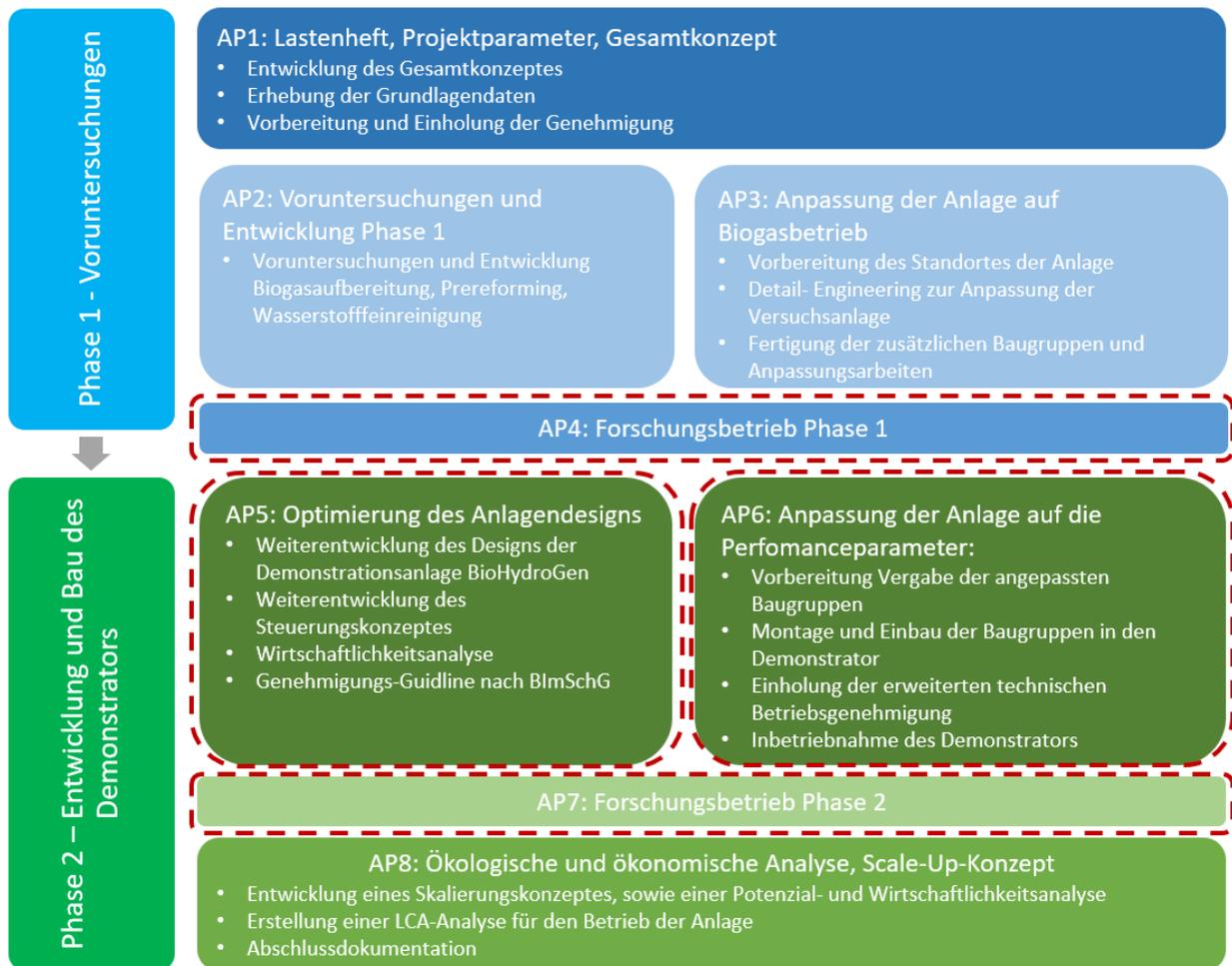


Abbildung 1: Ursprüngliche Zuordnung der Arbeitspakete zu den Projektphasen und Arbeitsschwerpunkte (die geänderten Arbeitspakete sind gekennzeichnet)

#### 1.4.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn und außerhalb des Projektes

Im Bereich der Reformierung von kohlenstoffhaltigen Gasen gibt es einige Akteure, die Patente auf diesem Gebiet halten. Bei diesen Systemen handelt es sich zumeist um Baumuster und Anlagen im industriellen Maßstab. Eines der grundlegenden Patente, welches von Partnern des Konsortiums (DBI, TUBAF) gehalten wird und als solches in das Projekt eingebracht wurde, ist das charakteristische Prinzip eines Kompakt-Reformers für den kleinen Leistungsbereich. Es ist gekennzeichnet durch einen mehrschaligen Aufbau. Der Kompaktreformer wurde im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes „HyRef“ entwickelt und durch das Patent EP2495214A3 sowie durch Veröffentlichungen geschützt. Darauf aufbauend wurde im Projekt „HydroGIn“ das Upscaling des bestehenden Modells zur kompakten Anlage im industriellen Maßstab für Erdgas mit einer Leistung von 100 m<sup>3</sup>/h (i.N.) H<sub>2</sub> entwickelt. Die Kompaktheit offeriert optimale Wirkungsgrade, woraus eine verbesserte Wirtschaftlichkeit, insbesondere im kleinen Leistungsbereich, resultiert.

Systeme im Kompaktbereich, die hier recherchiert wurden, sind meist modular aufgebaut und basieren auf dem Downscaling konventioneller Technologien großer Synthesegasanlagen oder bedienen das Segment der niedrigen Drücke z.B. für kleine Brennstoffzellensysteme. Größere Unternehmen des Anlagenbaus sind auf Anlagen deutlich größer als 1.000 m<sup>3</sup>/h (i.N.) H<sub>2</sub> spezialisiert. Im Rahmen der Recherche wurden insbesondere der relevante Leistungsbereich

zwischen 100 – 1000 m<sup>3</sup>/h (i.N.) H<sub>2</sub> sowie das Kriterium der Kompaktheit für Erdgas und Biogas in der Dampfreformierung analysiert, welches grundsätzlich andere Konstruktionsprinzipien adressiert.

Die niederländische Firma HyGear bietet mit dem Modul HY.GEN 100 ein H<sub>2</sub>-Erzeugungssystem mit einer Kapazität von 94 m<sup>3</sup>/h (i.N.) ebenfalls in modularer Bauweise an. Die Anlage wird ohne Prereformerstufe betrieben und ist für den Betrieb mit Erdgas oder Biomethan. Die Wasserstoffreinigung erfolgt über eine (V)PSA-Einheit und der Zieldruck beträgt maximal 7 bar(g). HyGear bietet daneben auch kleinere und größere Module wie HY.GEN 50 (47 m<sup>3</sup>/h (i.N.)) oder HY.GEN 300 (300 m<sup>3</sup>/h (i.N.)) an. In Cheltenham (UK) wurde durch HyGear ein Wasserstoffgenerator geliefert und in Betrieb genommen, der Wasserstoff aus Biomethan, das hauptsächlich von einer örtlichen Biogasanlage geliefert wird, erzeugt.

Ebenfalls modular aufgebaut ist die HYDROFORM-C der Firma Mahler AGS (EP1342694A1, DE10220322C1). Das Patent behandelt allein den zweistufigen Reformer im hohen Temperaturbereich (650 – 850 °C) mit als konzentrisch angeordneten Rohren, in deren Ringspalt wechselweise die heißen Abgase geführt werden bzw. der Reforming-Katalysator enthalten ist. Die Durchflüsse werden hierbei mit 100-10.000 m<sup>3</sup>/h H<sub>2</sub> (i.N.) angegeben. Nach eigenen Angaben deckt Mahler allerdings nur einen Bereich bis zu 500 m<sup>3</sup>/h H<sub>2</sub> (i.N.) ab.

Durch die Firma WS Reformer wurde ein kompaktes modulares Reformersystem zur Reformierung von Erdgas entwickelt (EP1379465B1, PCT/EP2005/002194). Das mittelständische Unternehmen bietet mit der Baureihe FLOX®-Reformer ein System zur Produktion von H<sub>2</sub> im industriellen Maßstab (50 – 400 m<sup>3</sup>/h (i.N.)) an. Veröffentlichungen zum Betriebsverhalten des Systems, Preis bzw. Absatz sind nicht verfügbar. Das System ist modular und nicht kompakt ausgeführt und verfügt über keine Wasser-Gas-Shift-Stufe, die den Produktanteil von H<sub>2</sub> maximiert. Besonderes Merkmal ist der Einsatz der FLOX-Technologie (Flammenlose Oxidation) zur Beheizung des Reformers. Mit der Ausgründung der BtX energy GmbH aus einem Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde die WS Reformer Technologie zur Anwendung mit Biogas weiterentwickelt. Das BtX System (100 - 120 kg/d H<sub>2</sub>) wurde im Rahmen des Projekts BioH2Ref (BioH2Ref, FKZ 03EI5440B; 01/2022 - 12/2024) aufgebaut und in Betrieb genommen. Auf dem Gelände des Lefkeshofes bei Krefeld wurde die Pilotanlage zur direkten Herstellung von Wasserstoff aus Rohbiogas errichtet.

Das Münchener Startup SYPOX hat eine innovative Biogas-Reformierungstechnologie entwickelt, die auf einem elektrisch beheizten Reaktor basiert, bei dem die Heizleiter direkt in der Katalysatorschüttung liegen. Diese Technologie ermöglicht die dezentrale Umwandlung von Rohbiogas in Wasserstoff, insbesondere während Netzspitzen, und soll nur halb so viel Energie wie die klassische Elektrolyse benötigen. Ein erster Demonstrator ist seit 2022 in Dollnstein in Betrieb. Zudem ist SYPOX am EU-Forschungsprojekt „Electrified Reactor Technology“ beteiligt. Forschungsberichte konnten noch nicht recherchiert werden.

Mit der Fa. Metacon, existiert ein weiteres internationales Energietechnologieunternehmen, das mit der Technologie der Helbio Holdings S.A. einem Start-up der Universität Patras, ein kompaktes Reformersystem vertreibt zur Wasserstoffproduktion mit Kapazitäten von 10 bis 200 m<sup>3</sup>/h H<sub>2</sub> (i. N.). Die Reaktorkonfigurationen von Metacon/Helbio basieren auf einem wärmeintegrierten Wandreaktor, der hervorragende Wärmeaustauscheigenschaften aufweist (Europäisches Patent 94600005.6/13.07.94, U.S.-Patent Nr. 6,605,376 vom 12. August 2003).

Die Fa. Air Liquide, liefert sowohl Synthesegasanlagen ab 250 m<sup>3</sup>/h H<sub>2</sub> (i.N.) aber auch großindustrielle Anlagen mit über 100.000 m<sup>3</sup>/h H<sub>2</sub> (i.N.). Diese Anlagen entsprechen jedoch nicht

der kompakten Bauweise, was insbesondere im kleineren Leistungsbereich auf eine geringere Effizienz hindeutet. Auch neue Patentanmeldungen weisen nicht auf eine Umsetzung von kompakten Systemen in diesem Zusammenhang hin. Eine zuletzt angemeldete Erfindung zur Erzeugung von Reinwasserstoff betrifft Systeme in Form von modular verschalteten Anlagenkomponenten (EP 3828132A1). Eine Nutzung von Biogas in diesen Anlagen ist nicht bekannt.

Bei den Großsystemen sind folgende Akteure im Bereich der Herstellung von Synthesegasen mittels Reformierung aktiv:

- BASF (EP2146926A1) mit einem Verfahren zur Herstellung und Umsetzung von Synthesegas unter Nutzung von regenerativer Energie, die im Wesentlichen aus dem im Wechsel zueinanderstehenden Tagesbetrieb und Nachtbetrieb besteht, wobei der Tagesbetrieb hauptsächlich die trockene Reformierung und die Dampfreformierung unter der Zuführung von regenerativer Energie und der Nachtbetrieb hauptsächlich die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen umfasst. Dieses System basiert auf dem modularen Aufbau und soll dazu dienen die Konvertierung von Erdgas zu Wasserstoff  $\text{CO}_2$  neutral zu gestalten. Als eine weitere Erfindung der BASF (WO2015/091310A1) wurde ein Verfahren zur Reformierung von Gemischen aus Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Methan, und Kohlendioxid angemeldet. Das Verfahren beinhaltet zwei Verfahrensstufen mit jeweils einem edelmetallhaltigen, sowie einem nicht edelmetallhaltigen Katalysator. Vor Eintritt der zweiten Stufe werden weitere Gase dem Produktgasstrom beigemischt, ebenfalls wird in diesem Prozess die benötigte Wassermenge deutlich reduziert (<50% S/C).
- ThyssenKrupp Industrial Solutions AG in Kooperation mit der Uhde GmbH hat Systeme (EP1648817B1, EP3455162A1) entwickelt um methanhaltige Gase, insbesondere Erdgas, in einem Reformier- und einer nachgeschalteten Druckwechseladsorptionsanlage in einen aus Wasserstoff bestehenden Produktgasstrom und einen Abgasstrom zu trennen. Der Abgasstrom wird zusammen mit Wasserstoff als Brenngas dem Reformier- und dort verbrannt. Die Erfindungen werden dazu eingesetzt, um Wasserstoff für weitere Produkte wie z.B. Ammoniak herzustellen. Die recherchierten Anlagen sind modular ausgeführt und in einer Größenordnung für bis zu 3.300 t/d Ammoniak geeignet.
- Linde AG als Hersteller von Gasen betreibt eine Vielzahl von großtechnischen Anlagen zur Herstellung von Wasserstoff. Eine Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas, gekennzeichnet durch die Schritte: Bereitstellen eines Einsatzgasstromes, vorzugsweise Methan und Wasserdampf, Erwärmen eines Teils des Einsatzgasstromes in einem ersten Dampfreformer unter Verwendung von Verbrennungshitze und Umsetzen des erwärmten Einsatzgasstromes zu einem Synthesegasstrom. Den Neuwert dieses Patents betrifft die Beheizung eines Teils des Einsatzgasstromes außerhalb des ersten Dampfreformers unter Einsatz von elektrischer Energie (EP 3075705A1).

Weitere Patente wurden im Bereich der Forschung und Entwicklung angemeldet, hierbei wurden zumeist Verfahren oder Verfahrensteilschritte zur Patentanmeldung gebracht, die lediglich Komponenten-Verschaltungen, als auch Arbeitsbereiche angeben. In dieser Hinsicht sei eine Anmeldung des KIT stellvertretend genannt, in der das thermodynamische Gleichgewicht durch einen Abzug des Wasserstoffs über eine Membran verschoben wird. Zielstellung ist die Steigerung der Effizienz auch bei höheren Drücken (WO 2020/228982 A1). Eine bekannte kommerzielle Nutzung dieser Patente ist derzeit nicht gegeben.

Aufgrund der seit langem bekannten Dampfreformierung ist eine Patentanmeldung im Bereich von Details des Verfahrens, Baugruppen bzw. der Katalysatoren wenig aussichtsreich. Im Ergebnis des Vorhabens sollte ggf. ein Gebrauchsmuster für den Demonstrator angemeldet werden.

#### 1.4.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In erster Linie fand eine Zusammenarbeit mit den assoziierten Partnern statt. Aufgaben und Rollen der jeweiligen Kooperationspartner sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der Projektpartner und deren Rolle

Assoziierter Partner	Rolle	Zusammenarbeit im Projekt
BALANCE Erneuerbare Energien GmbH	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bereitstellung der Aufstellfläche und Schnittstelle zur Biogasanlage</li> <li>- Biogas-Know-How</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teilnahme an 2-wöchentl. Projektmeetings</li> <li>- Abstimmung Schnittstellen und Anlagenaufstellung</li> <li>- Unterstützung bei der HAZOP</li> </ul>
Multi Industrieanlagen GmbH	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bereitstellung der Vorgänger-Anlage (HydroGIn)</li> <li>- Know-How im Anlagenbau zu Dampfreformierung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teilnahme an 2-wöchentl. Projektmeetings</li> <li>- Abstimmung Schnittstellen zu Fackel, Verdichter, Biogasanlage</li> <li>- Unterstützung HAZOP</li> <li>- Erdgas-Testbetrieb der HydroGIn-Anlage</li> <li>- Detailengineering für Schnittstellen</li> </ul>
DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Know-How zu Verfahrenstechnik und Automatisierung</li> <li>- Design Reforming-Reaktor und Sicherheitstech. Know-How</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teilnahme an 2-wöchentl. Projektmeetings</li> <li>- Abstimmung Versuchsbetrieb HydroGIn, Verfügbarkeit für Umsetzung, Regelungskonzept</li> <li>- Unterstützung HAZOP</li> <li>- Erdgas-Testbetrieb der HydroGIn-Anlage</li> </ul>
BMW Group Leipzig	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prüfung Einsatzmöglichkeiten für biogenen Wasserstoff</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teilnahme an Projektreffen</li> <li>- Abstimmungsgespräche zur H2-Abnahme</li> </ul>
SOL Deutschland GmbH	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Begleitung des Projektes</li> <li>- Einbringen von Know-How zu Wasserstoff-Verdichtung, Abfüllung, Transport</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Regelmäßige Gespräche zwischen VNG und SOL</li> <li>- Austausch von Informationen zu H<sub>2</sub>-Logistik und Trailerkonzept</li> </ul>
ELCO GmbH	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entwicklung eines Zweistoffbrenner (Biogas/H<sub>2</sub>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Regelm. Abstimmungen zwischen Elco und Projektpartnern</li> <li>- Entwicklung Zweistoffbrenner</li> <li>- Unterstützung bei HAZOP</li> </ul>

Darüber hinaus haben sich die Projektpartner an der Begleitforschung des Förderprogrammes beteiligt und regelmäßig Zuarbeiten übergeben bzw. die Vertreter informiert. Es erfolgte weiterhin eine Zusammenarbeit mit der European Biogas Association.

Tabelle 2: Zusammenarbeit mit Stellen außerhalb des Projektkonsortiums

Institution	Rolle	Zusammenarbeit im Projekt
Begleitforschung Energetische Biomassennutzung (DBFZ)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vernetzung mit Akteuren aus Wissenschaft und Forschung</li> <li>- Vermittlung von Informationen zu laufenden Forschungsprojekten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teilnahme an Veranstaltungen der Begleitforschung</li> <li>- Bereitstellung eines Steckbriefes des Projektes</li> <li>- Einladung der Begleitforschung zu Projekttreffen</li> </ul>
European Biogas Association- Working Group Bio-Hydrogen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- VNG ist Mitglied der Working Group</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teilnahme an online-Meetings, Mitarbeit am „White Paper Biohydrogen“</li> </ul>

## 1.5 Übersicht zur Darstellung der erzielten Ergebnisse

Im Folgenden werden die erzielten Ergebnisse des Projektes ausführlich dargestellt. Dabei lag der Schwerpunkt gemäß dem angepassten Arbeitsplan auf der Auswahl und Analyse der Rahmenbedingungen am geplanten Standort der Anlage inkl. dessen Vorbereitung, dem Genehmigungsverfahren (Kapitel 2.1 – 2.3), den Experimentellen Voruntersuchungen für die Anpassung der Anlage (Kap. 2.4) und den FuE-Arbeiten zum Scale-Up, einer Life Cycle Analyse sowie einer Wirtschaftlichkeitsuntersuchung für den Betrieb der Anlage (Kapitel 2.5). Die wesentlichen Erkenntnisse des Forschungsprojektes für die Errichtung weiterer Anlagen sind im Kapitel 2.6 zusammengefasst.

## **2 Standortbezogene Vorbereitungsarbeiten**

### **2.1 Standortauswahl und -analyse**

#### **2.1.1 Standortauswahl und Einordnung der Biohydrogenanlage in die Biogasanlage Gordemitz**

Für die Umsetzung des Projektes wurde die Biogasanlage Gordemitz des assoziierten Partners BALANCE Erneuerbare Energien GmbH ausgewählt. Hierbei handelt es sich um eine Biogasanlage (BGA) mit einer Aufbereitung zu Biomethan und dessen Einspeisung in das Erdgasnetz der ONTRAS GmbH. Die Anlage wurde ausgewählt aufgrund der ausreichenden Verfügbarkeit von Rohbiogas für den Versuchsbetrieb, der Platz- und Genehmigungssituation am Standort sowie der Nähe zu den Standorten der Projektpartner.

Zuerst wurden die Auslegungsgrundlagen für die Entwicklung des Gesamtkonzeptes zusammengetragen. Hierfür wurden alle potenziellen prozessspezifischen Parameter der Biogasanlage bzw. deren Variationsbereiche als Portfolio für die Umrüstung der Anlage identifiziert. Kernparameter waren insbesondere Prozessdruck, Temperatur und Biogaszusammensetzung am festgelegten Entnahmepunkt. Darüber hinaus war ein wesentlicher Parameter die zu erwartende Schwefelwasserstoffkonzentration. Auf dieser Basis wurde ein Integrationskonzept erarbeitet, dies beinhaltet die Schnittstellen zur Biogasanlage (VNG) sowie die Daten zur Anpassung der Anlage auf Biogasbetrieb (TUBAF). Die hieraus definierten Parameter bilden die Grundlage zur Auslegung des zu ergänzenden Systems, wie z.B. Kompressor und Rohbiogasentschwefelung. Ferner wurden für sämtliche Schnittstellen des Systems zugehörige Verantwortlichkeiten festgelegt. Gemeinsam wurde ein Fließschema mit einer Schnittstellendefinition (Abbildung 2) und später ein Anlagenlayout (vergl. Abbildung 9) entwickelt, welches die Grundlage für das Genehmigungsverfahren bildete.

Nach Erhalt der Baugenehmigung konnte die Aufstellungsplanung finalisiert werden und die Planungen für die Medienanschlüsse wurden durchgeführt. Basierend darauf wurden die Ausschreibungsunterlagen erstellt und ein Ausschreibungsverfahren eingeleitet.

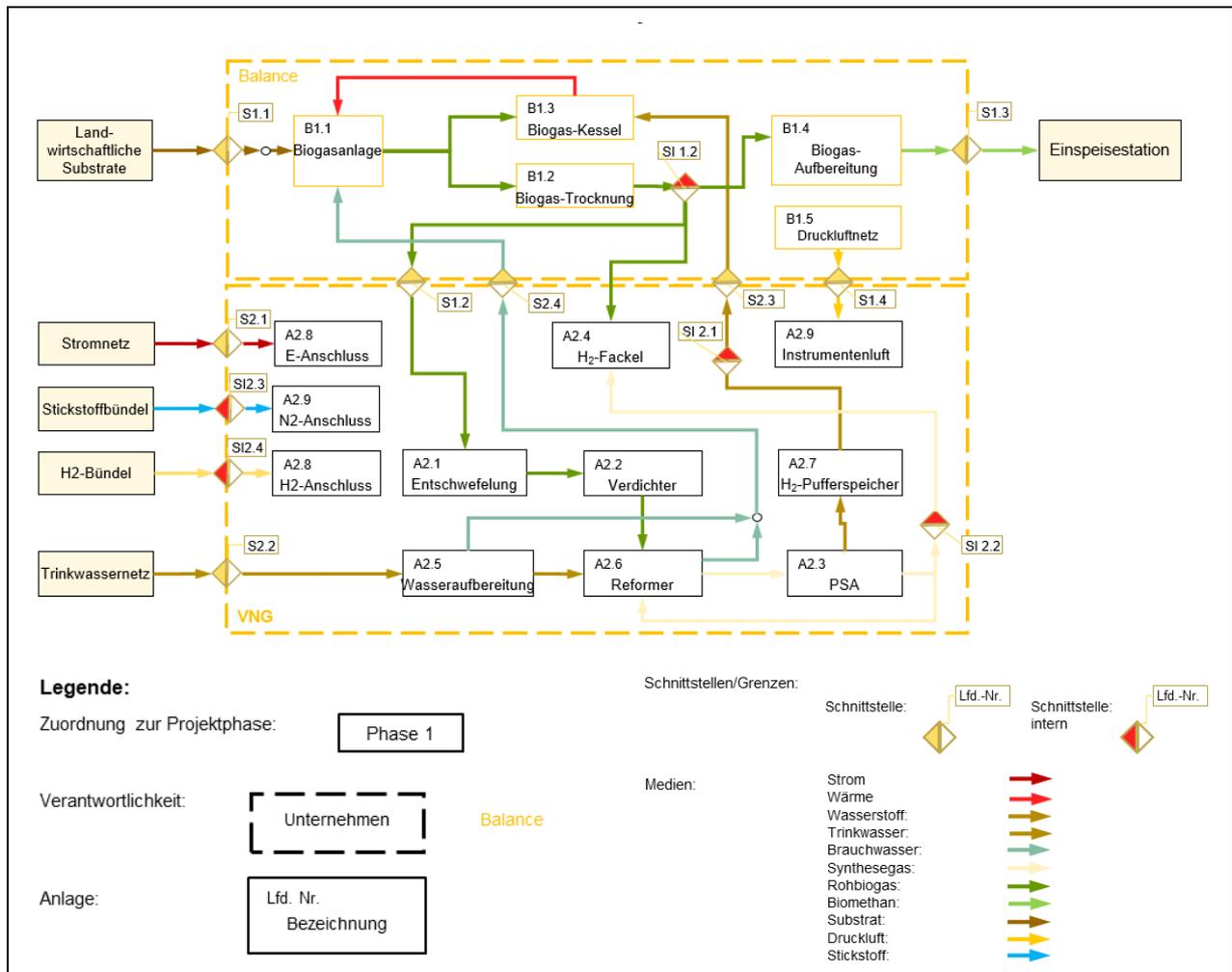


Abbildung 2: Prozessfließschema und Gesamtübersicht der Schnittstellen im Projekt BioHydroGen

### 2.1.2 Entwicklung eines Konzeptes zur Nutzung von Wasserstoff aus Biogas

Eine ergänzende Zielstellung des Projektes war es, für den während des Versuchsbetriebs erzeugten Wasserstoff eine Nutzungsmöglichkeit zu finden. Hierzu wurde zuerst die Möglichkeit der Einspeisung des erzeugten Wasserstoffs in das Erdgasnetz in Zusammenarbeit mit dem Netzbetreiber ONTRAS untersucht und ein Einspeisebegehren gestellt. Da aufgrund der geringen Menge an produziertem Wasserstoff und aufgrund langer Lieferzeiten die Installation eines separaten Wasserstoffverdichters nicht sinnvoll umsetzbar war, wurde die Möglichkeit der Mitnutzung des am Standort vorhandenen Biomethanverdichters für Wasserstoff untersucht. Im Ergebnis konnte dieser jedoch keine Wasserstoffkonzentrationen über 2 % tolerieren. Auch die installierten Messgeräte für die Gaszusammensetzung waren nicht für Wasserstoff geeignet. Damit musste die Möglichkeit der Wasserstoffnutzung durch Gaseinspeisung ins Erdgasnetz verworfen werden. Anschließend wurde die Option der Nutzung einer Brennstoffzelle am Standort zur Strom- und Wärmeerzeugung untersucht, die jedoch aufgrund der hohen Investitionskosten und der kurzen Nutzungsintervalle in den Versuchsbetriebsphasen ebenfalls verworfen werden musste.

Die favorisierte Lösung für das Forschungsprojekt bildete schließlich die Entwicklung eines H<sub>2</sub>-Brenners zur simultanen Nutzung von H<sub>2</sub> und Biogas zur Prozesswärmeerzeugung für die Biogasanlage. Die Entwicklung erfolgte in enger Abstimmung mit der Firma ELCO, die als assoziierter Partner ins Projekt aufgenommen wurde (Ergebnisse s. Kapitel 2.2.3). ELCO hat für

das Projekt einen entsprechenden Brenner in enger Abstimmung mit den Projektpartnern entwickelt. Die Betriebsbedingungen des Brenners wurden gemeinsam definiert und die Brennerentwicklung begleitet. Die Leitungsplanung und Einbindung in das Steuerungskonzept wurden in das Projekt aufgenommen. Die Integration des Zweistoffbrenners hätte die Nutzung eines großen Teils des im Versuchsbetrieb erzeugten Wasserstoffs für die Beheizung der Fermenter der Biogasanlage ermöglicht. Da die H<sub>2</sub>-Lieferung entsprechend dem geplanten F&E-Betrieb nicht kontinuierlich erfolgt wäre und zunächst nicht durchgängig die erforderliche Qualität erwartet werden konnte, war innerhalb des Forschungsbetriebes eine kostenlose Abgabe vorgesehen.

In Vorbereitung der wirtschaftlichen Anschlussfähigkeit des Projektes sowie der in AP5 und AP8 geplanten Ableitung von Geschäftsmodellen wurden mit dem assoziierten Partner SOL sowie der Firma Nippon Gespräche geführt zu Konzepten für Verdichtung, Speicherung und zum Transport von Wasserstoff über Trailer zu möglichen Wasserstoffkunden im Anschluss an das Forschungsprojekt. Als Ergebnis wurde hierfür ein Konzept bevorzugt, welches aus einem H<sub>2</sub>-Kompressor zur Verdichtung des Wasserstoffs von ca. 20 bar auf 200 bar, einem Zwischenspeicher (Flaschenbündel) sowie einer Trailer-Betankungsanlage besteht (Abbildung 3).

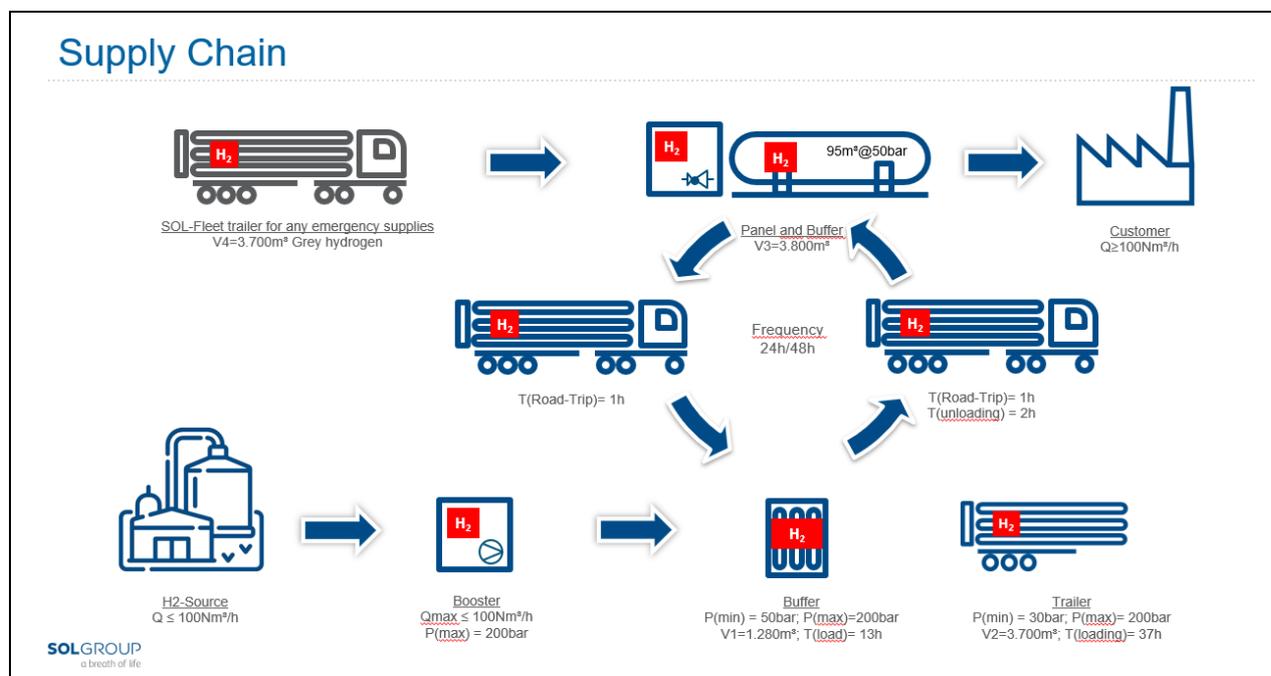


Abbildung 3: Konzept für die Logistik des Wasserstoffs aus der BioHydroGen-Anlage mit Trailerabfüllung

Die weitere Untersuchung der potenziellen Belieferung von Kunden per Trailer war jedoch kein Bestandteil des Projektes. Da für ein Trailerkonzept von relativ hohen spezifischen Logistikkosten insbesondere bei kleinen Erzeugungsmengen auszugehen ist, wurde als Basis für die Betrachtung des Geschäftsmodells im weiteren Projektverlauf von einer zukünftigen Verfügbarkeit einer Wasserstoffleitung zur Einspeisung des erzeugten Wasserstoffs ausgegangen.

### 2.1.3 Ermittlung der Grundlagendaten Biogas

Aufgrund der veränderten Gaszusammensetzung vor dem Reformer im Vergleich zu einem Betrieb der eingesetzten Versuchsanlage aus dem Vorprojekt HydroGIn mit Erdgas, insbesondere aufgrund des höheren CO<sub>2</sub>-Gehaltes, wurde eine deutliche Verringerung der Leistung erwartet. Zur

Parameterdefinition wurde durch TUBAF an der vorgesehenen Biogasanlage in Gordemitz eine Analyse der verfügbaren historischen Daten sowie eine Messkampagne zur Biogaszusammensetzung, insbesondere hinsichtlich der Spurenstoffe und deren Schwankungsbreite, durchgeführt.

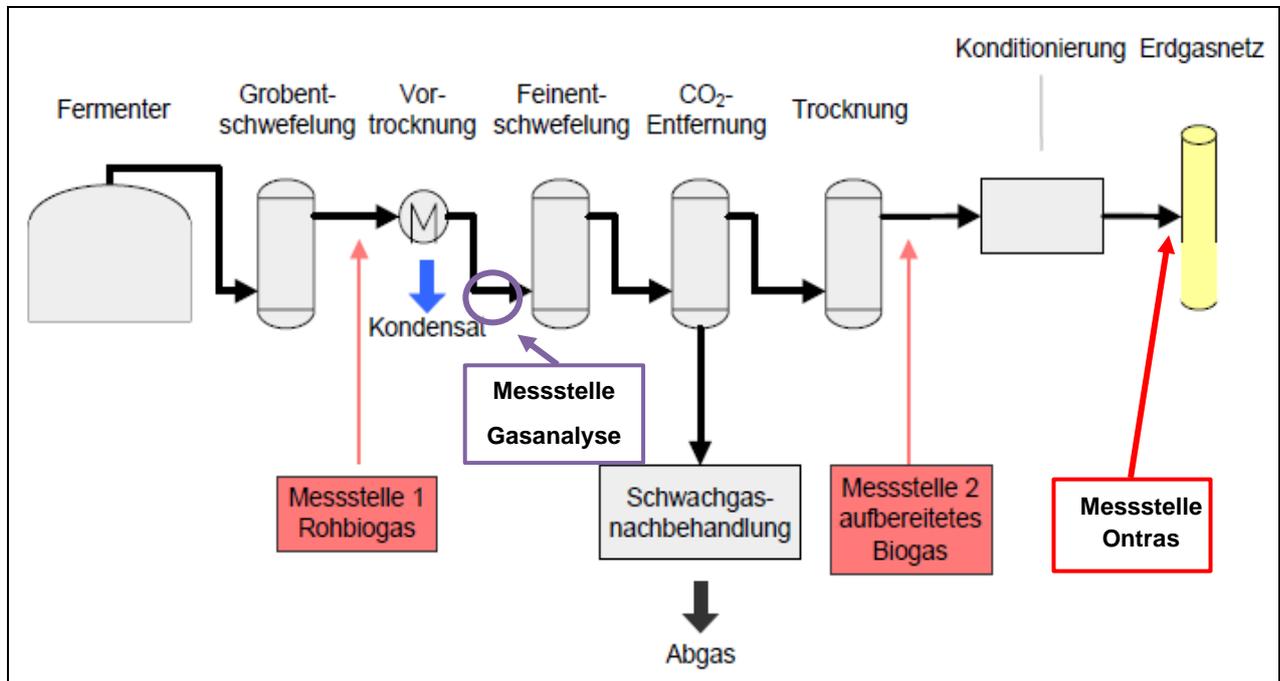


Abbildung 4: Einordnung der Gasanalyse-Messstellen an der Biogasanlage (BGA) Gordemitz

Zur Auslegung des Gesamtprozesses wurde das in der Biogasanlage Gordemitz erzeugte Biogas während der Phase 1 des Projektes im Zeitraum von März bis Mai 2022 mittels Online-Analytik untersucht. Um neben Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) auch weitere Schadstoffe zu identifizieren, wurden in der Kampagne zusätzlich Biogasproben entnommen und offline analysiert. Diese Messungen dienen im weiteren Projektverlauf zur Auslegung der vorgesehenen Entschwefelungseinheit.

Darüber hinaus beinhaltet die Prozessüberwachung der BGA durch BALANCE eine kontinuierliche Messung des erzeugten Rohbiogases. Die Messstelle liegt im Bereich der Mischung der Gase aus Fermenter und Nachgärbehälter. Die Standard-Biogasanalytik an der BGA beinhaltet Sensoren zur Überwachung der folgenden Komponenten: CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>, Messstelle 1 (Rohbiogas). Daneben gibt es die Messstelle 2 (Biomethan), welche durch die Fa. ONTRAS betrieben wird, um die Biomethanreinheit während der Einspeisung in das Erdgasnetz zu überwachen.

Durch die TUBAF wurden folgende Messungen an der zuvor definierten Messstelle (siehe Abbildung 4) aufgenommen. Die Messungen wurden dabei im Unterauftrag an DBI GUT in Leipzig vergeben. Die Messstelle entsprach dem vorgesehenen Anschlusspunkt der BioHydroGen-Anlage. Im Rahmen einer sechswöchigen Messkampagne fanden dabei folgende Messungen statt:

- kontinuierliche Analyse von Schwefelwasserstoff, Sulfiden und Merkaptanen im Konzentrationsbereich < 200mg/m<sup>3</sup>
- kontinuierliche Analyse von Methan und Kohlendioxid im Konzentrationsbereich um 50:50 Vol.-%.

Neben der kontinuierlichen Messwertaufnahme wurden im Versuchszeitraum stichprobenartig Analysen für die folgenden Komponenten durchgeführt:

- Sauerstoff und Wasserstoff
- Schwefelverbindungen im niedrigen ppm-Bereich (Sulfide, Mercaptane)
- Siloxane inkl. Berechnung des Si-Gesamtgehaltes
- Chlor und Fluor
- Ammoniak
- weitere Kohlenwasserstoffe (nur qualitativ, z.B. Limonen etc.)

Die Biogasanalytik wurde am Gasstrang nach der Biogastrocknung angeschlossen. Dies sollte ein Auskondensieren des Wassers in der Analytik verhindern. Das Online-Monitoring wurde mit einem Analysesystem bestehend aus einem „odor online – Messsystem“ sowie einem Micro-GC durchgeführt. Für die frostfreie Aufstellung der Messtechnik stand ein Raum im Abstand von ca. 10 – 15 m zur Verfügung.

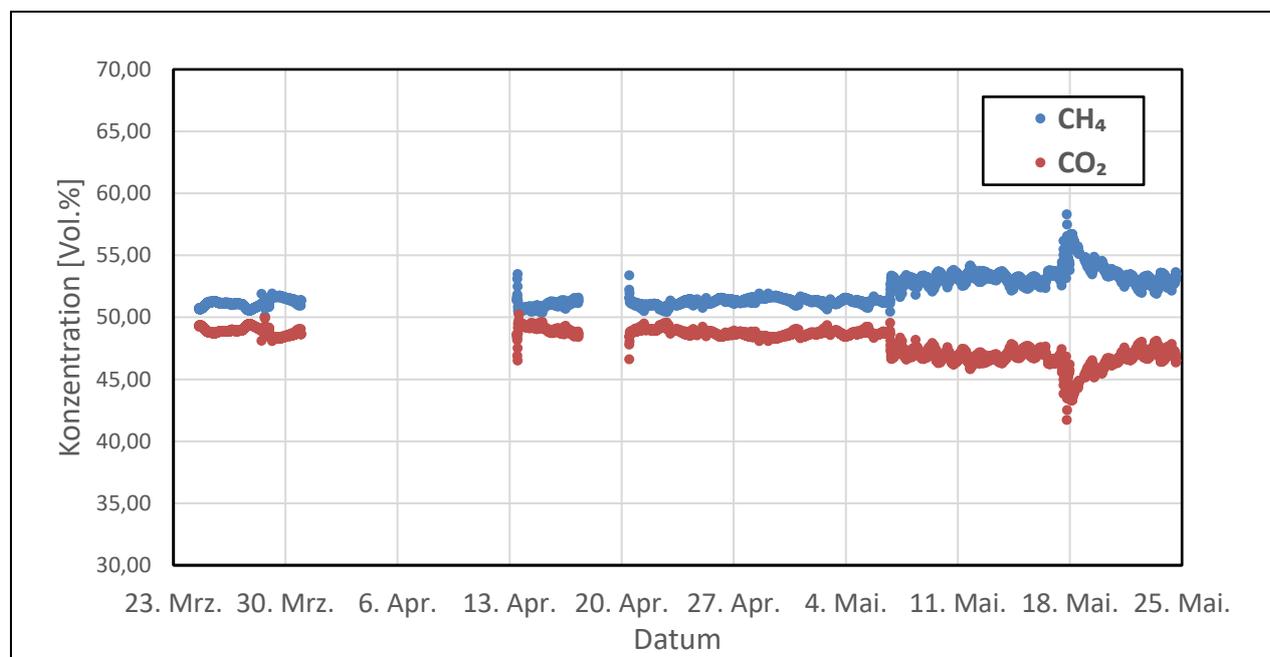


Abbildung 5: Konzentrationsverläufe von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> im vorgetrockneten Rohbiogas (5-minütige Mittelwerte) während der Messkampagne März - Mai 2022

Die permanente Messung der Parameter H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> und Methan erfolgte vom 24.03. bis 24.05.2022, jedoch wurden aufgrund technischer Schwierigkeiten (Temperatursturz und Kondensatbildung in der Messgasstrecke) bei der Messwerterfassung nur Daten vom 24.03. bis 30.03.2022 und vom 13.04. bis 24.05.2022 berücksichtigt. Die in Abbildung 5 dargestellten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen verlaufen gegenläufig zu den korrespondierenden CH<sub>4</sub>-Werten. Während der Versuchszeit kam es plötzlich zu einem Absinken der CO<sub>2</sub>-Konzentration am 18.05.2022, dies spiegelt sich durch einen plötzlichen Anstieg in der CH<sub>4</sub>-Konzentration um ca. 4 Vol.-% wider. Analog zum CO<sub>2</sub>-Gehalt zeigen der 11.05.2022 und der 23.05.2022 die für eine Biogasanlage typischen stabilen Verläufe auch in Bezug auf CO<sub>2</sub>. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration lag am 23.05.2022 im Bereich von 51,9 bis 53,6 Vol.-%. Am 27.04.2022 ist die Schwankungsbreite noch geringer, hier liegt die ermittelte Konzentration zwischen 51,1 und 51,3 Vol.-%.

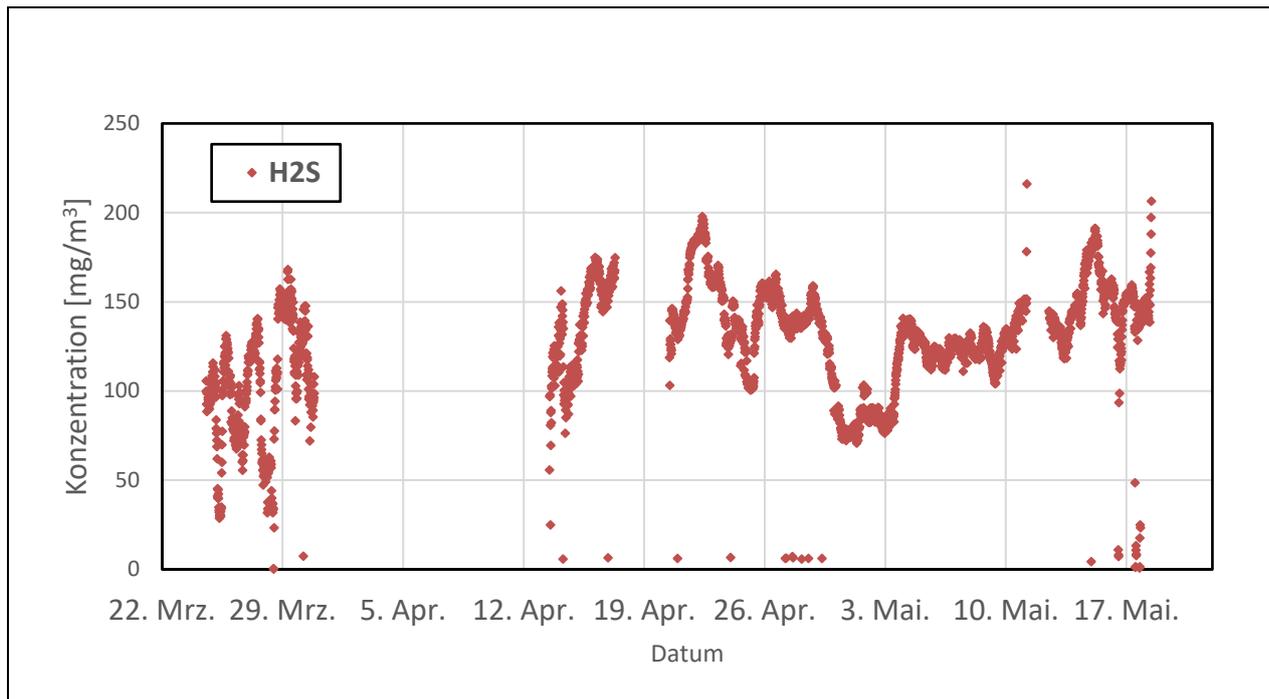


Abbildung 6: Konzentrationsverlauf von H<sub>2</sub>S im vorgetrockneten Rohbiogas (5-minütige Mittelwerte) während der Kampagne März - Mai 2022

Die H<sub>2</sub>S-Konzentration im Rohgas zeigte zu Beginn der Kampagne am 22.03.2022 eine mittlere Konzentration von ca. 100 ppm<sub>v</sub> in einer Schwankungsbreite zwischen 33 und 160 ppm<sub>v</sub>. Ab dem 13.04.2022 bewegte sich die H<sub>2</sub>S-Konzentration durchgängig in einem Bereich von über 100 ppm<sub>v</sub>, fiel jedoch im Zeitraum vom 30.04.2022 bis zum 03.05.2022 auf Werte um die 80 ppm<sub>v</sub> ab. Zum Ende der Kampagne, am 17.05.2022, stieg die H<sub>2</sub>S-Konzentration erneut an. Kurz vor Abschluss der Messkampagne wurden im Rohgas H<sub>2</sub>S-Werte von bis zu 200 ppm<sub>v</sub> gemessen. Eine genaue Erklärung für den beobachteten Verlauf konnte auch nach Rücksprache mit dem Anlagenbetreiber und Überprüfung der Protokolle zur Substratzugabe nicht gefunden werden.

Die Stichprobenmessungen wurden an jeweils ausgewählten Versuchstagen durchgeführt. Hierzu wurden am jeweiligen Messtag mehrere Proben entnommen und im Messlabor analysiert, die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt. An Tagen, an denen keine Messwerte aufgeführt sind, kam es durch das Einsetzen einer kurzen Frostperiode zu ein Auskondensieren von Wasser, welches zu einer Beeinflussung der Analysenergebnisse führte. Daher wurde an diesen Tagen, auch zum Schutz des eingesetzten Equipments, die Messwertaufnahme vorzeitig abgebrochen.

Tabelle 3: Zusammenfassung der durchgeführten Stichprobenmessungen am Standort Gordemitz

Komponente	Einheit	24.03.22	28.03.22	31.03.22	04.04.22	13.04.22	20.04.22
Außentemp.	°C	22	17,5	3	6,5	17,4	9
Luftdruck	mbar	1012	1005	989	998	998	999
O <sub>2</sub>	Mol.-%	0		0,058		0	
N <sub>2</sub>	Mol.-%	0,098		0,125		0,076	

Komponente	Einheit	24.03.22	28.03.22	31.03.22	04.04.22	13.04.22	20.04.22
CO <sub>2</sub>	Mol.-%	49,35		48,36		46,95	
CH <sub>4</sub>	Mol.-%	50,53		51,45		52,95	
H <sub>2</sub> S	Vol.-%	0,023		0,011	0,02	0,023	
H <sub>2</sub> S	mg/m <sup>3</sup>		49,58				65,16
S gesamt	mg/m <sup>3</sup>	231,74		106,89		205,98	
Cl gesamt	mg/m <sup>3</sup>	0,43		0		0,09	
F gesamt	mg/m <sup>3</sup>	0		0		0	
Si gesamt	mg/m <sup>3</sup>	0,012	0,007	0,14	0,009	0,015	0,0082
NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup>	22,9		< 1.325		21,4	

#### 2.1.4 Fazit zur Auslegung der Rohbiogasaufbereitung für die BioHydroGen-Anlage:

Im Vermessungszeitraum wurden keine nicht-schwefelhaltigen Schadkomponenten im Biogas detektiert, so dass die Feinreinigung nur auf die detektierten Schwefelspezies auszulegen war. Die kontinuierliche Bestimmung von H<sub>2</sub>S stimmt mit den GC-Messungen der Einzelprobenentnahme überein und kann damit für die Analyse des Biogases eingesetzt werden. Die von BALANCE für die Auswertung zur Verfügung gestellten Messwerte für Schwefelwasserstoff deckten einen größeren Zeitraum als die Messkampagne ab (Januar bis Juli 2022). Der Vergleich der Messdaten zeigte, dass die Schwefelwasserstoffkonzentration meist unterhalb von 130 ppm<sub>v</sub> liegt, jedoch auch Spitzenwerte von bis 330 ppm<sub>v</sub> auftraten. Um einen sicheren Betrieb einer Entschwefelung zu gewährleisten, wurde für die weitere Auslegung von einer mittleren H<sub>2</sub>S-Belastung von 111 ppm<sub>v</sub> ausgegangen.

Die CH<sub>4</sub>-Konzentration lag im Versuchszeitraum zwischen 52 und 54 Vol.-% (Ausreißer nicht berücksichtigt). Der Mittelwert während der Messkampagne beträgt 53 Vol.-%. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration bewegt sich zwischen 43 und 49 Vol.-%. Der Mittelwert über alle erfassten Messwerte betrug 47 Vol.-%. Die gemessenen CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Konzentrationen verhalten sich gegenläufig, dies lässt auf das Vorhandensein von nur sehr wenigen inerten Bestandteilen schließen. Der Restgasgehalt bewegt sich zwischen 0 und 2 Vol.-% und liegt im Mittel bei < 1 Vol.-%. Die stichprobenartig durchgeführte Bestimmung von Begleitgasen ergab Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelverbindungen als wesentliche Begleitkomponenten.

## 2.2 Vorbereitung des Standortes für die BioHydroGen-Anlage

### 2.2.1 Übersicht und Kurzbeschreibung zur Planung der Medienanbindung

Nach Erhalt der Baugenehmigung konnte die Aufstellungsplanung finalisiert werden und die Planungen für die Medienanschlüsse wurden aufgenommen. Hierzu wurde die Firma PLE im Unterauftrag gebunden. Es erfolgten regelmäßige Abstimmungen zwischen PLE und dem Projekt. Zuerst erfolgte die Erfassung der notwendigen Leitungen und Schnittstellen. In einer Begehung am Standort wurden diese feinabgestimmt sowie die möglichen Leitungsverläufe konkretisiert. Hierbei waren die Zugänglichkeit und Abstände zur bestehenden Biogasanlage sowie der benachbarten

Einspeise- und Verdichteranlage der Fa. ONTRAS zu beachten. Da der Aufstellort der Fackel aus Platzgründen nicht direkt neben der Versuchsanlage zu gewährleisten war und diese gegenüber dem Fahrweg der Biogasanlage positioniert werden musste, waren Möglichkeiten zur Querung des Fahrweges zu berücksichtigen. Hierzu wurden eine Rohrbrücke sowie die Verlegung unter dem Fahrweg untersucht.

Für die Zuleitung des Rohbiogases zur Anlage wurde eine Druckverlustberechnung durchgeführt, um den Mindestdruck an der Übergabestelle zur BioHydroGen-Anlage gewährleisten zu können. Anschließend wurde durch PLE die Erstellung der Ausschreibungsunterlagen für die Medienanbindung der Anlage vorgenommen. Für die Aufstellung der Prozessleittechnik wurde ein Bürocontainer vorgesehen. Für die von der Biogasanlage bereitgestellten Medien Rohbiogas, Strom und Wasser waren Messeinrichtungen für die spätere Abrechnung vorzusehen.

Für die Aufstellung der Fackel wurde das Fundament mitberücksichtigt. Weiterhin wurde entsprechend den Erfordernissen abgestimmt, welche Leitungen durch die Projektpartner vorzusehen sind (z.B. Anbindung Fackel, da diese im Rahmen der Prozesssteuerung eng mit der Anlage selbst verbunden ist) und welche über die Planung von PLE zu berücksichtigen sind.

Das Abwasser der Anlage wurde als unbedenklich eingestuft. Es war eine Einleitung in die vorhandene Grube der Biogasanlage vorgesehen.

Da die Aufstellfläche für die Anlage asphaltiert war, wurde die Aufstellung ohne Fundamente unter Nutzung von Stahlplatten unter den Containern und Skids vorgesehen.

### **2.2.2 Genehmigungsverfahren**

In AP 1.3 wurde durch VNG auf Basis der Grundlage des AP 1.1 das Genehmigungskonzept entwickelt. Aufgrund des Charakters der Anlage als Forschungsanlage mit einer Betriebszeit von unter einem Jahr war keine Genehmigung nach BImSchG erforderlich, sondern eine Baugenehmigung ausreichend. In einem Termin bei der Landesdirektion Sachsen wurde bestätigt, dass nur ein Bauantrag notwendig ist. Vorab wurde das Projekt bei der Gemeinde Jesewitz (Zugehörigkeit von Gordemitz) im Gemeinderat vorgestellt. Weiterhin erfolgte ein Termin beim Landratsamt Nordsachsen, Sachgebiet Bauordnung in Eilenburg bei dem die Genehmigungsfähigkeit des Projektes erörtert wurde.

Anschließend wurden die Unterlagen für den Bauantrag erstellt (Unterauftrag an Genehmigungsdienstleister PLE) und eingereicht. Die Einreichung der Genehmigungsunterlagen erfolgte planmäßig im Juni 2022. Nach Rückmeldung der Baubehörde ergab sich eine Einschränkung im B-Plan der Aufstellfläche. Um die Anlagenaufstellung wie geplant gewährleisten zu können, war somit ein Antrag auf Befreiung vom B-Plan einzureichen. Im August wurde durch die Baubehörde die Baugenehmigung erteilt und das AP 1 somit abgeschlossen.

Zur Vorbereitung der Aufstellung der Anlage wurde frühzeitig der TÜV als Prüforganisation involviert. Es erfolgten Vorgespräche zur Abschätzung des Zeitpunktes und Umfangs der Einbindung des TÜV als ZÜS vor Inbetriebnahme der Anlage. Relevant für eine Beurteilung war hierbei insbesondere die Organisation des geplanten Versuchsbetriebs der Anlage (Anwesenheit Personal vor Ort), die Angabe von Durchflussmengen und Druckstufen in den Apparaten/Leitungen sowie das Ex-Schutz-Dokument zur Bewertung des Systems am neuen Aufstellungsort in Gordemitz. Hierzu war es geplant auf die Dokumente der HydroGIn-Anlage, die bereits für den Standort in Freiberg einer Prüfung durch den TÜV unterzogen worden waren, zurückzugreifen. Für Bauteile, die nicht durch die Umstellung der Anlage auf Biogas bzw. durch den Wechsel des Aufstellortes angepasst werden müssen, wurde eine Funktionsprüfung bei Neuaufstellung als



Sicherheitseinrichtungen ausgelegt und in ein gesamtheitliches Konzept überführt. In der folgenden Liste sind die Betriebsvarianten definiert. In diesem Konzept ist vorgesehen:

1. Synthesegas (ungereinigtes Produktgas) direkt in die Fackel zu leiten, wenn die PSA außer Betrieb ist.
2. Wasserstoff, der nicht die geforderte Qualität erreicht, in die Fackel zu leiten
3. Wasserstoff, der der gewünschten Qualität entspricht, in einen Pufferbehälter zu leiten, um diesen dann zur Prozesswärmeerzeugung für die BGA zu nutzen

Zusätzlich wurde ein Steuerkonzept für den Kombibrenner entworfen, welches den je nach Betriebssituation erzeugten Wasserstoff entsprechend dem in der Kesselanlage der BGA vorherrschenden Bedarf nutzbar machen sollte. Dazu liefert die BioHydroGen-Anlage ein Signal  $S_x$  welches die Wasserstoffproduktion in 4 Stufen repräsentiert. In Abhängigkeit vom Lastwertes des Kessels ( $200 - 1000 \cong 20 - 100 \%$ ) und der verfügbaren Wasserstoffmenge  $S_x$  wird jeweils ein Kurvensatz  $KS_x$  ausgewählt, der die erforderlichen Brennerparameter, wie Biogasmenge und Luftfaktor berücksichtigt. Auf diese Weise wird ein sicherer Brennerbetrieb im gesamten Leistungsbereich bei variablem Wasserstoffanteil erreicht. Das Kennfeld ist in der Abbildung 8 dargestellt. Geringe Mengen überschüssigen Wasserstoffs werden über einen Vordruckregler (VP\_1, Abbildung 7) an die Fackel abgegeben. In der Abbildung ist ein beispielhafter Arbeitspunkt von Kesselleistung und Wasserstoffbereitstellung eingezeichnet.

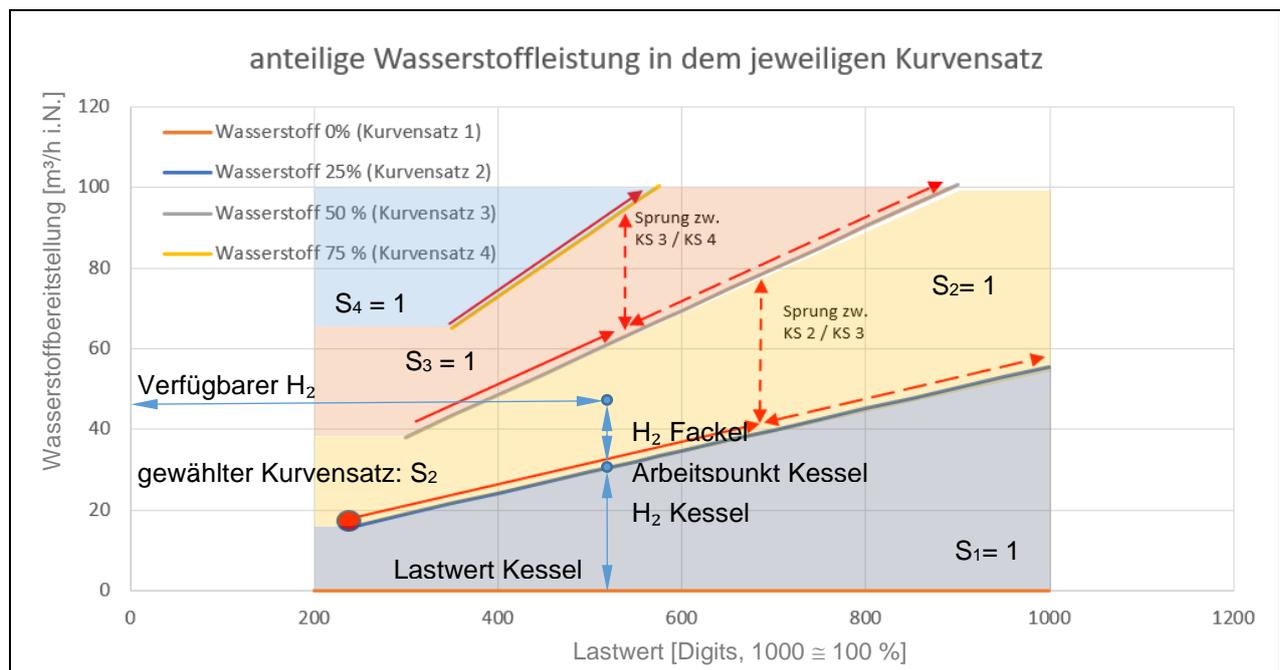


Abbildung 8: Kurvensatz-Auswahlschema zur Ermittlung der jeweiligen Brennerparameter

Neben der Brenngaszufuhr wurden weitere Sicherheitseinrichtungen implementiert. Beispielsweise wurde eine Inertisierung der Wasserstoffanlagen mit Stickstoff, nach Abschaltung des Wasserstoffbetriebes des Brenners, vorgesehen.



### 3 Voruntersuchungen zur Auslegung und Ermittlung von Prozessparametern auf der Basis eines Prozessmodells

#### 3.1 Prozessbeschreibung der BioHydroGen-Anlage

Für die Voruntersuchungen zur Auslegung der Komponenten der BioHydroGen-Anlage wurde ein Prozessmodell aufgebaut. Der dazu verwendete Prozessablauf und die modellierten Baugruppen sollen im Folgenden näher beschrieben werden. Das System basiert für den Erdgasbetrieb auf der Dampfreformierung, für den Biogasbetrieb wird das enthaltene  $\text{CO}_2$  ebenfalls für die Reformierung genutzt. Daraus ergibt sich ein hybrides Verfahren aus Dampf- und Trockenreformierung. In Abbildung 10 sind die Stoffströme und Baugruppen der BioHydroGen-Anlage anhand eines vereinfachten Anlagenschemas dargestellt.

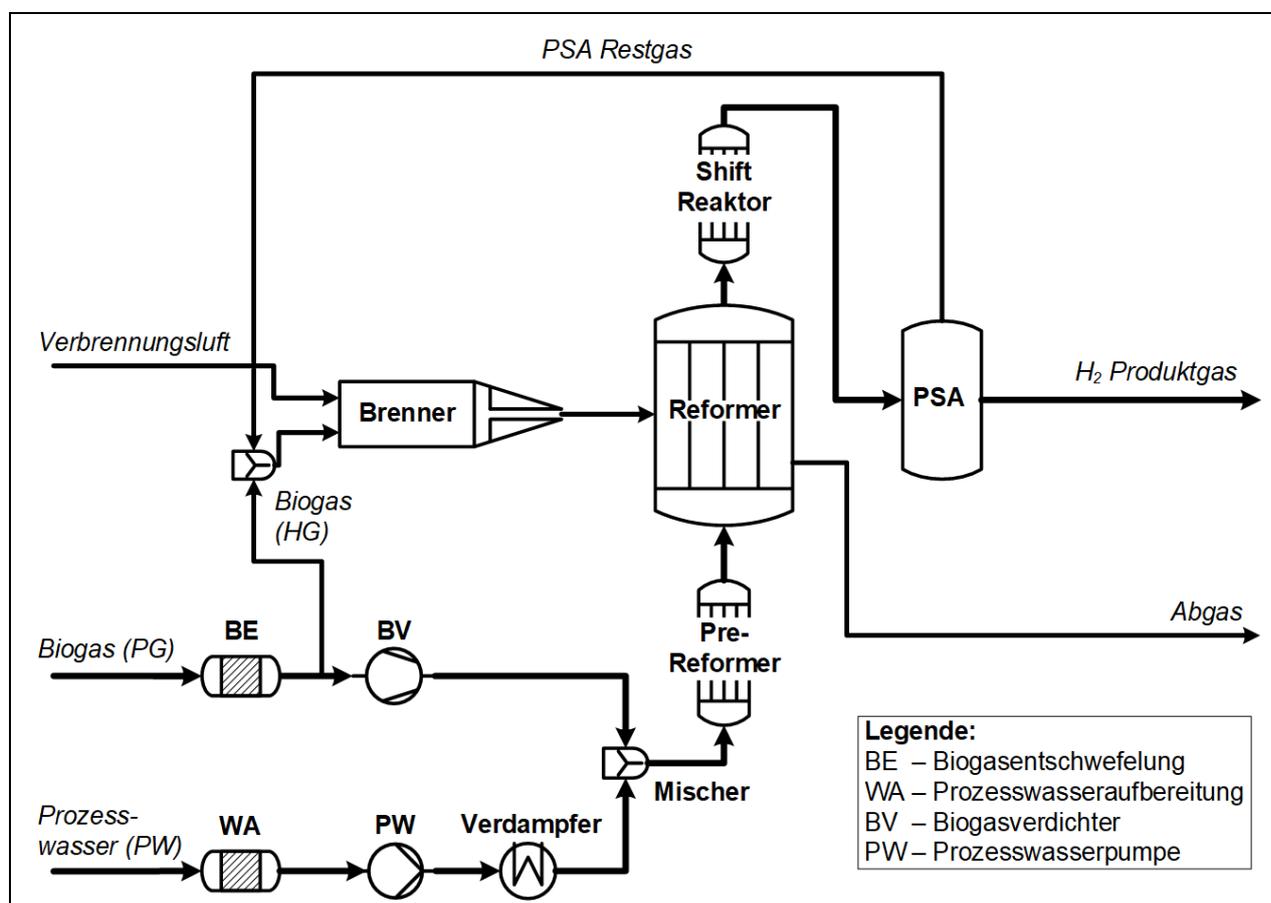


Abbildung 10: Schematische Darstellung des integrierten Biogas-Reformersystems mit interner Wärmebereitstellung

Zunächst wird Rohbiogas mit geringem Vordruck direkt nach der Vortrocknung mittels Biogawäscher an der BGA entnommen (nicht dargestellt) und außerhalb der Anlage mittels eines Adsorbers (BE) auf Basis von Eisenmassen und Aktivkohle (vgl. Abschnitt 4) von störenden Gasbegleitstoffen gereinigt. Dies ist notwendig, da insbesondere Schwefelbestandteile als Katalysatorgift wirken können. Das entschwefelte Rohbiogas wird einem Kompressor (BV) zugeführt, der den Gasstrom auf den Betriebsdruck der Anlage verdichtet und der Anlage als „Biogas“ zugeführt. Das Biogas wird einerseits als Prozessgas (PG) zur Reformierung eingesetzt

aber auch als Heizgas (HG) zur Beheizung des Reformers. Das Heizgas wird nach der Entschwefelung und vor dem Verdichter entnommen und dem Reformerbrenner zugeführt.

Das verdichtete Prozess-Biogas [PG] wird einem Mischer zugeführt und mit Prozessdampf vermischt. Zur Bereitstellung des Prozessdampfes wird Prozesswasser aus einer Trinkwasserversorgung entnommen und in einer Wasseraufbereitung (WA) deionisiert. Dies ist notwendig, da enthaltene Kationen wie Calcium, Kalium und Carbonat zu schädigenden Ablagerungen an Wärmeübertragern und Katalysatoren führen und Anionen wie Chlor und Fluor als Katalysatorgifte wirken können. Das aufbereitete Prozesswasser [PW] wird mithilfe von Prozesswasserpumpen auf den Betriebsdruck gebracht. Das Prozesswasser wird in mehreren Stufen vorgewärmt, verdampft und überhitzt, wobei dazu die Restwärme des Produktgasstromes (Reformat) und des Abgases genutzt wird. Der überhitzte Dampf wird schließlich einem statischen Mischer zugeführt und mit dem Prozess-Biogas vermischt.

Das Biogas/Dampf-Gemisch wird dem Prereformer zugeführt, der eine unbeheizte Festbetschüttung aus Aluminiumoxid mit Nickel als katalytisch aktive Komponente enthält. Etwa 10 % bis 20 % des Eduktgemisches reagieren gemäß der Reaktionsgleichung der Dampfreformierung.



Die Reaktion verläuft endotherm, wodurch sich der Gasstrom abkühlt. Das teilumgesetzte Gemisch wird über den Konditionierer erneut erhitzt, wobei die Restwärme des Produktgasstromes genutzt wird. Im Reformer erfolgt der Hauptumsatz des Gasgemisches an einem Katalysator, der als Festbetschüttung aus Aluminiumoxid mit Nickel als katalytisch aktive Komponente ausgeführt ist. Das Ergebnis ist ein H<sub>2</sub>- und CO-reiches Synthesegas gemäß den Reaktionsgleichungen der Dampfreformierung und der parallel ablaufenden Wasser-Gas-Shift-Reaktion:



Die Gesamtreaktion ist stark endotherm geprägt. Die notwendige Wärme wird über den Biogasbrenner aus dem Restgas der PSA und dem Heizgas bereitgestellt. Das Synthesegas (Reformat) wird anschließend über den Konditionierer und den Dampfüberhitzer gekühlt und dem Wasser-Gas-Shift-Reaktor zugeführt. Dieser Reaktor enthält eine eisenbasierte Festbetschüttung mit Kupfer und Chrom als katalytisch aktive Komponenten. Ein Teil des im Reformat enthaltenen Kohlenmonoxids wird mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt (Gleichung 4), wobei diese exotherme Reaktion ihre Energie an die Brennluft [BL] des Systembrenners abgibt.

Das Reformat wird durch den Vorwärmer gekühlt und dem Reformatkühler zugeführt, der es über einen externen, Wasser/Glykol-Gemisch geführten, Kühlkreislauf auf die erforderliche Temperatur für die PSA (engl.: pressure-swing-adsorption) bringt. Anfallendes Kondensat [Abwasser] wird über eine Kondensatfalle abgeführt.

Das gekühlte Synthesegas wird an die PSA übergeben, wobei 70 bis 80 % des Wasserstoffes mittels Aktivkohle-Zeolith-Konfiguration abgetrennt werden. Der Produktwasserstoff wird einer Nutzung zugeführt. Überschüssiger oder nicht qualitätskonformer Wasserstoff wird in einer

externen Fackel mittels biogasbetriebenen Stützgasbrennern verbrannt. Das in der PSA anfallende Restgas wird in einem Restgasbehälter gespeichert und dem Systembrenner zugeführt.

Zur Deckung des Wärmebedarfs der Dampfreformierung wird ebenfalls Rohbiogas [HG] aus derselben Leitung entnommen wie das Prozessgas. Brennluft wird dem System über ein Gebläse zugeführt. Im Brenner werden Biogas und Restgas verbrannt. Die am Brenner austretenden Abgase werden dem Reformer zugeführt, so wird der Energiebedarf der endothermen Reformierung gedeckt. Das Abgas wird im Anschluss dem Verdampfer zugeführt, in dem die Abgaswärme zur Verdampfung des Prozesswassers genutzt wird. Abschließend wird das Abgas nach außen abgeführt.

### 3.2 Entwicklung des Prozessmodells „BioHydroGen“ und Sensitivitätsanalyse von Prozessparametern

Für die Auslegung der Anlage und die Bestimmung der optimalen Prozessparameter wurde ein Prozessmodell entwickelt, das in Abbildung 11 dargestellt ist. Mithilfe der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus© wurde der Bi-Reformierungs-Prozess mit dem zuvor beschriebenen kompakten Reformer modelliert. Dies ermöglichte die Analyse des gesamten Systems unter verschiedenen Eduktgas-Zusammensetzungen hinsichtlich der möglichen Betriebsgrenzen. Damit wurden Simulationen und Sensitivitätsanalysen durchgeführt, um die Nutzung des Rohbiogases zu optimieren und eine maximale Wasserstoffproduktion zu erreichen. Das übergeordnete Ziel war, einen Prozesszustand zu finden, der bei möglichst geringen Kosten eine hohe Wasserstoffausbeute und eine effiziente Nutzung des Rohstoffes Biogas gewährleistet.

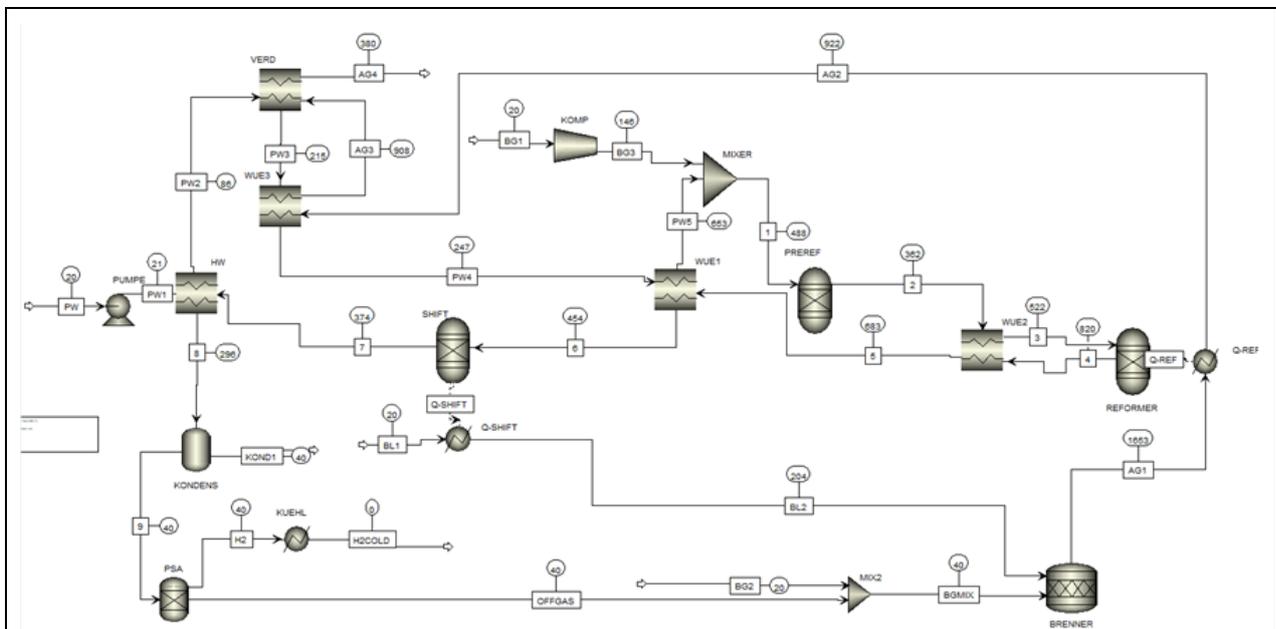


Abbildung 11: Prozessmodell in AspenPlus zur Reformierung von Biogas

Als Validierungsbasis diente ein Dampfreformierungsprozess aus dem Vorprojekt „HydroGIn“, das zur Produktion von 100 m<sup>3</sup>/h Wasserstoff aus Erdgas ausgelegt war. Im Modell wurden die Prozessstufen Prereformer, Reformer und Shift-Stufe als Gibbs-Reaktoren abgebildet. Diese Wahl berücksichtigt das thermodynamische Gleichgewicht in Abhängigkeit von den Prozessparametern und ermöglicht die Ermittlung der Gas-Zusammensetzungen des Produktgemischs am jeweiligen Betriebspunkt.

Das Referenzmodell wurde als 0-dimensionales Energie- und Stoffstrommodell erstellt. Für alle Varianten wurde jeweils ein Betriebsfall berechnet, um die Prozesswirkungsgrade und somit die Varianten energetisch miteinander vergleichen zu können. Insgesamt konnten verschiedene Verschaltungsvarianten untersucht und im Rahmen von Parameter- und Sensitivitätsanalysen verglichen werden. Dabei wurde insbesondere der Wirkungsgrad des Gesamtsystems und der technische Aufwand als Bewertungskriterien berücksichtigt.

Insbesondere wurden in diesem Abschnitt die Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt, sowie deren Auswirkungen auf den Prozess betrachtet. Im weiteren Verlauf wurden Sensitivitätsanalysen durchgeführt, um unter Variation der Prozessparameter S/C-Verhältnis, Reformertemperatur, sowie Wassergas-Shift-Temperatur die maximal möglichen Wirkungsgrade und optimale Betriebsparameter aufzuzeigen. Mit dem Modell sind die entsprechenden Abhängigkeiten des Prozesswirkungsgrades von den Prozessparametern ermittelt worden.

### 3.2.1 Kriterien zur Auswertung der Simulationen

Um die gewonnen Ergebnisse des gesamten Prozesses vergleichen und bewerten zu können, wurde der Kaltgaswirkungsgrad eingeführt. Der Kaltgaswirkungsgrad beschreibt das Verhältnis des Brennwertes ( $H_s$ ) des kalten Produktgases ( $H_2$ ) zum Brennwert des zugeführten Eduktgases (im vorliegenden Fall Biogas) [5]. Dabei wird auch das Heizgas für den Reformier berücksichtigt:

$$\eta_{H_2, kalt} [\%] = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{s,H_2}}{(\dot{m}_{CH_4, Prozessgas} + \dot{m}_{CH_4, Heizgas}) \cdot H_{s, CH_4}} \cdot 100 \quad (6)$$

Der Umsatz der jeweiligen Einzelkomponenten lässt sich mit der folgenden Formel (7) berechnen:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i, ein} - \dot{n}_{i, aus}}{\dot{n}_{i, ein}} = 1 - \frac{\dot{n}_{i, aus}}{\dot{n}_{i, ein}} \quad (7)$$

Zur Bewertung der Betriebspunkte im Aspen Plus© Modell wurden die Ziel-Parameter Druck, Reaktortemperatur (Hauptreformier) und S/C-Verhältnis variiert. Dies erfolgte bei einer zuvor fest eingestellten Biogaszusammensetzung von 53 Vol.-%  $CH_4$  und 47 Vol.-%  $CO_2$ , welche der Zusammensetzung am geplanten Aufstellungsort der Biogasanlage entspricht.

### 3.2.2 Ergebnisse der Simulationen

In dieser Untersuchung wurden Sensitivitätsanalysen zur Bewertung des vollwertigen BioHydroGen-Modells unter Nutzung von Biogas durchgeführt. Als vergleichende Basis dieser Simulation diente der Standardprozess (s. Abschnitt 3.1) zur Produktion von 100 m<sup>3</sup>/h i.N. Wasserstoff bei einem Druck von 20 bar, einer Temperatur von 820 °C und einem Dampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis (S/C) von 2,7. Durch die Verwendung von Biogas als Rohstoff ist der Durchfluss bei gleichem S/C-Verhältnis größer als bei Erdgas. Da das S/C-Verhältnis das Verhältnis von Wasserdampf zu Methan beschreibt, wird der  $CO_2$ -Gehalt im Biogas nicht berücksichtigt. Dies führt dazu, dass der Einfluss der Wärmeübertragung auf den Biogasstrom geringer ist.

Allgemein lässt sich die Wasserstoffausbeute mit zunehmendem Wasserdampfanteil im Eduktgas erhöhen, da Wasserdampf ebenfalls an der Wasserstoffbildung beteiligt ist. Typische S/C-Werte liegen je nach Anwendungsfall im Bereich von 2 bis 5 [6]. Auch der Druck ist eine wichtige Kenngröße des Prozesses. Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt sich das chemische

Gleichgewicht der Reformierung mit steigendem Druck auf die Seite der Edukte und mit erhöhter Temperatur auf die Seite der Produkte. Ein geringer Druck ist daher für den Prozess förderlich und erhöht die  $H_2$ -Ausbeute. Betriebsbedingt ist jedoch ein ausreichend hoher Druck zum Betreiben der nachgeschalteten Gasfeinreinigung erforderlich. Ziel der Analysen ist es daher, den optimalen Betriebspunkt zu finden, der stets einen Kompromiss zwischen Wirtschaftlichkeit und Ausbeute darstellt.

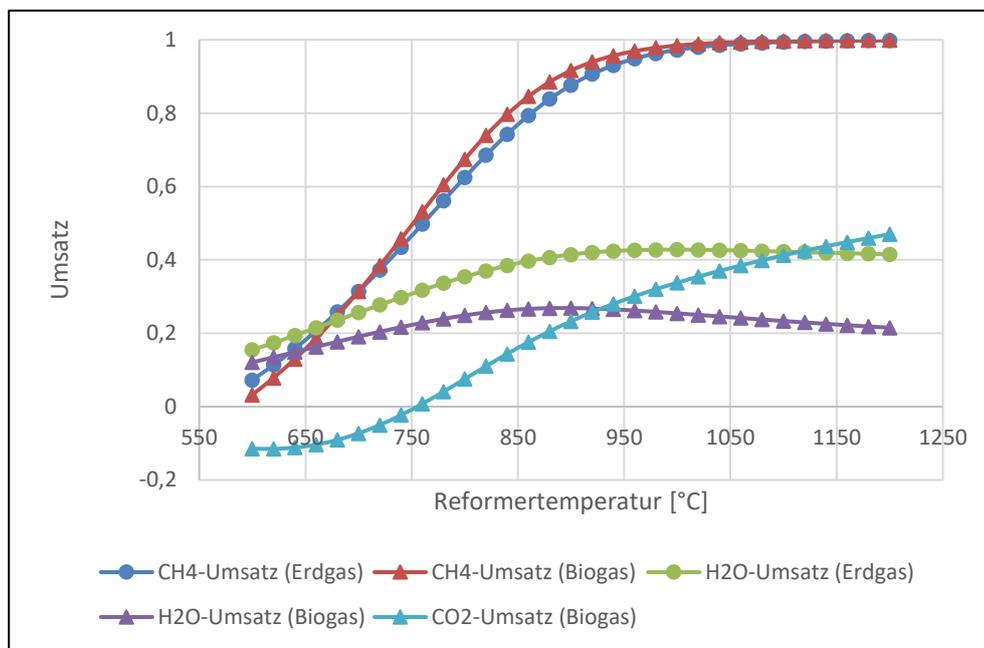


Abbildung 12: Umsatzverläufe im Hauptreformer bei  $S/C = 2,7$  und  $p_{Ges} = 20$  bar

Die Abbildung 12 zeigt, dass der  $CH_4$ -Umsatz mit steigender Temperatur aufgrund der endothermen Natur der Reaktion zunimmt. Bei  $820$  °C beträgt der Methanumsatz bereits  $69\%$  bei Erdgas und  $74\%$  bei Biogas. Der maximale  $CH_4$ -Umsatz wird bei  $1120$  °C für Erdgas und  $1080$  °C für Biogas erreicht. Trotz der Dominanz der Dampfreformierungsreaktion zeigt die Verwendung von Biogas eine höhere  $CH_4$ -Umsatzrate, da  $CH_4$  sowohl mit  $H_2O$  als auch mit  $CO_2$  reagiert, was als hybride Reformierung bezeichnet wird. Dies stimmt mit Untersuchungen überein [7] die zeigen, dass  $CO_2$  als Oxidationsmittel bei der Verbrennung fungiert und somit den  $CH_4$ -Umsatz bei höherem  $CO_2$ -Gehalt im Biogas erhöht. Ein netto positiver  $CO_2$ -Umsatz aber erst ab  $750$  °C erreicht, was mit weiteren Studien [8, 9] übereinstimmt, die dies ab  $800$  °C feststellen. Unterhalb von  $750$  °C ist der  $CO_2$ -Umsatz negativ, da bei niedrigeren Temperaturen die Wassergas-Shift-Reaktion wirkt und das bei der Reformierungsreaktion erzeugte  $CO$  in  $CO_2$  umsetzt.

Im nächsten Analyseschritt wurde ein Vergleich anhand des Prozesswirkungsgrades des gesamten Systems durchgeführt. Wie Abbildung 13 verdeutlicht, führt eine Variation des  $S/C$ -Verhältnis von 1 bis 3 zu einer deutlichen Zunahme des Wirkungsgrades, wird das  $S/C$ -Verhältnis von 3,5 und höher überschritten nimmt der Kaltgaswirkungsgrad jedoch wieder ab. Dieser Trend wird durch die Zugabe von Wasserdampf verursacht, welcher im ersten Schritt zu einer Erhöhung des Methanumsatzes führt. Auf der anderen Seite erhöht sich der Wärmebedarf und damit der Brennstoffbedarf, so dass ab einem  $S/C$ -Verhältnis von  $> 3$  der Kaltgaswirkungsgrad wieder abnimmt. Wie aus der Untersuchung von Jang et al. 2016 [7] bekannt ist, ist bei der Dampfreformierung Wasser der limitierende Reaktant, so dass eine unzureichende Menge an Wasser zu einem geringeren  $CH_4$ -Umsatz führt [7].

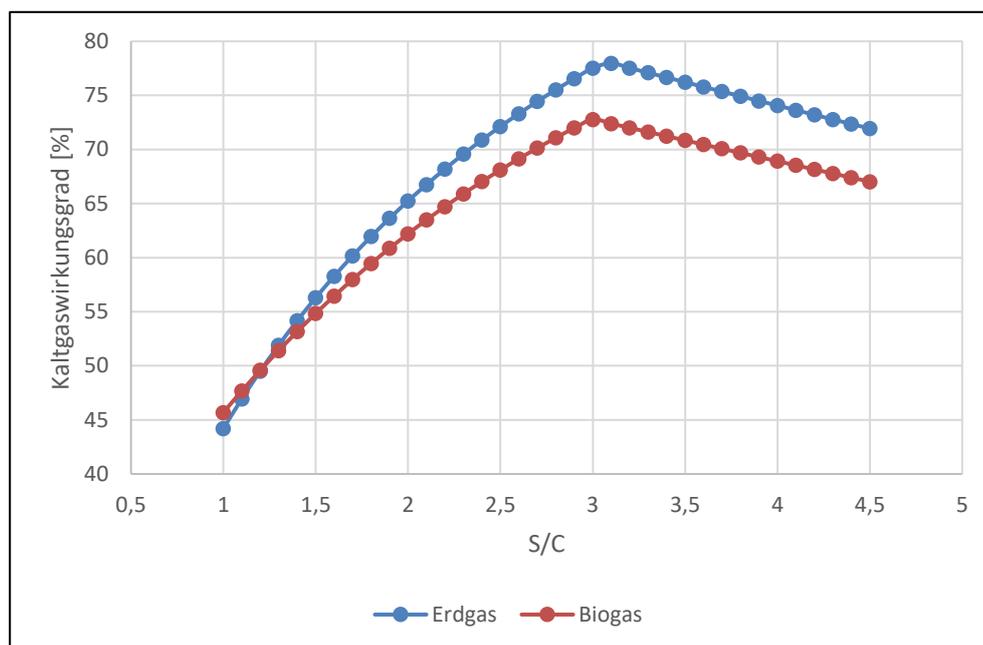


Abbildung 13: Kaltgaswirkungsgrad auf der Basis von 100 m<sup>3</sup>/h i.N. Wasserstoff bei Referenzbedingungen  $\vartheta_{\text{Ref}} = 820 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Ref}} = 20 \text{ bar}$

Abbildung 13 zeigt ebenfalls, dass die Biogas-Reformierung einen geringeren Kaltgaswirkungsgrad im Vergleich zu einer Reformierung mit reinem Erdgas aufweist. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Biogas führt, obwohl er bei der Biogas-Reformierung als zweiter Reaktionspartner neben dem Wasserdampf zur Verfügung steht, eher zu geringeren volumenbezogenen Umsätzen, da sich der gesamte Durchfluss in der Anlage erhöht und damit ein höherer Wärmebedarf zur Aufheizung benötigt wird. Der Einfluss des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Biogas auf den unveränderten Prozess ist somit ohne ein Anpassen der Anlagenkomponenten eher hinderlich.

### 3.2.3 Variation der Betriebsbedingungen [S/C und Prozessdruck]

In dieser Untersuchung wurde der Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Produktionsraten von H<sub>2</sub> analysiert. Die relevanten Betriebsbedingungen sind der Prozessdruck, die Reformertemperatur sowie das S/C-Verhältnis. Es zeigt sich, dass eine Druckreduzierung den Umsatz von CH<sub>4</sub> signifikant erhöhen kann. Daher wurden die Betriebspunkte bei Drücken von 5, 10, 15 und 20 bar simuliert, wobei Temperaturänderungen sowie ein veränderliches S/C-Verhältnis berücksichtigt wurden.

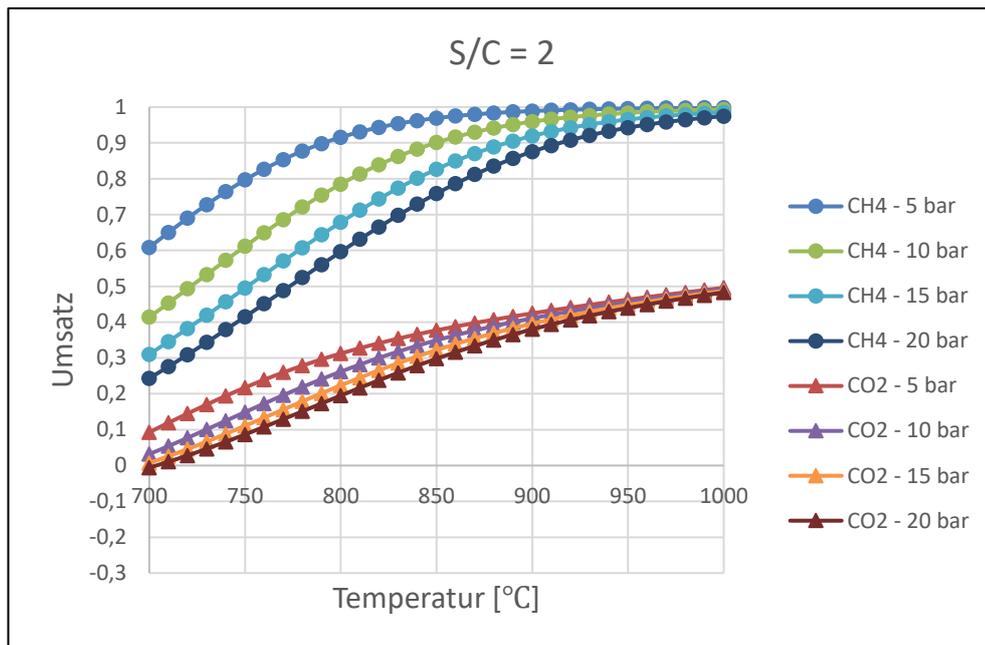


Abbildung 14: CH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-Umsatz bei Variation von Reformertemperatur und -druck bei einem S/C-Verhältnis von 2

Wie die obenstehende Abbildung 14 zeigt, hat die Druckabsenkung in Kombination mit einer Temperaturerhöhung einen positiven Einfluss auf den Umsatz von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>. Dies liegt daran, dass die bei der Dampf- und Trockenreformierung auftretenden Reaktionen eine Stoffmengen-zunahme zeigen. Hohe Temperaturen und niedrige Drücke sind daher für den Umsatz von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> vorteilhaft.

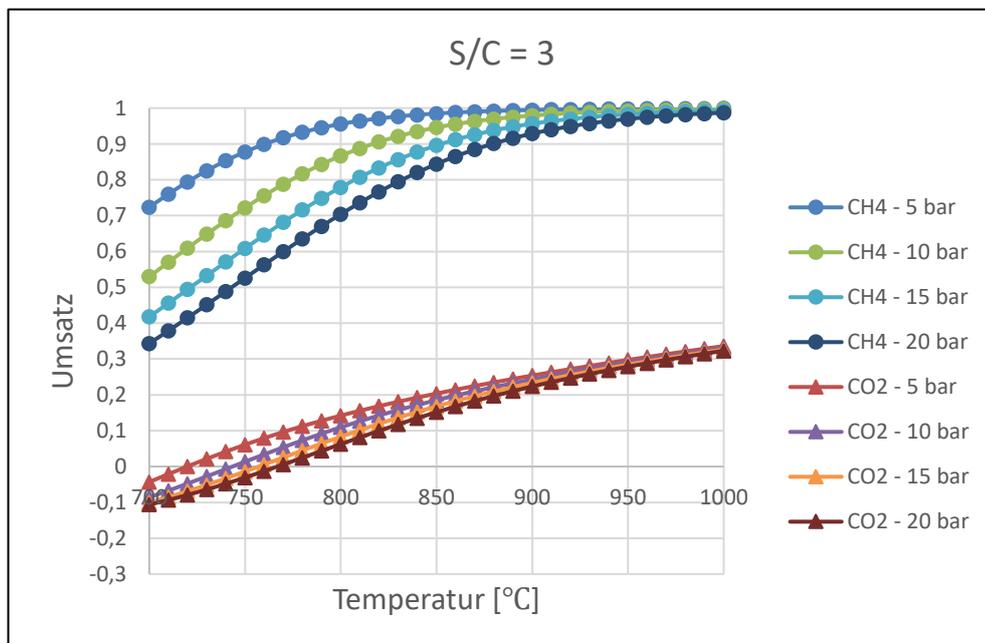


Abbildung 15: CH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-Umsatz bei Variation der Betriebsbedingungen im Fall von einem S/C-Verhältnis von 3

Darüber hinaus gilt: Je höher das S/C-Verhältnis, desto höhere CH<sub>4</sub>-Umsätze können erreicht werden, jedoch nimmt der CO<sub>2</sub>-Umsatz hierbei ab. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen

der Untersuchung von Minh DP et al. (2018) [10] überein. Sie zeigen, dass der  $\text{CO}_2$ -Umsatz mit steigender Wassermenge abnimmt. Dies liegt zum einem daran, dass ein höheres S/C-Verhältnis zu mehr Wassereintrag führt, wodurch die Wechselwirkung der Wassermoleküle mit dem Methan verstärkt und gleichzeitig der Kontakt von  $\text{CH}_4$  mit  $\text{CO}_2$  verringert wird. Zum anderen hat die Trockenreformierung eine deutlich höhere Reaktionsenthalpie als die Dampfreformierung. Damit läuft die Reaktion mit Wasserdampf bevorzugt ab. Beim festgelegten Standardprozess konnten folgende  $\text{CO}_2$ -Umsätze bestimmt werden:

Tabelle 4:  $\text{CO}_2$  Umsätze in Abhängigkeit des Reformerdruckes

$p_{\text{REF}}$	$U_{\text{CO}_2}$
5 bar	20,2 %
10 bar	17,6 %
15 bar	15,8 %
20 bar	13,8 %

Der Einfluss von Temperatur und Druck auf den  $\text{CH}_4$ -Umsatz lässt sich klarer durch die 3D-Darstellung des  $\text{CH}_4$ -Umsatzes in Abbildung 16 erkennen.

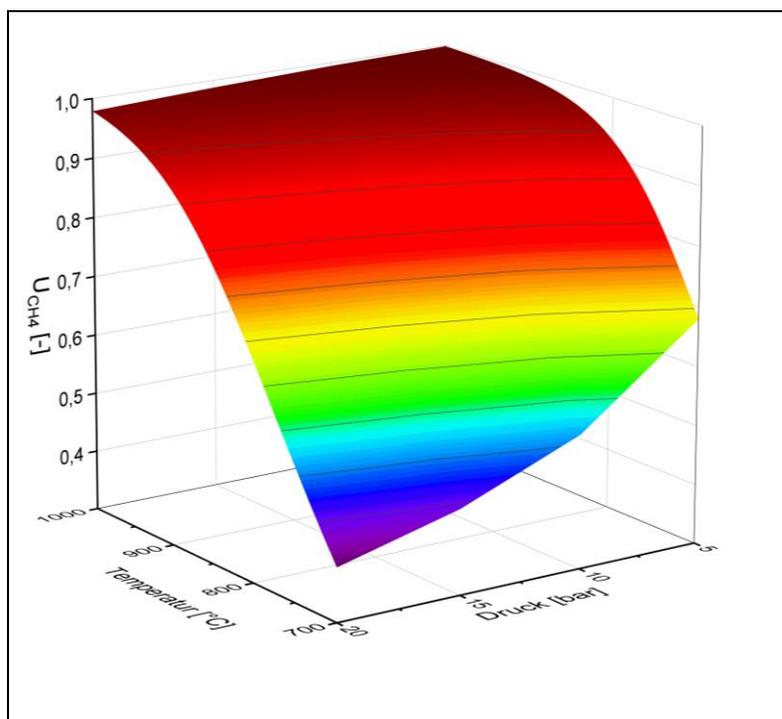


Abbildung 16: Darstellung des  $\text{CH}_4$ -Umsatzes mit Variation von Druck und Temperatur bei S/C = 2

Abbildung 17 und Abbildung 18 zeigen, wie Druck, Reaktortemperatur und S/C-Verhältnis den Anlagenwirkungsgrad beeinflussen. Es ist das gleiche Verhalten wie im Vergleich zwischen dem Einsatz von Erdgas und Biogas zu erkennen: Der Wirkungsgrad ist umso geringer, je höher der Druck ist. Neben Reaktortemperatur, Druck und S/C-Verhältnis beeinflusst auch das gesamte

eingehende  $\text{CH}_4$ -Gehalt den Wirkungsgrad der Anlage, da  $\text{CH}_4$  auch als Brennstoff zur Beheizung der Anlage benötigt wird.

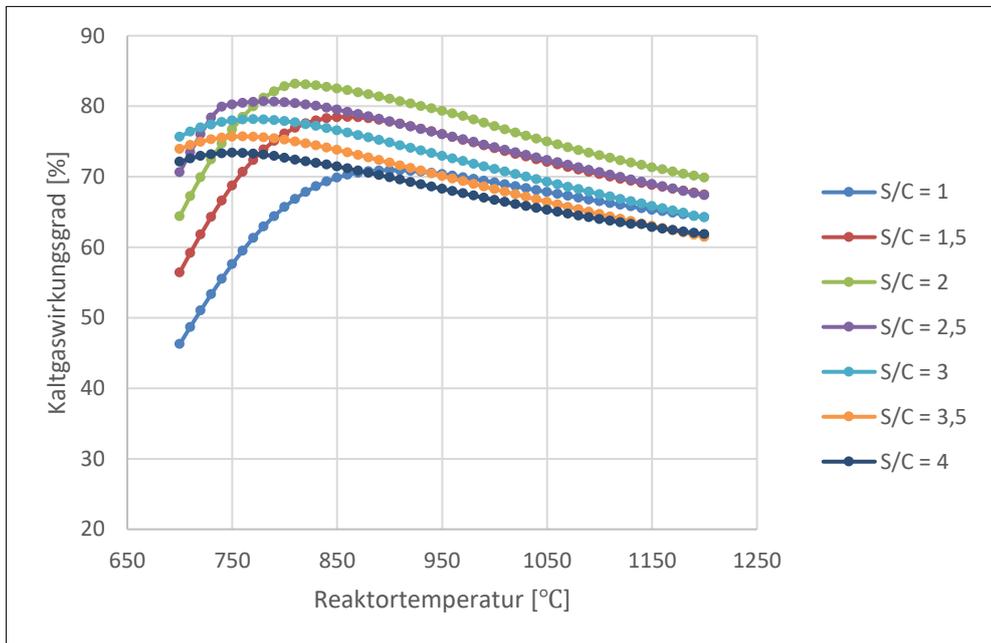


Abbildung 17: Kaltgaswirkungsgrad bei  $p_{\text{Ref}} = 5$  bar

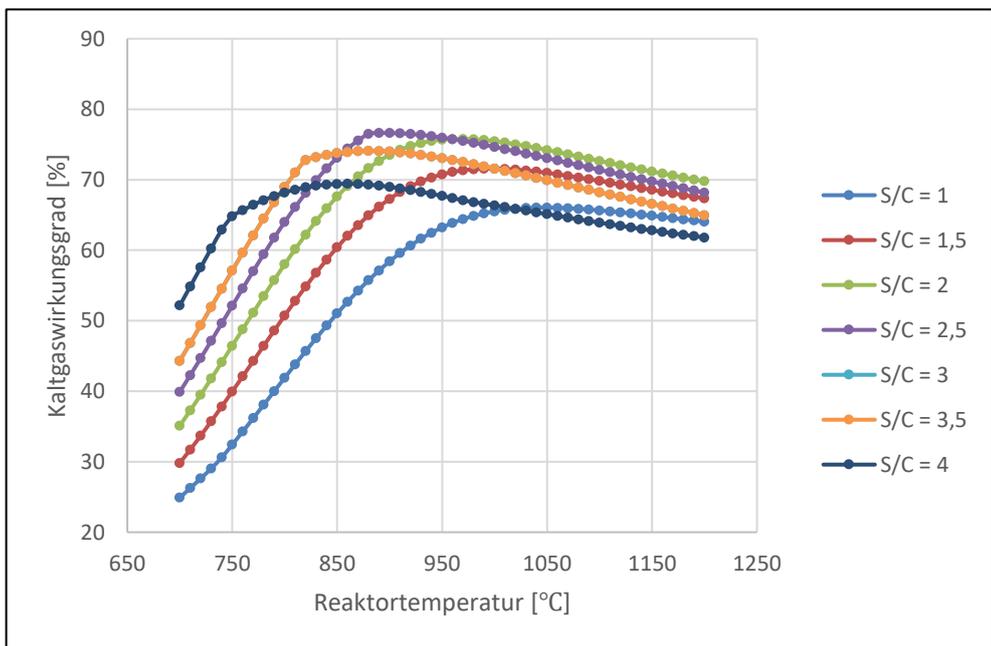


Abbildung 18: Kaltgaswirkungsgrad bei  $p_{\text{Ref}} = 20$  bar

Die Erhöhung von Temperatur und S/C-Verhältnis ist zwar vorteilhaft für Umsatz und Kaltgaswirkungsgrad, führt aber zu einem erhöhten Wärmebedarf des Systems und damit zu einem Mehrverbrauch an Biogas im Brenner.

Zu Verdeutlichung sind in Abbildung 19 die Kaltgaswirkungsgrade in einer 3D-Grafik dargestellt. Insbesondere zeigt sich der Einfluss von Brennstoffzufuhr auf den Wirkungsgrad. Hieraus ergibt sich jeweils ein anderes Optimum der Betriebsbedingungen bei einem gewählten Prozessdruck.

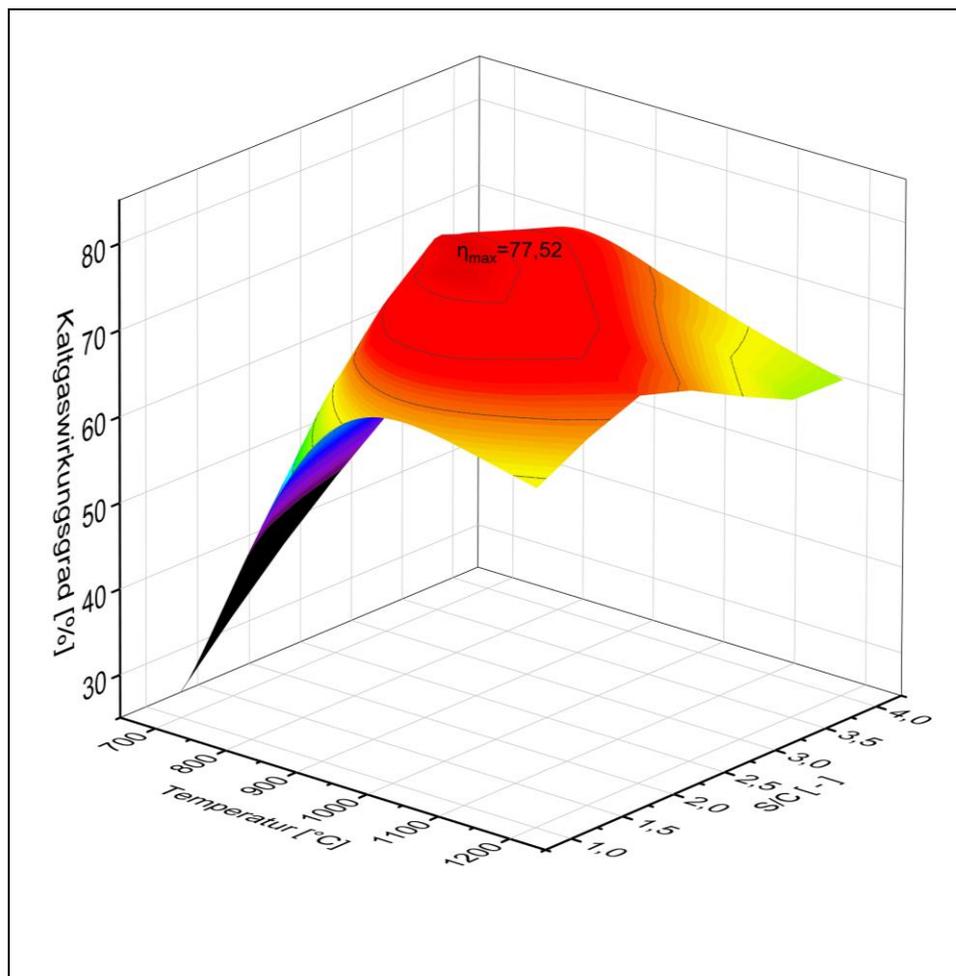


Abbildung 19: Kaltgaswirkungsgrad mit Variation von Temperaturen und S/C bei  $p_{\text{Ref}} = 15$  bar. (Optimum:  $\eta = 77,52$  %; bei  $\vartheta_{\text{Ref}} = 870$  °C; S/C = 2,5

In Abbildung 19 ist für die Variation der Temperaturen und S/C-verhältnisse der Kaltgaswirkungsgrad bei einem Prozessdruck von 15 bar dargestellt. Ein Optimum von  $\eta = 77,52$  %; wird bei  $\vartheta_{\text{Ref}} = 870$  °C; S/C = 2,5 erreicht. In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die zuvor festgelegten Druckstufen die optimalen Betriebsbedingungen untersucht, das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zu sehen:

Tabelle 5: Reaktortemperatur und S/C-Verhältnis bei optimalen Kaltgaswirkungsgraden nach Druckstufe

$p_{\text{Ref}}$	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar
$\eta_{\text{H}_2\text{cold}}$ (opt.)	83,21 %	79,74 %	77,52 %	76,62 %
$\vartheta_{\text{Ref}}$	810 °C	900 °C	870 °C	900 °C
S/C	2,0	2,0	2,5	2,5

Unter Berücksichtigung der Temperaturbeständigkeit des Reformermaterials sind die empfohlenen Betriebsbedingungen in der folgenden Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Empfohlene Betriebsbedingungen bei eingestelltem Reformierdruck von 15 bar(g)

$\vartheta_{\text{Ref}}$ [°C]	S/C	$\eta$ [%]
780	3	70,99
790	3	73,10
800	2,5	70,29
800	3	73,81
810	2,5	72,18
810	3	74,21
820	2,5	73,89
820	3	74,52
830	2,5	75,40
840	2,5	76,69
850	2,5	77,39

Somit können Kaltgaswirkungsgrade von über 75 % erzielt werden bei gleichzeitig moderat eingestellten Betriebsbedingungen (Temperatur) wie in der Tabelle 7 dargestellt werden.

Tabelle 7: Temperatur- und S/C-Bereiche für Kaltgaswirkungsgrade über 75 %

$p_{\text{Ref}}$	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar
$\vartheta_{\text{Ref}}$ [°C]	700 - 1050	770 - 1050	810 - 1050	860 - 1050
S/C	1,3 - 3,6	1,5 - 3,2	1,8 - 2,9	1,9 - 2,8

### 3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse:

Bei gleichbleibenden Prozessparametern des Standardprozesses und dem Wechsel von Erdgas auf Rohbiogas wurde ein Umsatzrückgang von ca. 5 % festgestellt. Mit steigendem S/C-Verhältnis steigt der Kaltgaswirkungsgrad, bis sich ein Optimum einstellt, sodass sich ein spezifisches Arbeitsfenster ergibt. Mit steigender Reformertemperatur erhöht sich der Prozesswirkungsgrad, da der Methanumsatz steigt. Für den Umsatz von Kohlenstoffdioxid sind höhere Temperaturen vorteilhaft. Ab dem Wirkungsgradmaximum ist der Brennstoffbedarf für den Brenner größer als die positive Wirkung der erhöhten Reformertemperatur. Das Wirkungsgradmaximum ist zudem vom Prozessdruck abhängig. Mit steigender Temperatur des Wassergas-Shift-Reaktors sinkt der Prozesswirkungsgrad, da sich das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion auf die Seite der Edukte verschiebt. Die Optimierung dieser Einheit verspricht großes Potential zur Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades. Die Wirkungsgrade des Gesamtprozesses bei verschiedenen Verschaltungen liegen im Bereich zwischen 71 bis 73 % für den Referenz-Betriebsfall.

### 3.3 Optimierung der Prozessparameter

Im Rahmen des Projektes konnte das HydroGIn-Modell zu einem vollwertigen BioHydroGen-Modell weiterentwickelt werden. So stand zum Projektabschluss ein Aspen-Modell zur Verfügung, welches einen kompakten Reformer zur direkten Nutzung von Rohbiogas darstellt. Die auf diesem Modell durchgeführten Simulationen führten im Ergebnis zu einem sogenannten „Standardbetriebsfall“, welcher durch folgende Prozessparameter gekennzeichnet ist:

- Nutz-Volumenstrom Wasserstoff 100 m<sup>3</sup>/h (i.N.)
- S/C = 2,7
- Temperatur Reformer 820 °C
- Druck Reformer 20 bar
- Wirkungsgrad PSA 80 %

Tabelle 8: Ergebnisse der Prozesssimulation für die Produktion von 100 m<sup>3</sup>/h (i.N.) H<sub>2</sub>

Stoffstrom	Element	Druck	Molstrom	Massenstrom	Volumenstrom
<b>Einheit</b>	Xi in Mol.-%	bar(a)	kmol/h	kg/h	m <sup>3</sup> /h (i.N.)
<b>Prozessgas [PG]</b>	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1,15	3,85	112,34	86,26
	53/47				
<b>Heizgas [HG]</b>	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1,15	0	0	0
	53/47				
<b>H<sub>2</sub> Produktgas</b>	H <sub>2</sub>	21	4,46	8,99	100,00
	100				
<b>Wasser*</b>	H <sub>2</sub> O	1,013*	6,875	124,03	0,124
	100				
<b>Prozesswasser [PW]</b>	H <sub>2</sub> O	1,013*	5,50	99,22	0,099
	100				
<b>Brennluft (λ=1,3) [BL]</b>	Luft (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	1,013	1,14	333,24	256,56
	21/79				
<b>Abgas</b>	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1,013	16,69	476,44	346,15
	13/25/4/58				
<b>Abwasser</b>	H <sub>2</sub> O	1,013	3,13	56,38	0,056
	100				

\* Die Angaben sind abhängig vom Leitungsdruck des Trinkwassernetzes

Aufgrund fehlender Felddaten konnten keine Wärme- und Druckverluste im Realbetriebs ermittelt und in das Modell implementiert werden. Insbesondere die Fragestellung, wie sich der Wirkungsgrad unter Berücksichtigung von Wärme- und Druckverlusten verändert, sowie der Einfluss der Absenkung des Prozessdrucks auf die Leistung der Druckwechseladsorption (PSA) sind Aspekte, die im Rahmen dieses Vorhabens nicht mehr untersucht werden konnten.

#### 4 Voruntersuchungen zur Biogasentschwefelung

Als Basis zur Auslegung der Gasfeinreinigung wurden die gewonnenen Daten an der Biogasanlage in Gordemitz verwendet (Abschnitt 2.1.3). Ausgehend von der gemittelten Biogaszusammensetzung sowie den Parametern der angestrebten Prozessführung für den Demonstrator wurden folgende Kenngrößen für die Voruntersuchungen festgelegt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Kenngrößen zur Auslegung einer Biogasfeinreinigung für den Standort Gordemitz

Parameter	Wert
Biogasstrom	100 m <sup>3</sup> /h i.N.
Biogaszusammensetzung (Rohgas)	
CH <sub>4</sub>	52-55 Vol.-%
CO <sub>2</sub>	45-48 Vol.-%
H <sub>2</sub> S	50-300 ppm
O <sub>2</sub>	0,05-0,15 Vol.-%
H <sub>2</sub>	50-75 ppm
Weitere Gasbestandteile (Annahmen)	Max.:
Mercaptane	5 ppm
Siloxane	1 ppm
Temperatur Kondensatausschleusung	10 °C
Druck Gasaufbereitung	80-100 mbar

Die Biogasaufbereitung sollte die Zielparameter der Tabelle 10 bei der Gasreinigung erfüllen. Dies dient der Vermeidung von Beschädigungen der nachgeschalteten Baugruppen durch Korrosion oder durch eine mögliche Deaktivierung der Katalysatoren im Reformier:

Tabelle 10: Festgelegte Zielwerte der Feingasreinigung

Parameter	Wert
H <sub>2</sub> S	< 0,1 ppm 0
O <sub>2</sub>	< 0,1 Vol.-%
Siloxane	0 ppm
Standzeit Adsorber	1 a (mind. 0,5 a)

Zur Erreichung der geforderten Biogasqualitäten gibt es verschiedene Aufbereitungsverfahren, die es ermöglichen, den jeweils benötigten Reinheitsgrad einzustellen. Hierzu zählen Filterverfahren, bei denen die Störkomponenten zumeist durch chemisorptive oder physisorptive Anlagerung an ein Filtermedium wie z.B. Aktivkohle oder Eisenmassen gebunden werden. Zur Regenerierung des eingesetzten Adsorbers kann eine katalytische Oxidation des Adsorptivs durchgeführt werden. Dazu wird prinzipiell für die Entschwefelungsreaktion Sauerstoff benötigt und verbraucht. Dieser Effekt steht in starker Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>S-Gehalt. Es ist nicht zu erwarten, dass durch die

Entschwefelung der Sauerstoffgehalt maßgeblich reduziert wird ( $C_{H_2S} \ll C_{O_2}$ ). Ein überstöchiometrisches Sauerstoffangebot ist für eine effektive Entschwefelung essenziell notwendig. Für die Entschwefelung wurde nach einer ausgiebigen Recherche eine kommerzielle Eisenmasse der Firma Hego Biotec GmbH ausgewählt und im Laborversuch getestet. Der Hersteller hat die grundsätzliche Eignung für die hier geplante Anwendung bestätigt und gibt die Produkteigenschaften mit folgenden Spezifikationen an:

Tabelle 11: Kenngrößen der ausgewählten kommerzielle Eisenmasse der Firma Hego Biotec GmbH

Eigenschaft	Wert
Name	FerroSorp Sd, 2-4 mm
Stoffgruppe	Eisen(III)-Oxidhydrat
Formel	FeO(OH)
Trockenstoffgehalt	Mind. 85 %
Eisengehalt	Ca. 33 % der TM
Farbe	Rotbraun
Beschaffenheit	Körnig
Schüttdichte Lose Schüttung Verdichtete Schüttung	590 ± 60 kg/m <sup>3</sup> , bei 85 % TS 640 ± 60 kg/m <sup>3</sup> , bei 85 % TS
Korngrößenverteilung < 2 mm > 4 mm	Max. 10 % Max. 20 %
Beladungskapazität H <sub>2</sub> S (bei überstöchiometrischer Zugabe von O <sub>2</sub> )	Bis 350 mg/g, Konservativ: 250 mg/g

#### 4.1 Methodik zur Ermittlung von Durchbruchzeiten für Adsorbentien aus Eisenmassen:

Die Durchbruchversuche wurden am Adsorptionsversuchsstand im Biogaslabor des DBI in Freiberg durchgeführt. Im Standardlaborversuch wird ein beheizter Glasreaktor verwendet, in dem das untersuchte Material als Festbett mit definierter Masse und Korngröße eingebracht wird. Der Reaktor wurde mit einem Prüfgasgemisch bestehend aus Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff beaufschlagt. Die Mischung der Gase erfolgte über MFC der Firma Brooks. Das Gas wurde in einem definierten Gesamtvolumenstrom zunächst zur Befeuchtung mit Wasser durch einen Sättiger und anschließend durch den Reaktor geleitet. Am Ausgang des Reaktors wurde die Konzentration an Schwefelwasserstoff über einen elektrochemischen Sensor gemessen und ebenso wurde die Reaktortemperatur mittels eines Datenloggers in definierten Zeitintervallen aufgezeichnet. Zusätzlich ist der Nachweis von Verbindungen in der Gasphase nach dem Reaktor mittels eines Massenspektrometers der Firma MKS möglich.

Als Vergleichskriterium wurde die Durchbruchbeladung (XDB) festgelegt. Die Durchbruchbeladung beschreibt die Massebeladung an Schwefelwasserstoff bezogen auf die Masse des

Adsorbens zu dem Zeitpunkt, an dem die Konzentration am Ausgang des Reaktors 5 % der Eingangskonzentration erreicht ( $c/c_0 = 0,05$ ).

Die bestehende Versuchsanlage wurde entsprechend umgebaut und mit der benötigten Messtechnik ertüchtigt, sodass die Durchführung des Langzeitversuchs ermöglicht wurde. Für den Nachweis der prinzipiellen Eignung der Eisenmasse zur H<sub>2</sub>S-Adsorption aus Rohbiogas wurde im ersten Schritt ein Laborversuch mit dem Adsorptionsmaterial in Originalkörnung und geringer H<sub>2</sub>S-Konzentration durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind Tabelle 12 zu entnehmen:

Tabelle 12: Versuchsparameter „Eisenmasse in Originalkörnung“

Eigenschaft	Wert
Handelsname	FerroSorp Sd 2-4 mm
Masse	2 g
Verhältnis Schüttlänge/Reaktordurchmesser (L/D)	10,6
Gasmatrix: N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S O <sub>2</sub>	99,77 Vol.-% 300 ppm 2.000 ppm
Volumenstrom	500 ml/min
Raumgeschwindigkeit	10.000 1/h
Temperatur Sättiger Reaktor	RT / 20 °C RT / 20 °C

In der Abbildung 20 sind die Ergebnisse der ersten Versuchsfahrt dargestellt. Auffällig ist der steile Anstieg der Ausgangskonzentration direkt zu Versuchsbeginn, dem ein Plateau knapp oberhalb des Durchbruchkriteriums folgte.

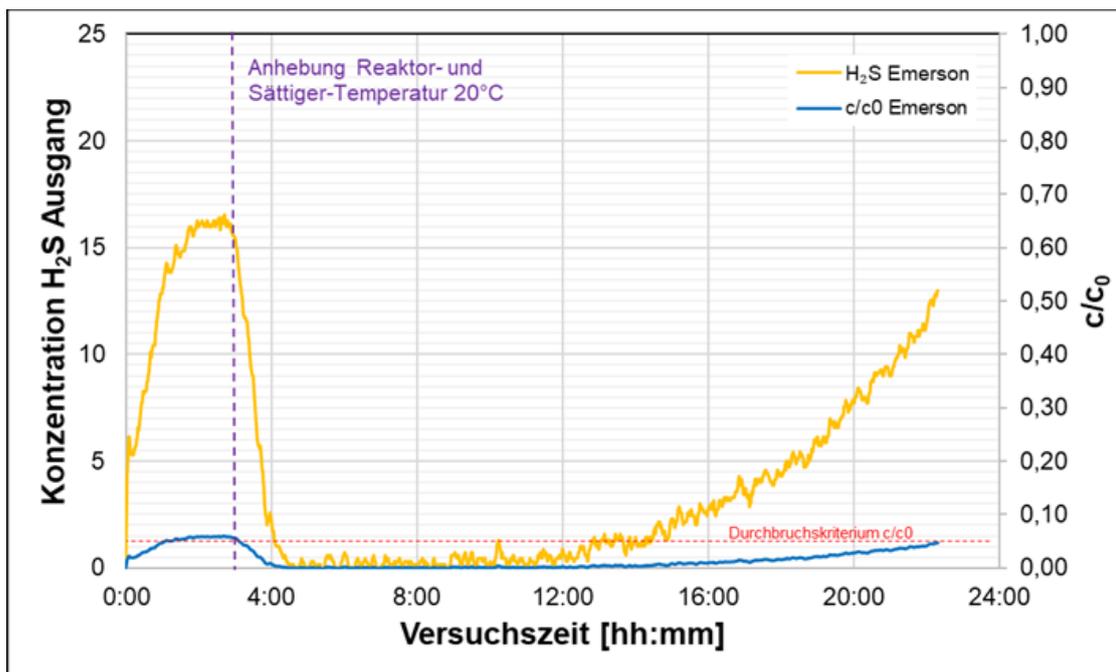


Abbildung 20: Durchbruchskurve des Vorversuchs (GHSV:10.000 1/h; Volumenstrom: 500 ml/min; H<sub>2</sub>S: 300 ppm; O<sub>2</sub>: 2000 ppm)

Dieses Phänomen ist mutmaßlich einem Schlupf durch die sehr hohe Raumgeschwindigkeit bei gleichzeitig geringen Temperaturen im Sättiger und Reaktor (jeweils ca. 12 °C) geschuldet. Aufgrund dieses beobachteten Phänomens wurden nach 3 h die beiden Temperaturen auf 20 °C angehoben. Dieser Eingriff begünstigte den Adsorptionsprozess, sodass das beaufschlagte H<sub>2</sub>S danach für 8 h nahezu vollständig adsorbiert wurde. Der erneute Durchbruch erfolgte erst nach mehr als 22 h. Die Beladung XDB betrug zu diesem Zeitpunkt 140 mg/g. Die Ergebnisse zeigen die hohe Sensitivität gegenüber der Raumgeschwindigkeit und der Adsorbentemperatur. Dieses Ergebnis ist im Vergleich zu ähnlich gelagerten Laborversuchen ein guter Wert, liegt aber unterhalb der vom Hersteller angegebenen Beladungskapazität (vgl. Tabelle 11). Unter Beachtung der angesetzten Raumgeschwindigkeit, der geringen eingesetzten Masse und des Verhältnisses von Korngröße und Glasreaktor, ist davon auszugehen, dass bei realen Strömungsbedingungen der beobachtete Schlupf nicht zu erwarten ist und sich die verfügbare Massentransferzone erheblich vergrößert. Es wurde vermutet, dass die reale Raumgeschwindigkeit um mindestens Faktor 100 geringer sein wird als im Laborversuch. Folglich wurde das erreichte Ergebnis als vielversprechend eingeschätzt, sodass davon ausgegangen wurde, dass bei einem Langzeitversuch unter angepassten realitätsnahen Bedingungen noch deutlich höhere Beladungskapazitäten erreicht werden könnten.

#### 4.2 Durchführung der Langzeitversuche:

Für den Langzeitversuch wurde eine Erweiterung bzw. ein Umbau der Versuchsanlage erforderlich. Der prinzipielle Versuchsaufbau ist zum Vorversuch identisch. Es wurde zur Anpassung an realitätsnahe Versuchsbedingungen eine gekühlte Gassättigung ergänzt, welche die im realen Biogasprozess nach der Kondensatausschleusung erzeugte Gasfeuchte simuliert. Die Gastrecke wurde mit separaten MFCs, eigenem Reaktor und Datenlogger ausgestattet. Das

Massenspektrometer und ein elektrochemischer H<sub>2</sub>S-Sensor wurden in die Anlage integriert. Maßgabe für den Langzeitversuch waren die Orientierung an folgenden Zielparametern:

- Niedrige H<sub>2</sub>S-Eingangskonzentration (50 - 300 ppm)
- Überstöchiometrische Bereitstellung von O<sub>2</sub> (für die Entschwefelung essenziell)
- Niedrige Raumgeschwindigkeiten zwischen 50 und 800 1/h
- Gasbefeuchtung bei 10 °C
- Verzicht auf Beheizung des Reaktors

Um einen Durchbruch in einer überschaubaren Versuchszeit zu erzwingen (maximal 6 Wochen), wurde dennoch eine Anpassung der Versuchsparameter hin zu einer höheren Raumbelastung erforderlich. Diese Maßnahme ist insofern nicht als kritisch zu bewerten, da die mit einer moderat höheren Belastung ermittelte Mindestbeladungskapazität in der Realität übertroffen wird. Die Ergebnisse sind somit als konservativ einzuschätzen. Die Belastung des Systems lässt sich einerseits durch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit (z.B. mittels Verringerung der Masse des Adsorbens und/oder durch die Erhöhung des Volumenstroms) oder aber durch eine Erhöhung der H<sub>2</sub>S-Konzentration im Eduktgas einstellen. Die Anpassung der H<sub>2</sub>S-Konzentration wird hierbei als der weniger starke Eingriff eingeschätzt, zumal im Realbetrieb eine Schwankung der H<sub>2</sub>S-Konzentration als wahrscheinlich anzunehmen ist.

Tabelle 13: Versuchsparameter für den Langzeitversuch

Eigenschaft	Wert
Material	FerroSorp Sd 2-4 mm
Masse	30 g
Verhältnis Schüttlänge/Reaktordurchmesser (L/D)	8,25
Gasmatrix:	
N <sub>2</sub>	99,73 Vol.-%
H <sub>2</sub> S	725 ppm
O <sub>2</sub>	2.000 ppm
Volumenstrom	100 ml/min
Raumgeschwindigkeit	133 1/h
Temperatur Sättiger Reaktor	10 °C Raumtemperatur (RT)

### 4.3 Versuchsergebnisse der Langzeitversuche:

Trotz der erhöhten Raumbelastung zeigte der Versuch eine über den Erwartungen liegende Standzeit und Beladungskapazität. Bis zum Versuchstag 71 lag die gemessene H<sub>2</sub>S-Konzentration am Ausgang bei 0 ppm. Zu diesem Zeitpunkt lag die Gesamtbeladung bereits bei 379 mg/g. An Tag 74 erfolgte der Durchbruch bei einer Durchbruchbeladung von XDB = 401 mg/g.

Diese Werte übertreffen die garantierten Beladungskapazitäten des Herstellers. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Eisenmassen für den Anwendungszweck sehr gut geeignet sind. Allerdings ist zu bedenken, dass zwar ein unbeheizter Adsorber verwendet wurde, die Umgebungstemperaturen im Labor über die gesamte Versuchslaufzeit deutlich im positiven Bereich lagen (15 – 25 °C). Bei geringeren Temperaturen im Herbst/Winter wird die Adsorptionskapazität niedriger liegen. Für die Auslegung wurde daher trotz der erzielten positiven Ergebnisse, der konservative Wert von 250 mg/g zugrunde gelegt.

#### 4.4 Auslegungskonzept und Basic Engineering zur Biogasentschwefelung:

Im Rahmen des AP2 wurde in einem Unterauftrag die Entwicklung einer Rohbiogasreinigung an das DBI GTI vergeben. Auf Basis der durchgeführten Vorversuche wurde ein Entschwefelungskonzept erstellt. Folgendes finales Anlagendesign wurde durch die Projektpartner beschlossen (s. Abbildung 21):

- Standzeit der Adsorbentien einer Behälterfüllung von ca. 6 Monaten
- Aufteilung der Adsorbentmaterialien in 3 separate Behälter, um die geforderte hohen Reinheit für H<sub>2</sub>S und Siloxane zu gewährleisten
  - Entschwefelung mit Eisenmassen
  - Feinreinigung (Begleitstoffe, z.B. Siloxane) mit Aktivkohle
  - Polzeifilter auf Aktivkohlebasis
- Aktive Zufuhr von Sauerstoff für die Betriebsführung der Entschwefelungsstufe, da der erforderliche Sauerstoffgehalt im Rohbiogas nicht sichergestellt werden konnte.
- Kompakte Aufstellung mit der Möglichkeit zur Erweiterung (Vorsehen von Anschlüssen für eine redundante Reinigungslinie)

In Stufe 1 sollte die Entschwefelung mittels Eisenmassen erfolgen. Der Gehalt an H<sub>2</sub>S wird auf nahezu 0 ppm gesenkt. Zur Inbetriebnahme und gegen Ende der Standzeit ist nach Stufe 1 mit geringfügigen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im einstelligen ppm-Bereich zu rechnen. In Stufe 2 werden Siloxane und andere Verunreinigungen an einer steinkohlebasierten Aktivkohle physisorbiert, bevor in Stufe 3 mit Hilfe einer Kalium-imprägnierten Aktivkohle die Restkonzentrationen an H<sub>2</sub>S vollständig chemisorbiert werden.

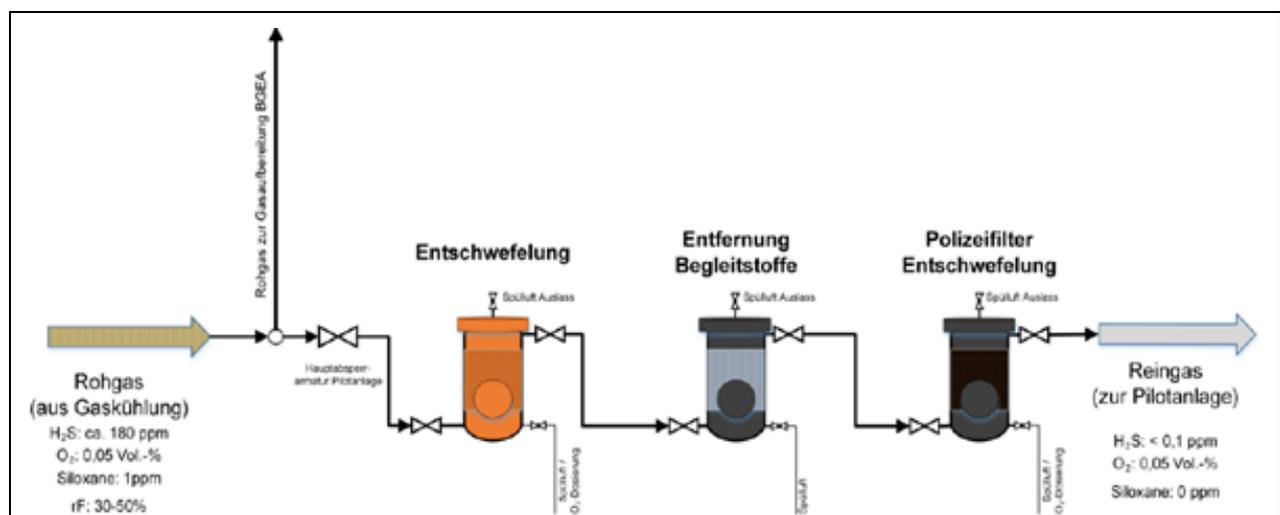


Abbildung 21: Konzept einer dreistufigen Rohbiogasreinigung

Da sowohl für die Entschwefelung mit Eisenmassen als auch mit Aktivkohle ein stöchiometrischer Überschuss an Sauerstoff erforderlich ist, welcher dem Adsorptionsreaktor zugeführt werden muss, ist ein entsprechendes Dosiersystem vorzusehen. Das stöchiometrisch notwendige Verhältnis von  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{O}_2$  beträgt 2:1. Ein unterstöchiometrischer Sauerstoffanteil hat einen signifikant negativen Einfluss auf die erreichbaren Beladungskapazitäten, da die Materialien nicht oder nicht ausreichend im Prozess regeneriert werden. Zudem ist bei einem Massenwechsel in Gegenwart von Luft mit einer spontanen und starken Wärmeentwicklung zu rechnen, verursacht durch die dann einsetzende Reaktion mit Sauerstoff. Um ein überstöchiometrischen Sauerstoffanteil sicherzustellen, wird empfohlen, das Verhältnis umzukehren und ein  $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ -Verhältnis von 1:2 anzustreben.

Die Gasfeuchte sollte idealerweise im Bereich zwischen 30 und 50 % relativer Feuchte liegen. Höhere Gasfeuchten sind tolerierbar, jedoch muss ein Auskondensieren vermieden werden, da dies zum Verklumpen der Massen, einer Verringerung der reaktiven Oberfläche und einem erhöhten Druckverlust führen würde. Eine geringere Gasfeuchte würde die Beladungskapazität reduzieren und somit die Standzeit verkürzen.

#### **4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Voruntersuchungen und Entwicklung einer Biogasentschwefelung**

Es konnten alle Rahmenparameter zur Entschwefelung bestimmt werden, wie Druck, Temperatur und Gasbeschaffenheit am Entnahmepunkt. Die geforderte Reinheit der Entschwefelung ( $>0,1$  ppm<sub>v</sub>), angestrebte Standzeiten, mögliche Redundanz zur Vermeidung von Ausfallzeiten bei Wechsel der Adsorbentien usw. wurden in das Konzept der Feingasreinigung ausgenommen. Auf der Basis der Parameter wurden Eisenmassen als mögliche Adsorbentien identifiziert. Die Untersuchung, Entwicklung und Dimensionierung der Adsorbentien erfolgte im Unterauftrag. Hauptteil dieser Untersuchungen waren die Durchbruchversuche zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Beladung mit einer vorgesehenen Versuchszeit von 6 Wochen mit dem Ziel belastbare Auslegungsparameter für die Entschwefelung zu definieren. Im Ergebnis stand ein finales Konzept welches als Grundlage des Basic Engineerings zur Biogasfeinreinigung diente. Das Konzept sah eine Mindeststandzeit der Adsorberbehälter von einem halben Jahr vor, welche für die geplante und beabsichtigte Betriebsdauer im F&E Betrieb mehr als ausreichend war.

## 5 Experimentelle Untersuchungen der hybriden Reformierung

### 5.1 Übersicht zu den verwendeten Versuchsanlagen

Die experimentellen Untersuchungen zur Ermittlung der Arbeitsfenster und der Performance der Katalysatoren sowie die Durchbruchuntersuchungen für die verwendeten Adsorbentien wurden an einem Katalysator-teststand an der TUBAF durchgeführt. Zum besseren Verständnis der für dieses Projekt durchgeführten Messungen soll der Versuchstand im Folgenden beschrieben werden. Der Katalysator-teststand umfasst neben dem eigentlichen Versuchstand die Steuerung durch ein eigens entwickeltes Programm in LabView sowie einen Gasanalysator der Firma ABB Ltd. Das R&I-Fließschema des Katalysator-teststands sowie eine Abbildung der Bedienoberfläche von LabView sind im Anhang enthalten. In diesem Bericht werden neben dem Aufbau des Teststandes nur die für die in diesem Projekt durchgeführten Versuche relevanten Anlagenteile und ihrer Funktion erläutert. Abbildung 22 zeigt den im Technikum des Lehrstuhls für Gas- und Wärmetechnische Anlagen (GWA) der TU Bergakademie Freiberg aufgebauten Versuchstand zur Untersuchung von Katalysatoren unter realitätsnahen Prozessbedingungen. Der Teststand ist grob in vier Bereiche zu unterteilen: Gas- und Frischdampf-Bereitstellung, Gaskonditionierung, Reaktor sowie Gas-Nachbehandlung und Analyse. Im Folgenden werden die Einzelkomponenten des Versuchstandes entlang des Gasstromes beschrieben.

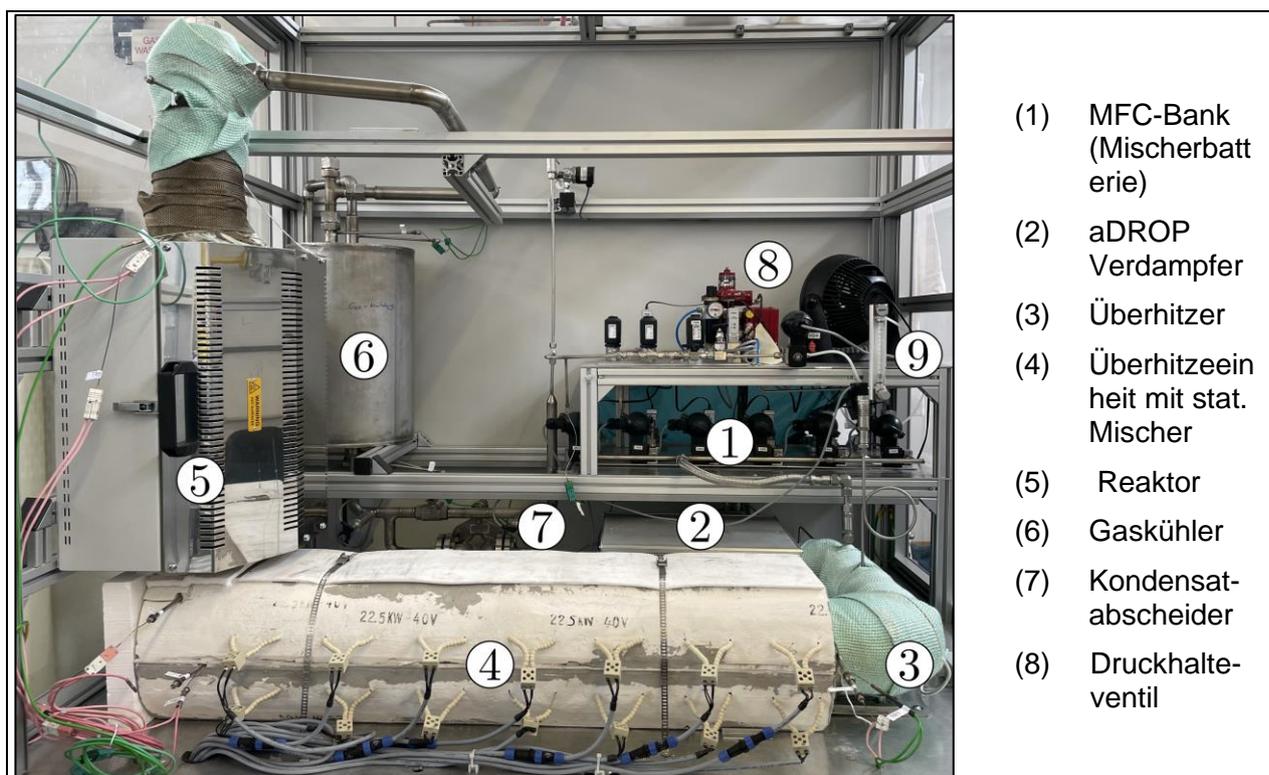


Abbildung 22: Katalysator-teststand im Technikum des GWA

Die Edukte der Anlage bestehen ausschließlich aus Fluiden, verschiedenen Gasen und deionisiertem Wasser. Hinter dem Katalysator-teststand befindet sich ein Anschluss zur hauseigenen Gasverteilerstation, an der Gasflaschen mit einem Leitungsdruck von 40 bar(a) angeschlossen sind. Der Druck der Gase wird mittels Druckminderer vor dem Eintritt in den

Teststand auf 25 bar(a) reduziert. Der Vordruck der Gase liegt somit über dem gewünschten Anlagendruck von 20 bar. Die Anlage kann mit den Gasen N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> versorgt werden. Die erforderlichen Gasmengen werden in der Mischerbatterie (1) mit Massendurchflussreglern (engl.: Mass Flow Controller, MFC) eingestellt. Im Falle eines Not-Aus wird die Gaszufuhr durch nachgeschaltete Magnetventile gestoppt.

Zur Erzeugung des Wasserdampfs verwendet der Verdampfer (2) der Firma aDROP Feuchtemeßtechnik GmbH deionisiertes Wasser, welches zuvor in zwei Tanks zu je 5 dm<sup>3</sup> mit Druckluft auf einen Druck von ca. 6 bar(a) gebracht wird. Um den Dauerbetrieb zu gewährleisten, sind die beiden Tanks durch Umschalten miteinander verbunden. Zudem sind beide Tanks mit einem Filter ausgestattet, der den Teststand vor Verunreinigungen schützt. Die Regelung des Wasserflusses erfolgt über einen Coriolis-Durchflussmesser, der eine maximale Abweichung von ±2 Vol.-% des eingestellten Wertes aufweist. Der erforderliche Vordruck von 23 bar(a) für den Verdampfer wird durch eine vorgeschaltete Mikrozahnringpumpe sowie durch den Druck des Wassertanks erreicht. Der Verdampfer kann Wasserdampf mit einer maximalen Temperatur von 380 °C erzeugen. Die Temperaturregelung erfolgt über einen integrierten PID-Regler.

Der Wasserdampf und die Eduktgase strömen über ein Rückschlagventil in die Überhitzer (3) und (4). Der Überhitzer (4) ist gleichzeitig mit einem statischen Mischer ausgerüstet, der eine gleichmäßige Mischung und Temperierung der Eduktgase gewährleistet. Nach dem Überhitzer (3) hat das Gemisch eine Temperatur von ca. 250 °C. Im Überhitzer (4) wird das Gas auf die erforderliche Versuchstemperatur eingestellt.

Die Eduktgase strömen anschließend über ein T-Stück in den Reaktor (5). Der das Reaktorrohr umgebende Klapprohrofen kann auf bis zu 950 °C erhitzt werden. Die Steuerung erfolgt über Thermoelemente an der Reaktoraußenwand. Es werden zwei Ofenzonen unterschieden: die Zone vor dem Katalysator (Ofenzone 1) und die Zone ab dem Katalysator (Ofenzone 2). Aufgrund der Endothermie der Dampfreformierung gewährleistet der Ofen erforderliche Energiezufuhr für einen isothermen Betrieb. Innerhalb der Ofenzone 2 befindet sich ein Quarzglasrohr, in dem der Katalysator zwischen zwei Glaswollpfropfen gehalten wird sowie Thermoelemente vor, in der Mitte und nach dem Katalysator. Das Thermoelement für die Mitte der Katalysatorhöhe wird vor dem Befüllen positioniert. An der Außenoberfläche des Quarzglasrohrs befinden sich oben und unten jeweils ein Glaswollstreifen, um das Glasrohr innerhalb des Überhitzerrohrs zu zentrieren. Das Reaktorrohr besteht aus warmfestem Stahl und wird oben und unten jeweils Hochtemperaturverschraubung der Firma DILLO Armaturen und Anlagen GmbH in den Gasweg eingebunden. Die Thermoelemente werden durch entsprechende Schneidringverschraubungen in das Reaktorrohr eingeführt. Die Produktgase werden am Reaktorausgang an die Produktgasaufbereitung übergeben.

Im letzten Bereich (6) wird das Gas gekühlt und der Restwasserdampf aus dem Abgasstrom auskondensiert. Das trockene Abgas wird analysiert und in einer Fackel nachverbrannt. Der Gaskühler (6) der Firma Multi Industrieanlagen GmbH quencht das Gas über ein Rohrschlange im Wasserbad. Das dabei auskondensierende Wasser wird in einem nachfolgenden Kondensatabscheider (7) abgetrennt. Nach dem Kondensatabscheider kann von trockenem Abgas ausgegangen werden. Der trockene Abgasstrom verlässt den Teststand über die Messgasanalyse oder über das Druckhalteventil (8) zur Fackel.

Für die Analyse wird der Abgasstrom in einer Bypassleitung durch ein Magnetventil entspannt über und ein Rotameter (9) in den Abgasanalysator geführt. Der übrige Abgasstrom wird je nach Druckniveau des Versuchstandes über einen Vordruckregler zur Fackel geleitet. Es gibt einen

Vordruckregler für den Druckbereich von 1,5 bar(a) bis 5 bar(a) sowie einen für 5 bar(a) bis 25 bar(a). Die in einer Erdgas-Pilotflamme über einem Ringbrenner verbrannten Gase werden durch den Abzug über das Technikumsdach abgeleitet. Zur Entflammung ist ein elektrischer Zünder angebracht und eine UV-Sonde zur Flammenüberwachung.

Die Gasanalyse erfolgt in drei Analysemodulen der Firma ABB Ltd, welche die Gaszusammensetzung über die Konzentrationen der Gaskomponenten detektieren. Dafür wird das trockene Abgas isokinetisch aus dem Abgasstrom in der Bypass-Leitung abgesaugt. Eine Übersicht über den Einsatz der verwendeten Module befindet sich in Tabelle 14. Das Modul Caldos 17 ermittelt durch den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit (WL) bei verschiedenen Temperaturen die H<sub>2</sub>-Konzentration an einem auf 60 °C beheizten Siliciumchip. Durch eine Änderung der Temperatur des Chips aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des vorbeiströmenden Gases wird mehr elektrische Energie zur Aufrechterhaltung der Gastemperatur benötigt, Die erforderliche Heizleistung ist damit eine Funktion der Gaskonzentration. Bei Uras 14 liegt das Messverfahren der nichtdispersiven Infrarotabsorption (NDIR) zugrunde. Durch die Infrarotstrahlung ergeben sich Wechselwirkungen mit den Dipolmomenten der nicht elementaren Gasmoleküle. Durch das aktive Dipolmoment wird die Infrarotstrahlung absorbiert und es treten charakteristische Schwingungsrotationsbanden für spezifische Moleküle auf.

Tabelle 14: Übersicht zu den verwendeten Messsystemen der Fa. ABB Ltd.

Modul	Komponente [Vol.%]	Messverfahren	Messprinzip
Caldos 17	H <sub>2</sub>	WL	Siliciumsensor
Uras 14	CO (ppm)	NDIR	Infrarot Photometer
Uras 14	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , CO	NDIR	Infrarot Photometer

Zusätzliche Messeinrichtungen zur Prozesssteuerung umfassen Thermoelemente und Drucksensoren, deren Daten über LabView erfasst werden können. Darüber hinaus sind am Teststand zwei Gassensoren zur Detektion von Gasleckagen installiert. Überschreitet die Konzentration von brennbaren Gaskomponenten 50 % der unteren Explosionsgrenze, erfolgt eine automatische Abschaltung des Teststandes.

## 5.2 Voruntersuchung zur Reformierung von Rohbiogas – Eingesetzte Katalysatoren

Für die Reformierungsprozesse wurde jeweils ein handelsüblicher Reformierungs-Katalysator auf Nickel Basis verwendet. Dieser Nickeloxid-Katalysator, basierend auf einem Keramikträger, ist speziell für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen in industriellen Anwendungen konzipiert. Die Zusammensetzung des Prereformierungs-Katalysators ist in Tabelle 15 dargestellt.

Da der Katalysator für industrielle Zwecke in Form zylinderförmiger Pellets mit einer Korngröße von 3,4 × 3,4 mm hergestellt wird, mussten die Pellets zerkleinert werden, um die nötige Größe für den Technikumsteststand zu erreichen. Hierzu wird der Katalysator in einem Keramikmörser zerkleinert und anschließend mittels Sieben auf eine Korngröße von 2 bis 3,15 mm klassiert. Ein Verhältnis von >8 zwischen Partikelgröße und Reaktordurchmesser (Ø17,8mm) verhindert eine mögliche Randgängigkeit.

Tabelle 15: Zusammensetzung des Prereformierungs-Katalysators

Komponente	Anteil (%)
Nickel	25–50
Aluminiumoxid	10–25
Nickelmonoxid	10–25
Kaolin	10–25
Magnesiumoxid	≤5
Graphit	≤5
Chrom(III)-oxid	≤3

Beim Einbau des Katalysators in das Reaktorrohr wird das Quarzglasrohr zunächst durch Glaswolle fixiert und in den Reaktor eingesetzt, der Reaktorboden wird inklusive der Thermoelemente verschlossen. Am Thermoelement welches bis in die Mitte der Katalysatorschüttung hineinreicht befindet sich ein Ring mit Madenschraube, welcher als Halterung für die Glasfritte und zur Positionierung des Katalysators im Reaktionsraum dient. Der Ring wird so eingestellt, dass sich die Spitze des Thermoelementes in der Mitte der Katalysatorschüttung befindet.

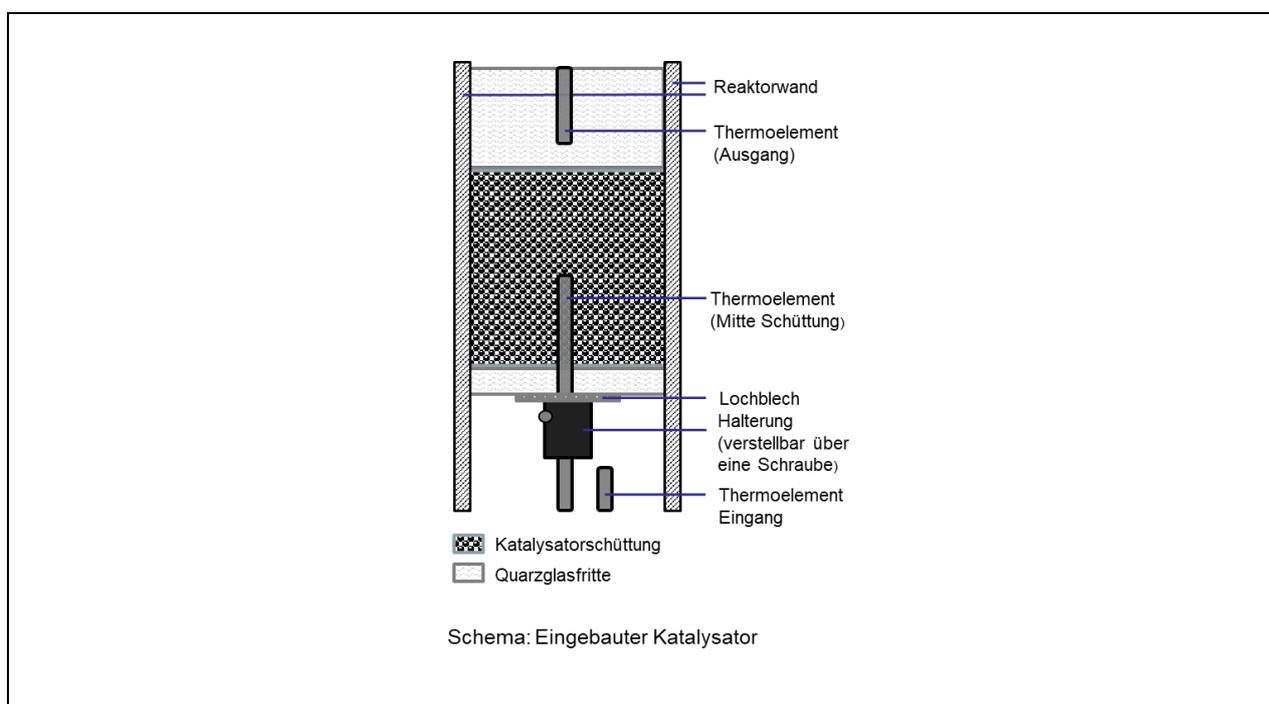


Abbildung 23: Schema der eingebauten Katalysatormasse in den Prüfstand

Der Katalysator wird über den Reaktorkopf mittels eines Trichters eingefüllt. Zur Fixierung wird ein Stück Glaswolle daraufgelegt, um ein Austragen des Katalysators durch eine hohe vorherrschende Gasströmung in die nachfolgenden Bauteile des Teststand zu verhindern. Anschließend wird der Reaktorkopf mit einer Graphitdichtung verschlossen, durch die weitere Thermoelemente eingeführt werden, welche die Temperaturen direkt nach der dem Katalysator aufnehmen.

Da der Katalysator bei Lieferung in oxidischer Form vorliegt, muss er vor der Durchführung der eigentlichen Versuche durch eine Reduktion mit Wasserstoff aktiviert werden. Die Aktivierungsprozedur des Katalysators beinhaltet folgende Schritte:

- Zu Beginn wird die Schüttung mit Stickstoff gespült und auf Temperatur gebracht.
- Bei schrittweiser Temperaturerhöhung (50 K) erfolgt die Zugabe von H<sub>2</sub> bis schließlich bei Erreichen der Zieltemperatur ein Wasserstoffgehalt von 50 % erreicht ist.

### 5.3 Untersuchungen zur Performance des Prereformers

#### 5.3.1 Methodik der Versuchsauswertung im Prereformer:

Zur Auswertung der aufgenommenen Daten werden der CH<sub>4</sub>-Umsatz als Vergleichswert zwischen verschiedenen Versuchen sowie die Verdünnungseffekte durch die Zugabe von Sauerstoff mittels synthetischer Luft berücksichtigt. Die Gaszusammensetzung wird als Volumenanteil  $\varphi_i$  in Vol.-% durch einen ABB-Abgasanalysators gemessen. Der Reaktor wird vom Eingang der Gase bei der Mischbatterie bis zum Gasanalysator als ein Komplex betrachtet. Der Ein- und Ausgang der Volumenströme erfolgt bei Normbedingungen. Die eingehenden Eduktströme werden an den MFC eingestellt, basierend auf den Werten aus Simulationen mittels Aspen Plus, wobei die Werte als Stoffmengenanteile und Volumenströme vorliegen.

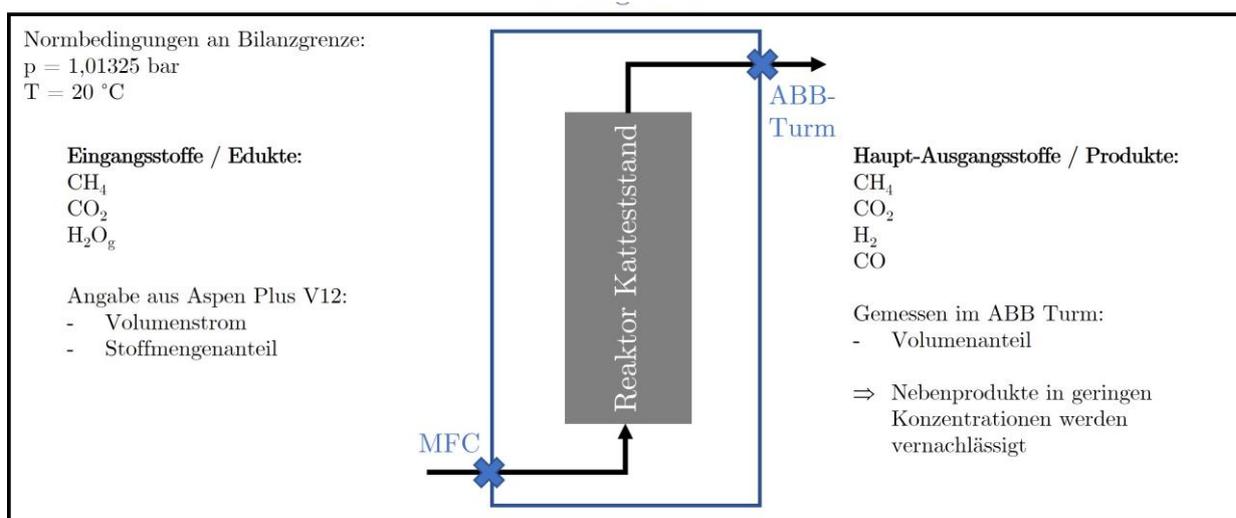


Abbildung 24: Bilanzierungsschema der Ein- und Ausgangsstoffströme

Für die Berechnung des CH<sub>4</sub>-Umsatzes wurde zunächst geprüft, ob die Reaktionsbedingungen innerhalb des idealen Gasgesetzes liegen, wodurch die Annahme der Bilanzgrenze nach Abbildung 24 zulässig wäre. Bei der Vorbetrachtung konnte festgestellt werden, dass für Kohlendioxid und Wasser der Druck sowohl in der Gasmischbatterie als auch im Gasanalysator deutlich unter dem kritischen Druck lag. Für die Komponenten Methan, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Sauerstoff liegt die Temperatur deutlich über der kritischen Temperatur. Dies ermöglichte die Anwendung des idealen Gasgesetzes für die Berechnung des Umsatzes und die Bilanzierung der Stoffströme.

### 5.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen zur Prereformierung von Biogas:

Für den Versuchsbetrieb wurde in Abstimmung mit den Partnern ein umfangreiches Versuchsprogramm zur Ermittlung aller wesentlichen Einflussfaktoren auf den Reformierungsprozess von Rohbiogas erstellt. Dies teilte sich in zwei Schwerpunkte auf, zum einen in die Untersuchung der Prereformer-Stufe, zum anderen das Anpassen der Reformierstufe auf einen Bi-Reforming-Betrieb. Da Biogas auch Sauerstoffanteile im 1-%-Prozentbereich enthalten kann, wurde für die Prereformer-Stufe ein Versuchsplan erstellt, welcher den Einfluss von Sauerstoff und mögliche Ablagerungen von Kohlenstoff auf dem Katalysator berücksichtigt. Für die Hauptreformierungsstufe wurde ein auf den Simulationen beruhendes Versuchsregime erstellt, welches die Materialbeschaffenheit des Reformers berücksichtigt und möglichst hohe Umsatzraten aufweist. Bei den zu untersuchenden Katalysatoren wurde im Vorfeld auf handelsübliche Nickelkatalysatoren zurückgegriffen.

Im Berichtszeitraum wurde am Katalysatororteststand bei TUBAF die zuvor festgelegte Versuchsmatrix abgearbeitet. Die Versuche basieren auf den Ergebnissen des Prozessmodells (Abschnitt 3), Die Ergebnisse des Referenz-Modells unterscheiden mehrere Betriebsfälle. Diese lassen sich durch Parameter wie S/C-Verhältnis, Reformertemperatur und Druck differenzieren. Um für den Prozess optimale Betriebsparameter identifizieren zu können, wurden insbesondere Versuche zum Prereforming und Bi-Reforming durchgeführt. Für die Untersuchung der Prereformer-Stufe wurde eine Versuchsdurchführung gewählt, bei der insbesondere verschiedene Raumgeschwindigkeiten eingestellt wurden, sodass sich unterschiedliche Verweildauern in der Katalysatorschüttung einstellen. Der untersuchte Arbeitsbereich ist in der folgenden Abbildung (Abbildung 25) dargestellt.

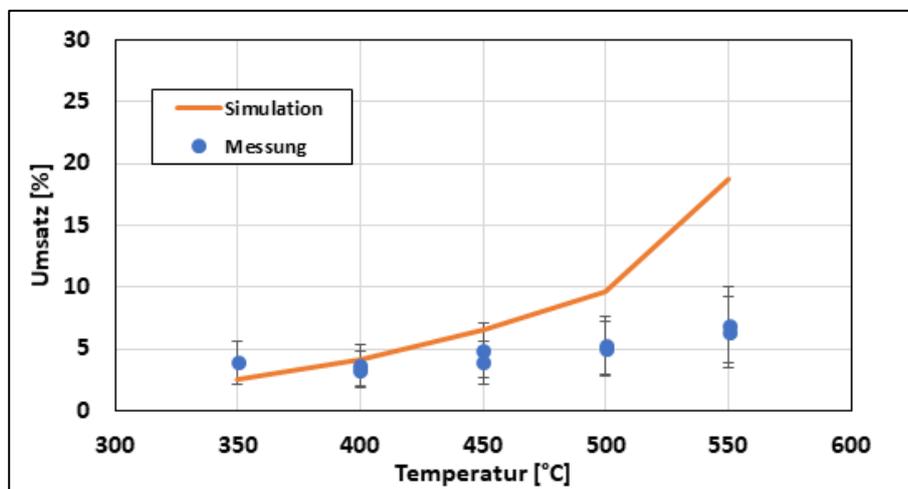


Abbildung 25: Laborergebnisse aus den Versuchen der Prereformer-Stufe bei realen Prozessparametern im Bereich von 350 – 550 °C, bei: 20 bar, GHSV 30000 h<sup>-1</sup>

Der Verlauf zeigt dabei den Methanumsatz bei einer gewählten Raumgeschwindigkeit (GHSV) von größer 30.000 h<sup>-1</sup>. Die Ergebnisse liegen erwartungsgemäß deutlich unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Das entspricht jedoch der geplanten Aufgabe der Prereformer-Stufe, da diese nicht das Ziel hat hohe Umsätze zu generieren, sondern als Schutz der Haupt-Reformer-Stufe zu verstehen ist, z.B. vor Rußbildung bei höheren Kohlenwasserstoffen oder wie im Fall von Biogas zum Schutz vor deaktivierenden Bestandteilen des Rohbiogases, z.B. Sauerstoff. Daher wurde im ersten Schritt die Aktivität des Katalysators im unteren Bereich seines Aktivitätsfensters untersucht, um die realen Umsatzraten für Methan und den erreichten Wasserstoffgehalt zu

bestimmen. Die Ergebnisse zeigen, dass trotz des Aktivitäts-Grenzbereiches ein deutlicher Umsatz festzustellen ist und damit das Teilziel der Prereformer-Stufe erreicht wird.

### 5.3.3 Untersuchungen zum Einfluss von O<sub>2</sub> auf die Reformierung im Prereformer:

Ziel der Untersuchungen war die Prüfung, ob ein erhöhter Sauerstoffanteil im Biogas die Rußbildung bzw. die Deaktivierung des Katalysators fördert. Die nachfolgende Abbildung 26 zeigt die Veränderung des Methangehaltes in Vol.-% vor, in und nach Sauerstoffzugabe. Anstelle von reinem Sauerstoff wurde synthetische Luft zugegeben. Die Versuche wurden mit synthetischem Biogas mit Sauerstoffanteilen von 0,25 bis zu 2 Vol.-% durchgeführt. Diese Erweiterung des Untersuchungsbereiches nach oben wurde als notwendig erachtet, da aufgrund der stark schwankenden Sauerstoffanteile im Biogas eine aktive Sauerstoffdosierung für die Entschwefelungsanlage vorgesehen war. Bei einer Temperatur von 500 °C ergibt sich ein zu erwartender Umsatz des Methans im Eduktgas. Durch die Zugabe von Sauerstoff konnte dieser Methanumsatz gesteigert werden, sichtbar durch ein Absinken des CH<sub>4</sub>-Gehaltes im Produktgasstrom. Der Methangehalt verändert sich dabei proportional zur Sauerstoffzugabe.

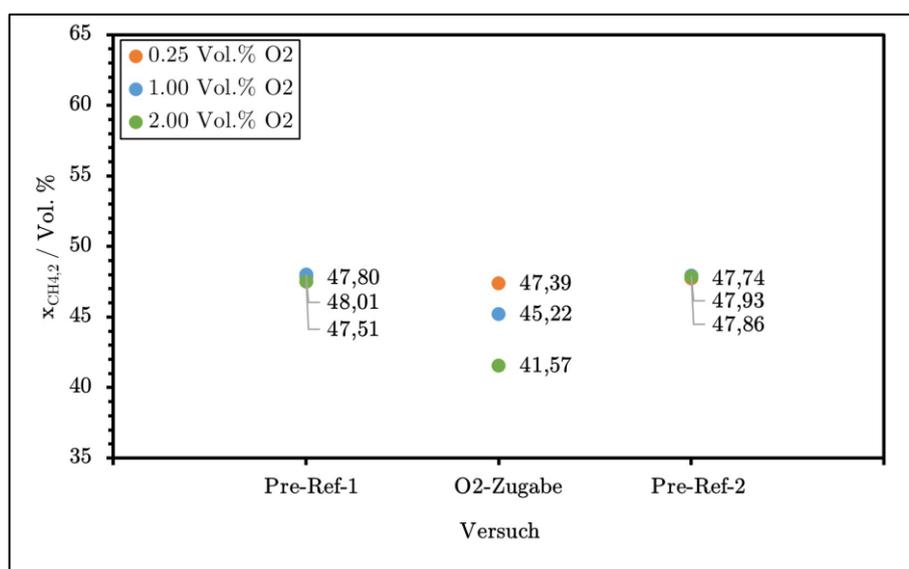


Abbildung 26: Methangehalt in Vol.-% im Abgasstrom vor während und nach der Zugabe von Sauerstoff bei einer Reaktor- und Gastemperatur von 500 °C

Die Umsatzsteigerung durch die Sauerstoffzugabe ist durch die parallel ablaufende Partielle Oxidation zu erklären. Diese Reaktion verläuft exotherm. Im Temperaturbereich von 350 °C bis 1000 °C benötigt die partielle Oxidation keinen Katalysator. Die Exothermie der Partiiellen Oxidation unterstützt die endotherme Reformierung.

Die Untersuchungen zum Sauerstoffeinfluss auf die Prereformierung von Biogas führt zu keinen negativen Auswirkungen auf den Reformierungsprozess. Sind im Rohbiogas geringe Spuren von Sauerstoff (< 2 Vol.-%) vorhanden, zeigte sich eine Steigerung des Methanumsatzes, sowie eine Erhöhung des Wasserstoffanteils im Reformat. Ebenso konnte eine Steigerung der Temperatur im Katalysatorbett festgestellt werden. Dieser Effekt wurde durch den parallelen Ablauf der exothermen partiellen Oxidation verursacht. Simulationen und Literatur [10, 11] bestätigen die beobachtete Umsatzsteigerung. In Langzeituntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die

Sauerstoffzufuhr in der Entschwefelung keinen negativen Einfluss auf die Performance des Katalysators hat.

### 5.3.4 Ergebnisse zum Einfluss des Spülgases im Standbybetrieb:

Neben Untersuchungen des Sauerstoffeinflusses wurden darüber hinaus Untersuchungen zum Einfluss von Stickstoff mit einer technischen Reinheit von 3.5 auf eine in den „Standby“ versetzte Anlage durchgeführt. Ziel war es den Einfluss von Spuren von Verunreinigungen, z.B. Sauerstoff auf den Prereformierungskatalysator zu quantifizieren und wie sich eine längere Stillstandszeit auf die Performance des Katalysators auswirkt (s. Abbildung 27). Zu Beginn wurde eine Versuchsreihe ohne Sauerstoff (Referenzwert "Vor Stillstand", blau) durchgeführt, im Anschluss wurde der Teststand für 168 Stunden stillgelegt, hierzu wurde der Prüfstand mit einem Stickstoffgemisch, dem 3 Vol.-% Wasserstoff beigemischt wurde, gespült. Die 3 Vol.-% Wasserstoff dienen dazu, den Katalysator in einer leicht reduzierten Umgebung zu belassen, die sich jedoch weit unterhalb der unteren Explosionsgrenze befindet. Während des Stillstands blieb der Anlagendruck bei 20 bar und die Temperatur fiel dabei auf Umgebungstemperatur. Die anschließenden vorgenommenen Prereformierungsversuche wurden wieder unter denselben Bedingungen wie zuvor durchgeführt (orange). In einer zweiten Versuchskampagne wurde der Teststand wieder in den Standby Modus versetzt, für diese Periode wurde mit technisch reinem Stickstoff 3.5 gespült für 160 Stunden im Standby-Modus belassen. Das Eingangsexperiment wurde wiederholt, indem der Katalysator wieder aktiviert und die Versuche zur Umsatzermittlung wiederholt wurden ("Stillstand mit N<sub>2</sub>", grau).

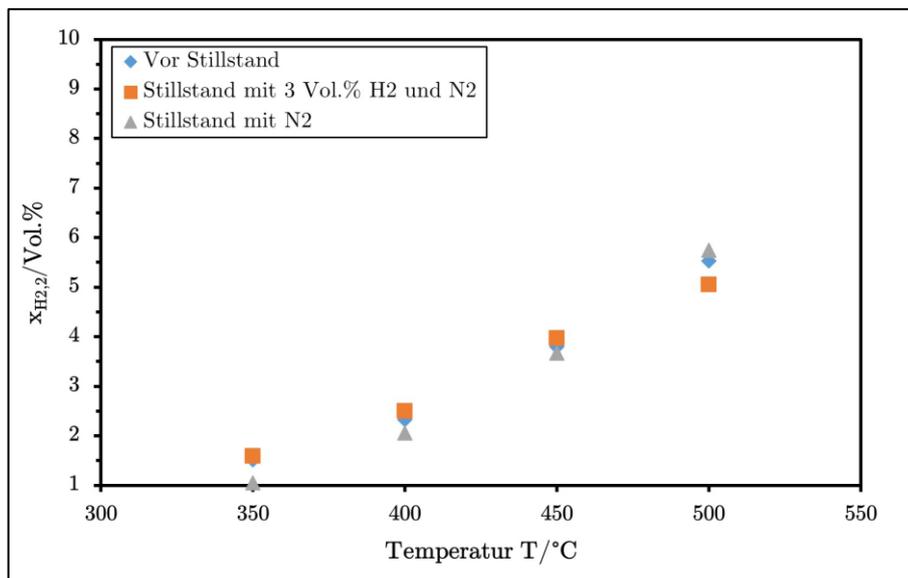


Abbildung 27: Einfluss des Spülgases im Standby-Modus auf die Performance des Prereformierungskatalysators

Die Versuche zeigten im Temperaturbereich bis 450 °C, dass ein Stillstand unter einer technisch reinen Stickstoffatmosphäre (Güte 3.5) mit Spuren von Verunreinigungen zu leicht geringeren Wasserstoffgehalten im Vergleich zu einem Standby-Modus mit einem H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Spülgasgemisch. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass in einem Standbymodus der Anlage geringe Mengen Wasserstoff im Spülgasstrom förderlich sind.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass der Prereformer ein wesentliches Bauteil der Gesamtanlage ist, dessen Bedeutung trotz seines geringen Beitrages am Reforming nicht unterschätzt

werden sollte. Durch den Einsatz des Prereformers können die Standzeiten der Gesamtanlage signifikant verlängert werden, insbesondere in Bezug auf die eingesetzten Katalysatormassen. Ungewünschte Reaktionen können im Prereformer ablaufen, wodurch der Hauptreformer vor potenziellen Schäden geschützt wird.

## 5.4 Untersuchungen zur Hauptreformierungsstufe

### 5.4.1 Methodik der Versuchsauswertung der Reformierungsversuche:

Als Bewertungsgröße des Reformierungsprozesses hat sich der chemische Umsatz des Methans  $U_{CH_4}$  durchgesetzt. Dieser beschreibt die Umwandlung des Methananteils im Eduktgasstrom durch die Reformierungsreaktion. Der Umsatz wird hierbei als Verhältnis der umgesetzten Methanmenge zur ursprünglichen Menge angegeben und kann in Prozent oder als Bruch ausgedrückt werden. Die Berechnung des Umsatzes erfolgt mittels der folgenden Formel:

$$U_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4,ein} - \dot{n}_{CH_4,aus}}{\dot{n}_{CH_4,ein}} = 1 - \frac{\dot{n}_{CH_4,aus}}{\dot{n}_{CH_4,ein}} \quad (8)$$

Der Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{CH_4}$  wird über das ideale Gasgesetz berechnet. Da die Abgasanalyse nur Volumenanteile liefert, wird der Methanstoffmengenstrom über die Kohlenstoffbilanz des trockenen Abgasstroms bestimmt. Zur Plausibilitätsprüfung werden die Ergebnisse mit dem thermodynamischen Gleichgewicht verglichen, welches mittels Simulationen in Aspen Plus bei den jeweiligen Temperaturen und Drücken ermittelt wurde.

### 5.4.2 Ergebnisse der Untersuchungen zur Reformierung von Biogas:

Die Haupt-Reformer-Stufe wurde hinsichtlich eines Bi-Reforming-Betriebs untersucht. Hierzu wurden die durch die Simulation (vgl. Abschnitt 3.2) ermittelten Arbeitsfelder am Katalysatororteststand validiert, sowie die Arbeitsgrenzen aufgezeigt. Die Versuchsergebnisse zeigen (Abbildung 28), dass bereits ab 750 °C hohe Umsätze von über 70 Vol.-% und ab 850 °C über 80 % erreicht werden können. Auch zeigen die Versuche, dass die zuvor in der Simulation ermittelten Umsätze im geplanten Arbeitsfenster erreichbar sind.

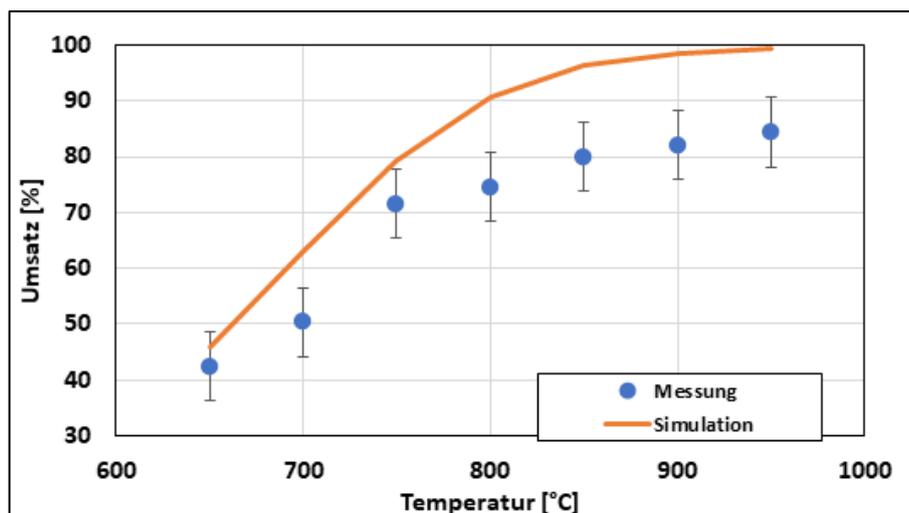


Abbildung 28: Bi-Reformer-Stufe bei realen Prozessparametern im Bereich von 650 – 900 °C bei: 10 bar S/C = 3, GHSV = 5000 h<sup>-1</sup>, die Simulation entspricht dem Thermodynamischen Gleichgewicht.

Durch das BioHydroGen Projekt konnten weiterführende Untersuchungen zur Reformierung von Rohbiogas zur Synthesegas-Erzeugung durch den Einsatz einer neuartigen Kombination der Trocken- und Dampfreformierung in Form eines hybrid arbeitenden Reformersystems ermöglicht werden. Im Rahmen einer Dissertation wurden Effizienzsteigerungen und optimale Umsatzraten bei Methangehalten von 50 bis 70 Vol.-% eingehend untersucht. Die nachfolgende Parametermatrix gibt einen kurzen Überblick über die durchgeführten Versuche.

Tabelle 16: Übersicht zu weiterführenden Versuchen, außerhalb des Projektes

$\vartheta_{\text{Ref}}$ [°C]	$p_{\text{Ref}}$ [bar]	S/C-Verhältnis							CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> [Mol.-%]		
		1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30
600	5 - 20	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30
650	5 - 20	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30
700	5 - 20	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30
750	5 - 20	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30
800	5 - 20	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30
850	5 - 20	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30
900	5 - 20	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30
950	5 - 20	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	50/50	60/40	70/30

Insbesondere der Methanumsatz zeigt eine signifikante Korrelation mit der Temperatur. Eine Anhebung der Reformertemperatur führt zu steigenden Umsätzen. Zusätzlich lässt sich durch ein Einstellen des S/C-Verhältnisses passend zum jeweiligen Biogasgehalt die Umwandlungsrate anpassen und maximieren. Höhere Temperaturen fördern die chemischen Umwandlungen im Reaktor und steigern die Reaktionskinetik.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die sorgfältige Wahl der Prozessparameter, insbesondere der Temperatur und des S/C-Verhältnisses, der Methanumsatz deutlich gesteigert werden konnte. Dies unterstreicht die Wichtigkeit präziser Steuerungsfaktoren bei der Dampfreformierung zur Maximierung der gewünschten Reaktionsprodukte. Der maximale Methanumsatz im untersuchten Temperaturbereich wurde bei 950 °C erreicht.

## 5.5 Ergebnisse der Untersuchungen zur Wassergas-Shift-Stufe

### 5.5.1 Versuchsdurchführung

Da die Bestimmung von Daten aus dem Betrieb der Versuchsanlage nicht mehr möglich war, wurden weitere ergänzende Laboruntersuchungen zur Ermittlung der wesentlichen Performance-Parameter des Wassergas-Shift-Reaktors durchgeführt.

Die Integration einer Wassergasverschiebungsstufe (WGS) in den Biogas-Reformierungsprozess kann insbesondere die produzierte Wasserstoffmenge verbessern, die Effizienz steigern und die Kosten der Wasserstoffproduktion weiter senken. Dies bedurfte einer gründlichen Analyse basierend auf der Durchführung von Experimenten. Ziel dieser Untersuchungen war es einen optimalen Betriebspunkt zu ermitteln unter Verwendung eines handelsüblichen WGS-Katalysators. Die WGS-Stufe wandelt Kohlenmonoxid (CO) in Wasserstoff (H<sub>2</sub>) um, wodurch sich das Ausbringen an Wasserstoff erhöht. Je geringer der CO-Gehalt des Produktgases ist, desto höher gestaltet sich der Wasserstoffgehalt des Synthesegases. In der Folge sinken damit auch die Kosten der PSA. Die Implementierung der WGS-Stufe erfordert einen geeigneten Katalysator, der die Umwandlung von CO zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> unter optimalen Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck und Raumgeschwindigkeit unterstützt.

Häufig verwendete aktive und stabile Katalysatoren basieren auf Eisen, Chrom, Kupfer oder Ruthenium Verbindungen, welche auf Trägermaterialien wie Aluminiumoxid aufgetragen sind. Im Projekt wurde auf einen Niedertemperatur Shift-Katalysator der Firma Clariant zurückgegriffen und in den Reaktor integriert. Der ausgewählte Katalysator bietet gute Eigenschaften hinsichtlich seiner Aktivität und Selektivität bei niedrigen Temperaturen und ist somit ideal für die WGS bei Temperaturen unter 300 °C geeignet.

### 5.5.2 Ergebnisse der WGS-Versuche

Nach der Installation und Aktivierung des WGS-Katalysators wurden Untersuchungen für verschiedene Biogaszusammensetzungen durchgeführt. Hierzu wurden im ersten Versuch die Experimente (Referenzbedingungen) bei einem S/C-Verhältnis von 2,7 durchgeführt. Im zweiten Versuch wurden kritische Bedingungen simuliert, wobei das S/C-Verhältnis auf ein S/C-Verhältnis von 0,5 reduziert wurde. Die Werte wurden so gewählt, dass sie einem Synthesegasgemisch aus dem Haupt-Reformer entsprechen, in welchem durch die entsprechenden Parameter die Bildung von Kohlenstoffablagerungen vermieden wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind wie folgt.

Tabelle 17: Ergebnisse der WGS-Versuche unter optimalen Bedingungen (S/C = 2,7)

Biogas-Zusammensetzung [CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ]	S/C [-]	CO-Umsatz [%]
50/50	2,7	98
53/47	2,7	95

Biogas-Zusammensetzung [CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ]	S/C [-]	CO-Umsatz [%]
60/40	2,7	94
70/30	2,7	93
80/20	2,7	90

Tabelle 18: Ergebnisse der WGS-Versuche unter optimalen Bedingungen (S/C = 0,5 - 0,8)

Biogas-Zusammensetzung [CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ]	S/C [-]	CO-Umsatz [%]
50/50	0,5	95
53/47	0,5	93
60/40	0,6	82
70/30	0,7	81
80/20	0,8	80

Die Ergebnisse zeigen, dass das S/C-Verhältnis einen signifikanten Einfluss auf die Leistung der Biogasreformierung und der Wassergas-Shift-Reaktion hat. Unter Referenzbedingungen können höhere Umwandlungsraten und Ausbeuten erzielt werden. Jedoch zeigen die Ergebnisse auch, dass bei kritischen S/C-Verhältnissen, die nahe an der Grenze der Kohlenstoffbildung liegen, die Leistung des Prozesses deutlich beeinträchtigt wird. Ein niedriges S/C-Verhältnis führt zu einem geringeren Bedarf an Prozesswasser, was wiederum eine Reduzierung des Energieaufwands für die Erzeugung des Dampfes bedeutet. Durch die gezielte Anpassung des S/C-Verhältnisses kann die Gesamteffizienz des Prozesses verbessert, sowie die Kosten gesenkt werden.

## 6 Voruntersuchungen zur Wasserstoffreinigung (PSA)

### 6.1 Versuchsbedingungen und Adsorbentien

Die Versuche zur Wasserstoffreinigung wurden im Technikum der TUBAF am Katalysator-Teststand durchgeführt. Die im Berichtszeitraum durchgeführten Versuche sind mit trockenem Feedgas erfolgt, d.h. ohne Zusatz von Wasser mit einem zuvor ermittelten Synthesegasgemisch (Tabelle 20). Auf einen Versuchsaufbau mit Hinzugabe von Wasser zur Befeuchtung des Gasstroms auf einen Sättigungszustand wurde verzichtet. Hintergrund sind die vergleichsweise kleinen Feuchtegehalte im Prozessgas (deutlich kleiner als 1 %). Mit den Versuchen sollten folgende Adsorbentien untersucht werden (Tabelle 19).

Tabelle 19: Ausgewählte Adsorbens

Komponente	Abkürzung	Handelsname	Zielkomponente
Alugel - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TM	F200 3/16" SYLOBEAD® MS C 542	H <sub>2</sub> O
Zeolith-Molekularsieb	ZMS	CarboTech CMS H2 47/3	CO, (CH <sub>4</sub> )
PSA Aktivkohle	AK	SYLOBEAD® MS C 542	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>

Die gewählte Reformatgaszusammensetzung basiert auf den Simulationsergebnissen des Dampfreformierungsprozesses für Biogas. Die Simulationen erfolgten nach Abstimmung zwischen den Projektpartnern nach letztem Stand der Prozessparameter. Dies sind im Wesentlichen ein S/C-Verhältnis von 2,7 sowie die als Input definierte Reformertemperatur von 820 °C und ein Arbeitsdruck der Reformierung von 21 bar(a). Unter den beschriebenen Randbedingungen wurde für die Durchbruchversuche die in der Tabelle 20 dargestellte Gaszusammensetzung berechnet.

Tabelle 20: Durch Simulation ermittelte Reformatzusammensetzung bei einem Betrieb der HydroGIn-Anlage mit Biogas

Komponente	Konzentration [%]	Stoffstrom [mol/h]
CH <sub>4</sub>	4,82	482
H <sub>2</sub> O	0	
CO	10,06	1006
H <sub>2</sub>	59,49	5949
CO <sub>2</sub>	25,63	2663
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>10100</b>

Für die Versuche wurde eine Zielreinheit von min. 3.5 (99,95 Vol.-% H<sub>2</sub>) gewählt, hierfür wurden folgende Annahmen getroffen:

- Kohlenmonoxid ist die Komponente welcher zuerst adsorbiert und dann aber in den Adsorbenschichten immer weiter von schweren Bestandteilen verdrängt wird, bis sie schließlich als

erstes durchschlägt (nicht mehr adsorbiert werden kann). Aus diesem Grund wurde der CO als Tracerkomponente für den Durchbruch verwendet [12].

- CO als Tracergas eignet sich besonders, da es in der Abgasanalyse zuverlässig und schnell im ppm-Bereich detektiert werden kann (Auflösung:  $1 \text{ ppm}_v = 0,0001 \text{ Vol.-%}$ ).
- Als Durchbruch wird definiert, wenn der CO-Anteil im Produktgas einen zuvor festgelegten Grenzwert eindeutig übersteigt. Unter der Annahme, dass der Durchbruch erfolgt ist, wenn der Wasserstoff-Anteil im Produktgas unterhalb von 99,995 Vol.-% fällt, wurde die Zielgröße der Verunreinigung auf  $50 \text{ ppm}_v$  im Reingas festgelegt.
- Damit bleiben  $450 \text{ ppm}_v$  Reserve für andere unkritische Spurenstoffe, z.B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  bzw. Restfeuchte.

Die Versuche wurden bei einem Prozessdruck von 15 und 20 bar gefahren. Als GHSV-Werte wurden die gewählten Auslegungsdaten verwendet. Der Volumenstrom der Edukte entspricht der maximal möglichen Leistung des Reformersystems.

Tabelle 21: Auslegungsdaten der PSA-Behälter nach Aspen Simulation Version V9 (HydroGIn-Prozess-Modell, Feedgas: Erdgas)

Auslegungsparameter	Größe	Einheit
Volumenstrom Edukte	163,62	$\text{m}^3/\text{h}$
	45,45	$\text{dm}^3/\text{s}$
Druck Edukte	21	bar(a)
Temperatur Edukte	40	$^{\circ}\text{C}$
Durchmesser Bett	381	mm
1. Adsorber (TM) Höhe Volumen	184 21,0	mm $\text{dm}^3$
2. Adsorber (AK) Höhe Volumen	1238 141,1	mm $\text{dm}^3$
3. Adsorber (ZMS) Höhe Volumen	578 65,9	mm $\text{dm}^3$
Adsorbervolumen gesamt	228,0	$\text{dm}^3$
Raumgeschwindigkeit AK+ZMS	790	$\text{h}^{-1}$
Raumgeschwindigkeit AK	1160	$\text{h}^{-1}$
Raumgeschwindigkeit ZMS	2483	$\text{h}^{-1}$

## 6.2 Versuchsaufbau:

Für die Versuchsdurchführung stand ein ursprünglich für die Katalysatorversuch ausgelegter Teststand zur Verfügung (Abschnitt 5). Am Versuchsstand lassen sich  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in beliebiger Mischung mittels thermischer Massedurchflussregler (MFC) als Feedgas einstellen. Drei Druckregelventile am Ende der Prozesskette können den in der Anlage herrschenden Druck

einstellen, dabei sind maximale Überdrücke von 1 bar, 5 bar, bzw. 25 bar möglich. Für die benötigten Adsorberversuche wurde ein Behälter in die Anlage integriert. In diesen können die jeweiligen Adsorbentien eingefüllt werden. Das Versuchsschema ist in der Abbildung 29 dargestellt. Dabei ist im oberen rechten Bildausschnitt der Adsorberbehälter (PSA-Reaktor) eingezeichnet.

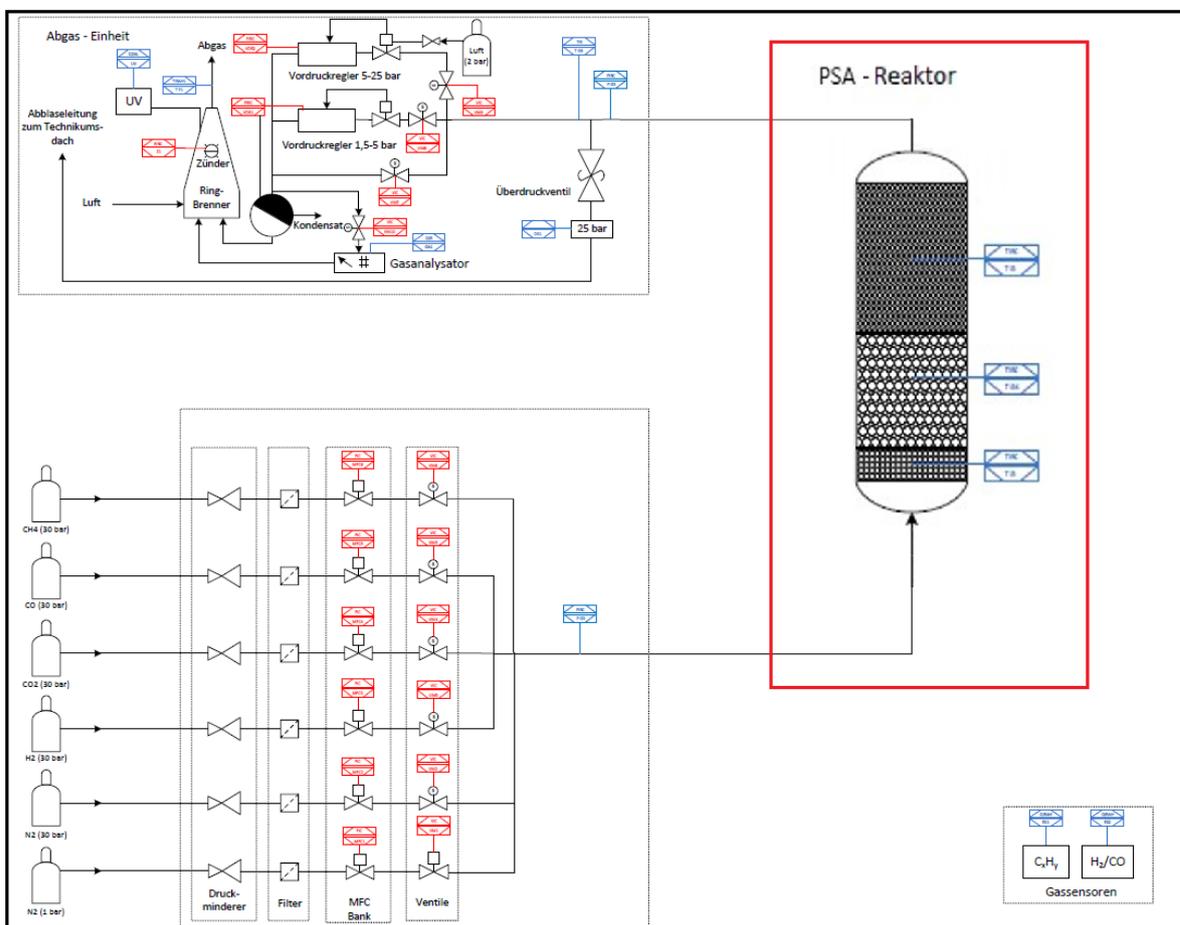


Abbildung 29: Fließschema und Anlagenlayout des Katteststands mit neu entwickeltem PSA-Behälter

Der PSA-Reaktor wurde aus Edelstahl 1.4541 gefertigt, der Innendurchmesser beträgt 43,1 mm und die maximale Schütthöhe 427 mm. Des Weiteren verfügt der Reaktor über 3 Aufnahmen für Thermoelemente zur Überwachung der Temperaturverteilung in den jeweiligen Schüttungen. Diese wurden 35 mm, 300 mm und 420 mm über dem Einlass mittig positioniert. Lochbleche separieren die unterschiedlichen Adsorbentmaterialien voneinander und dienen darüber hinaus am Reaktorboden als Strömungsverteiler um ein gleichmäßiges, vorrangig laminares Durchströmen der Schüttungen zu gewährleisten. Das Füllmittel wird axial von oben über einen Flansch in die Reaktorkammer eingebracht.

Die Steuerung der kompletten Anlage erfolgt mit Hilfe eines hausintern entwickelten LabView-Programmes über einen Messrechner. Dabei erfolgen die Kommunikation sowie Sicherheitsabfrage über eine Rio- und SPS-Einheit des Teststandes. Die Messung der trockenen Gaszusammensetzung erfolgt mittels eines AO2020 ABB-Abgasanalysators und wird bei Umgebungsdruck entnommen, bevor der restliche Gasstrom einer Fackel zugeführt und verbrannt wird. Alle Abgase werden dem technikumsinternen Abgassystem zugeführt.

### 6.3 Versuchsdurchführung

Der PSA-Reaktor wurde in den Teststand integriert und eine Druckprüfung vorgenommen. Die Adsorbenschichten wurden, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, in den Reaktor eingebracht. Der Reaktor wird von unten nach oben in vertikaler Richtung vom Reformatgas durchströmt. In der folgenden Abbildung sind sowohl Material als auch Schüttbetthöhe aufgetragen. Auf das Trocknungsmittel wird verzichtet.

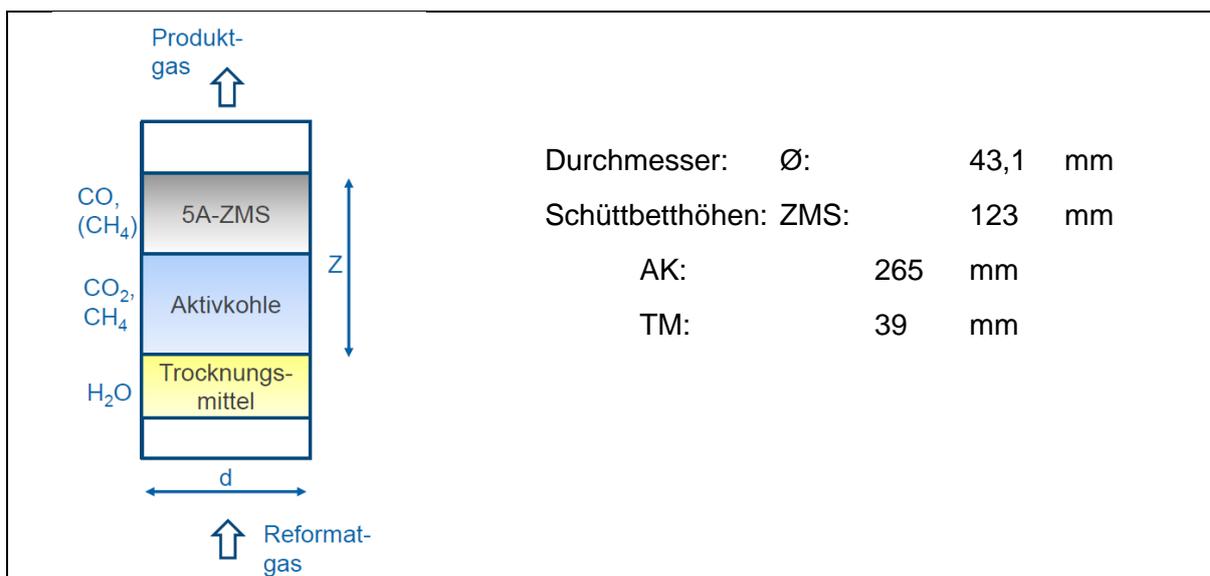


Abbildung 30: Schematischer Aufbau des PSA-Versuchsreaktors mit Adsorbenschichtung, von unten nach oben in Reformatgas-Fließrichtung: Trocknungsmittel, Aktivkohle, 5A-ZMS

Auf Grund der an dem Teststand realisierbaren Durchflussmengen, welche von den MFC begrenzt werden und dem vorgegebenen Gesamt-GHSV-Wert von  $790 \text{ h}^{-1}$  ergibt sich eine maximale Durchflussmenge von  $8,2 \text{ dm}^3/\text{min}$  i.N. und daraus bezogen auf den Reaktordurchmesser ergeben sich Schütthöhen von 123 mm für ZMS und 265 mm für AK.

Die Versuchsdurchführung entspricht dem nachfolgend beschriebenen Prozedere. Nach dem Einfüllen des Adsorbens wurde zunächst der Reaktorbehälter verschlossen und druckgeprüft, um die Anlage mit hochreinem Wasserstoff (Reinheitsklasse 3.5) befüllen zu können. Dabei wurde vor jeder Versuchskampagne die Anlage bei Umgebungsdruck für 5 Minuten mit  $\text{H}_2$  vorgespült, im Anschluss wurde der jeweilige Vordruck eingestellt und der Teststand mit  $\text{H}_2$  aufgedrückt.

Für die Versuche wurde nachfolgend die jeweilige Reformatgaszusammensetzung eingestellt und in die Anlage eingeleitet, diese ist in Tabelle 20 dargestellt. Während des Ablaufes einer Versuchsfahrt wurde die Tracergaskonzentration, in diesem Fall  $\text{CO}$ , in Echtzeit aufgenommen. Die Versuchsdauer richtet sich nach spezifischen Randbedingungen. War auf der Messwertanzeige ein deutlicher Anstieg der  $\text{CO}$ -Konzentrationen über den Grenzwert von 50 ppm festzustellen, wurde die Messkampagne bei einer Überschreitung des Durchbruchgrenzwertes beendet. Die Messwertaufnahme erfolgte hierbei mit Frequenz von 0,2 Hz.

Anschließend wurde, nach jedem Messvorgang, das Adsorptionsbett regeneriert, um es für den nächsten Messvorgang vorzubereiten. Dieser Prozess umfasste zwei Phasen: Im ersten Prozessschritt wurde der Systemdruck auf 2 bar reduziert. Dabei wurde über das Druckregelventil ein automatisiertes Programm mit hinterlegten Druckrampen abgefahren. Nachdem der

Systemdruck auf den Zielwert reduziert wurde, wurde erneut die Anlage mit Wasserstoff gespült bis auf der Messwertanzeige keine weiteren Gasbestandteile außer H<sub>2</sub> detektiert wurden.

Das finale Ziel der Versuche war es die benötigte Zeit für einen Durchbruch des Tracergases unter variablen Bedingungen zu ermitteln und daraus das Betriebsregime der PSA abzuleiten. Auf Grund des komplexen Versuchsaufbaus und der nicht zu vernachlässigenden Länge der Zuleitungen zum Abgasanalysator, wurden vor Beginn der eigentlichen Durchbruchversuche Referenzmessungen durchgeführt. Diese werden im weiteren Bericht als Nulllinien-Versuche bezeichnet. Bei diesen Versuchen wurde der PSA-Reaktor ohne Adsorbierten betrieben und die jeweilige, später getestete Gasmischung eingestellt. Anschließend wurde die Dauer vom Versuchsstart (Einleiten der Gasgemische) bis zum Erreichen der Tracergase in der Messzelle des ABB-Abgasanalysators aufgenommen. Aus diesen Messgrößen lässt sich final die Durchbruchzeit rechnerisch aus nachfolgender Formel ermitteln:

$$\tau_{Durchbruch} = \tau_{Adsorptionsversuch} - \tau_{Offset} \quad (9)$$

Der Reaktor wurde für die Nulllinien-Versuche mit inerten Füllkörpern in geeigneter Proben-geometrie befüllt. Das simuliert die sich einstellenden Strömungszustände und Druckverluste. Daraus resultiert schließlich eine Verzögerung der Detektion und damit die Offset-Zeit.

#### 6.4 Ablauf der Messkampagnen und Auswertung:

Das Durchbruchverhalten wurde bei den folgenden Versuchsparametern aufgenommen:

- Reformat aus Biogas bei 25 °C und 16 bar(a)
- Reformat aus Biogas bei 25 °C und 21 bar(a)

Dabei wurden für jeden einzelnen Versuchsparametersatz jeweils vier Messreihen durchgeführt. Im Anschluss wurden aus allen Messwerten die Mittelwerte gebildet und somit die Durchschnittskurven mit der jeweiligen Durchbruchzeit bestimmt, sodass sich für jeden Parametersatz eine mittlere Durchbruchzeit ergibt. Die CO-Konzentrationen wurden in ppm<sub>v</sub> über die Versuchsdauer aufgetragen. Für die Auswerteroutine wurde dieses Verfahren auf alle ermittelten Messwerte angewendet.

#### 6.5 Ergebnisse der Durchbruchversuche:

Die Untersuchungen mit Reformatgas aus Biogas konnten erfolgreich für Drücke von 15 bar und 20 bar durchgeführt werden, hierbei wurden die Adsorbentien und Schütthöhen der HydroGIn-Anlage nicht verändert. Der Volumenstrom und damit die GHSV in diesen Versuchen betragen unverändert 8,2 dm<sup>3</sup>/min (i.N.).

Zur Übersicht beider Kampagnen wurden die gewonnenen Ergebnisse in Abbildung 31 vergleichend aufgetragen. Die Durchbruchzeiten wurden nach Gleichung 9 berechnet. Bei einer gleichbleibenden Temperatur von  $\vartheta_{\text{Gas}} = 25 \text{ °C}$  aber einem Druckanstieg um 5 bar konnte bei den Biogasgemischen eine Verlängerung der Durchbruchzeit festgestellt werden, diese lag ca. 6,5 % höher als bei 15 bar.

Ebenfalls wurden während der Versuchsdurchführung die Gaskomponenten CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> messtechnisch erfasst und mitgeschrieben. Die Konzentrationen von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> im Abgas wiesen während der Versuchsdurchführung keinen Anstieg auf. Somit kann festgestellt werden,

dass es in allen durchgeführten Versuchen zu keinem Durchbruch dieser Gasbestandteile gekommen ist. Die Durchbruchzeiten betragen im Mittel für die Versuche mit 15 bar 222 Sekunden (3,7 Minuten) und für 20 bar 228 Sekunden (3,8 Minuten). Somit ergibt sich für die Auslegung der Ventilsteuerzeiten der PSA, bei denen die reine Adsorptionszeit 2 Min. beträgt, ein Sicherheitsfaktor von 1,9.

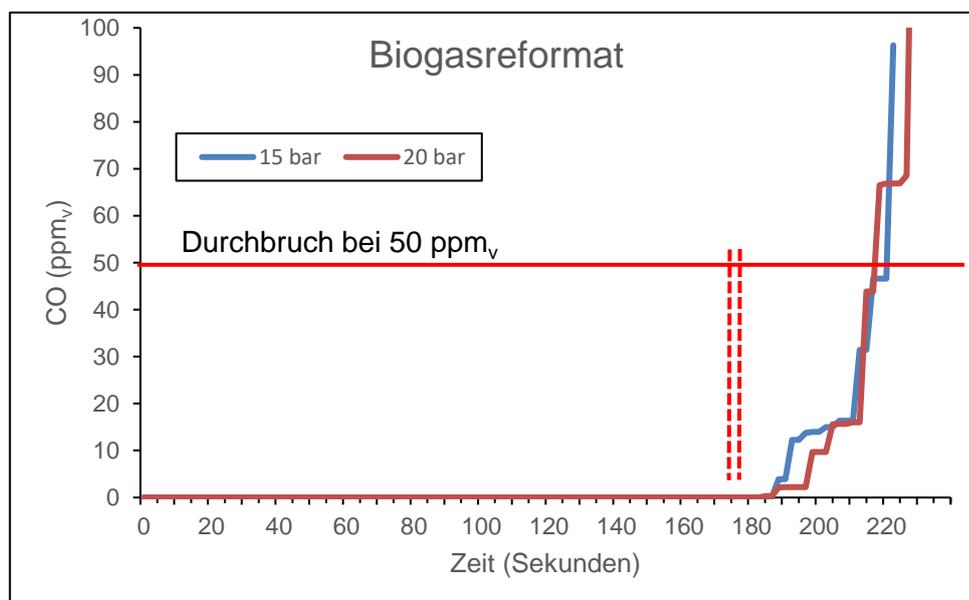


Abbildung 31: Vergleichende Darstellung der Durchbruchkurven von Biogas bei 21 bar(a) und 16 bar(a) bei einer Temperatur von 25 °C

Die Vorversuche zur Prereformierung von Rohbiogas zeigten, dass durch die erforderlich gewordene Luftzugabe in der Entschwefelung keine Beeinträchtigung der eingesetzten Adsorbentien für die H<sub>2</sub>-Feinreinigung zu erwarten wäre, da der Sauerstoff bereits im Prozess vollständig umgesetzt wird. Versuche mit dem Schwerpunkt N<sub>2</sub> wurden nicht durchgeführt, da die tatsächliche Reformatgasbeladung unterhalb von 450 ppm<sub>v</sub> liegen würde.

## 6.6 Untersuchungen zur Optimierung der Adsorberbetten in der PSA-Anlage:

Die erweiterten Untersuchungen zur Standzeitoptimierung der PSA mit Synthesegas aus der Biogasreformierung konnten erfolgreich durchgeführt werden, das Hauptaugenmerk lag insbesondere auf der Optimierung des eingesetzten Adsorbens, sowie angepasster Schütthöhen. Ziel war es, die Geometrie der HydroGIn-Anlage beizubehalten, jedoch eine für die zuvor ermittelten Synthesegaszusammensetzungen angepasste Schüttung zu finden. Der Volumenstrom in den durchgeführten Versuchen betrug unverändert 8,2 dm<sup>3</sup>/min (i.N.) und damit die GHSV. Im Folgenden ist ein Vergleich der Kampagne bei Beibehaltung der eingesetzten Adsorbenschüttung (Test 1) sowie mit einer angepassten Schüttung (Test 2) dargestellt.

Die Versuche wurden bei konstant gehaltener Temperatur von  $\vartheta_{\text{Gas}} = 25 \text{ °C}$  und einem Druck von 21 bar(a) durchgeführt. Für die an dieser Stelle gezeigte Versuchsreihe „Test 2“ (Abbildung 32) wurde die Menge des eingesetzten Zeolithen um 20 Vol.-% erhöht und die Aktivkohle um diesen Anteil reduziert. Somit bleibt das Volumen der Schüttung konstant und die Raumgeschwindigkeit als Auslegungsgröße erhalten.

Für jede Versuchsreihe liegen jeweils vier Messreihen zugrunde. Im Anschluss wurden aus allen Messwerten die Mittelwerte gebildet und somit die Durchschnittskurven mit der jeweiligen Durchbruchzeit bestimmt.

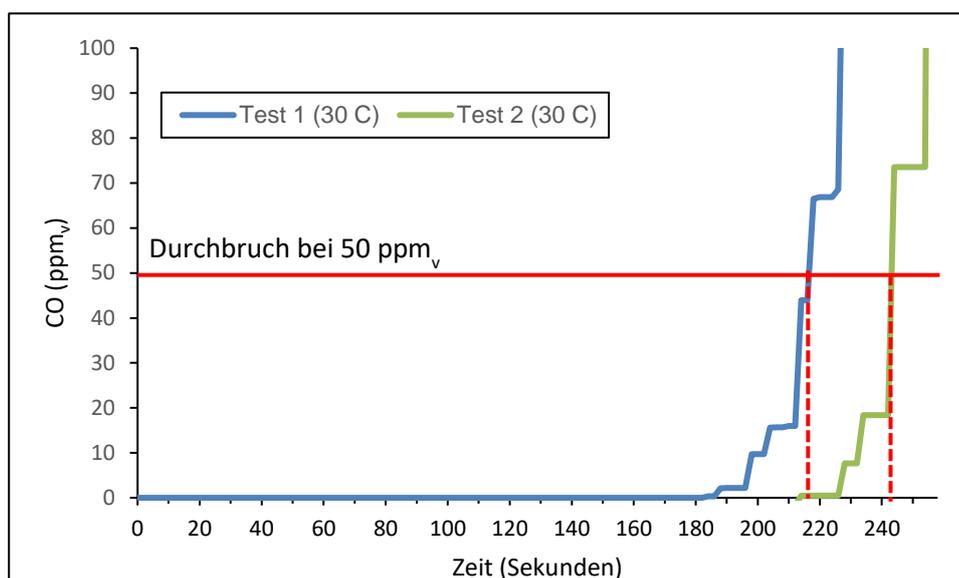


Abbildung 32: Vergleichende Darstellung der Durchbruchkurven von Biogas bei 21 bar(a) und bei einer Temperatur von 25 °C mit geänderter Schüttung (ZMS +20 Vol.-%, Aktivkohle – 20 Vol.-%)

Durch die Anpassung des Adsorberbettes konnte eine deutliche Verlängerung der Durchbruchzeit für das Tracergas CO festgestellt werden, diese lag ca. 13,5 % höher als bei unveränderten Schichtdicken. Für alle durchgeführten Versuche wurden ebenfalls die weiteren im Reformatgas enthaltenen Gaskomponenten CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> messtechnisch erfasst. Wie schon zuvor wiesen die Konzentration von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> im Abgas keinen Anstieg vor dem Durchbruch des Tracergases auf. Die durchschnittliche Adsorptionszeit konnte um ca. 30 Sekunden verlängert werden. Durch diese Maßnahme kann die Lebenszeit der PSA-Anlage insgesamt verlängert werden, da die Adsorptionszyklen verlängert werden und somit weniger Ventilschaltungswechsel benötigt werden.

## 7 Scale-Up der BioHydroGen-Anlage auf 300 m<sup>3</sup>/h i.N. H<sub>2</sub>

Basierend auf der Anlagenkapazität von 100 m<sup>3</sup>/h (i.N.) Wasserstoff der Versuchsanlage erfolgte im Projekt eine Betrachtung zu einer geeigneten Anlagegröße für eine Umsetzung des Verfahrens an Biogasanlagen der BALANCE. Von BALANCE werden derzeit 41 Biogasanlagen in Nord- und Ostdeutschland betrieben. Eine Auswahl der Anlagen, für die in den nächsten Jahren die Vergütung für die Stromerzeugung nach EEG ausläuft, hat ergeben, dass eine Skalierung der Wasserstoffherzeugung auf 300 m<sup>3</sup>/h i.N. sinnvoll ist. Derartige Anlagen könnten bei kleineren Biogasanlagen bereits eingesetzt werden, bei größeren Anlagen wäre eine modulare Installation möglich. Die Biogasanlagen, die gegenwärtig mit Blockheizkraftwerken zur Stromerzeugung ausgestattet sind und für die die Wasserstoffherzeugung ein mögliches Nachnutzungskonzept darstellt weisen vorrangig eine eher geringe Anlagenkapazität auf im Vergleich zu Biomethan-anlagen, die das Rohbiogas erst aufbereiten und anschließend ins Erdgasnetz einspeisen. Wenn die BHKW-Biogasanlagen auf Wasserstoffherzeugung umgerüstet werden, ist zu beachten, dass bei einem Wegfall des BHKW die Wärmeerzeugung für die Fermenterbeheizung im Winterhalbjahr anderweitig abgesichert werden müsste (z.B. über Biogaskessel). In diesem Fall stünde im Sommer mehr Biogas für die Wasserstoffherzeugung zur Verfügung als im Winter. Um diesen Fall zu vermeiden wurde berücksichtigt, dass neben der Wasserstoffherzeugung aus Biogas ein (kleineres) BHKW (weiter)betrieben werden sollte, um Strom aber auch die zumindest im Winter benötigte Wärme produzieren zu können. Aus diesen Überlegungen heraus wurde die Anlagenkapazität von 300 m<sup>3</sup>/h i.N. Wasserstoff abgeleitet, um mit einer verbleibenden Biogasmenge weiterhin ein BHKW betreiben zu können.

Folgende Stoffströme ergeben sich für nachfolgende Randbedingungen:

- Nutz-Volumenstrom Wasserstoff 300 m<sup>3</sup>/h i.N.
- S/C = 2,7
- Temperatur Reformer 820 °C
- Druck Reformer 20 bar
- Wirkungsgrad PSA 80 %

Tabelle 22: Ergebnisse der Simulation in Aspen Plus für eine 300 m<sup>3</sup>/h i.N. Wasserstoff-Anlage

Stoffstrom	Element X <sub>i</sub> in Mol.-%	Druck [bar(a)]	Molstrom [kmol/h]	Massenstrom [kg/h]	Volumen- strom [m <sup>3</sup> /h (i.N.)]
Prozessgas [PG]	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1,15	11,46	337,47	259,15
	53/47				
Heizgas [HG]	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1,15	0	0	0
	53/47				
H <sub>2</sub> Produktgas	H <sub>2</sub>	21	13,38	26,98	300
	100				
Rohwasser	H <sub>2</sub> O	1,013*	20,675	372,59	0,298
	100				

Stoffstrom	Element X <sub>i</sub> in Mol.-%	Druck [bar(a)]	Molstrom [kmol/h]	Massenstrom [kg/h]	Volumen- strom [m <sup>3</sup> /h (i.N.)]
Prozess- wasser [PW]	H <sub>2</sub> O	1,013*	16,54	298,07	0,099
	100				
Brennluft (λ=1,3) [BL]	Luft (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	1,013	34,44	993,64	771,95
	21/79				
Abgas	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1,013	46,43	1432,44	1040,76
	13/25/4/58				
Abwasser	H <sub>2</sub> O	1,013	9,42	169,76	0,169
	100				

\* Abhängig vom Leitungsdruck des Trinkwassernetzes

## 8 Wirtschaftlichkeitsanalyse der BioHydroGen-Anlage

### 8.1 Voraussetzungen und Annahmen

Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse wurde durchgeführt für die Versuchsanlage mit einer Kapazität von 100 m<sup>3</sup>/h i.N. H<sub>2</sub>, die skalierte Anlage mit 300 m<sup>3</sup>/h i.N. H<sub>2</sub> sowie für 2 Anlagen alternativer Anbieter mit ebenfalls 300 m<sup>3</sup>/h i.N. H<sub>2</sub>, die sich derzeit in der Entwicklung befinden und in naher Zukunft auf dem Markt verfügbar sein werden. Die Abschätzung der CAPEX für die 100 m<sup>3</sup>/h i.N. - Anlage aus dem Projekt erfolgte im Unterauftrag durch das DBI, welches hierfür übliche Kostenschätzmethoden angewendet hat. Weiterhin wurde vom DBI angegeben, welche Kosten für Funktionsmaterialien (Katalysatoren, Adsorbentien) anzusetzen sind und wie oft diese getauscht werden müssen. Die CAPEX für die Skalierung der Anlage von Multi auf 300 m<sup>3</sup>/h i.N. wurden von TUBAF auf vergleichbarer Basis geschätzt.

Die Eingangsgrößen für den Bedarf an Biogas, Strom, Wasser etc. stammen aus dem Modell der TUBAF. Auf Basis dieser Werte und den von der VNG getroffenen Annahmen für die spezifischen Kosten der Medien wurden anschließend die OPEX berechnet.

Für die Gesamtanlage wurde eine Nutzungsdauer von 15 Jahren unterstellt. Die Prämissen der VNG für WACC und weitere Parameter sind zugrunde gelegt worden. Zusätzlich wurden Angaben der beiden betrachteten alternativen Anlagen einbezogen und im Vergleich zur Multi-300-Anlage ausgewertet. Für alle Anlagen wurde die Anzahl der Volllaststunden mit 8200 h/a angenommen. Die Auswirkungen von Variationen der Parameter sind im Abschnitt 8.3 betrachtet worden.

In der Kalkulation wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit für alle Anlagen ein Druckniveau von 20 bar für den produzierten Wasserstoff angenommen. Für die betrachteten alternativen Anlagen, bei denen die Dampfreformierung bei einem geringeren Druck betrieben wird, wurde eine Nachverdichtung des Wasserstoffs auf 20 bar berücksichtigt.

Für den Absatz des Wasserstoffs wird vorrangig von einer Vermarktung im Verkehrssektor ausgegangen. Entspr. 37. BImSchV ist biogener Wasserstoff, der in Straßenfahrzeugen eingesetzt wird, ein Biokraftstoff und ab dem 1.7.23 auf die Verpflichtungen nach § 37 a Absatz 1 Satz 1 und 2 i.V.m. Absatz 4 des BImSchG anrechenbar, wenn er aus Rohstoffen nach Anlage 1 der 38. BImSchV hergestellt worden ist und den Anforderungen an Biokraftstoffe nach der Biokraft-NachV entspricht. Entsprechend der Anforderungen von § 6 der Biokraft-NachV sowie der REDII Art. 29 Abs. 10 ist eine Treibhausgaseinsparung von mindestens 65 % zu erreichen. Die Anrechnung erfolgt mit dem Faktor 2 analog den Vorgaben für fortschrittliche Biokraftstoffe der 38. BImSchV. Für Anlagen der BALANCE, für die eine Wasserstoffproduktion betrachtet wird, kann derzeit von einem Wirtschaftsdüngeranteil zwischen 0 und etwas über 20 % energetisch bezogen auf das produzierte Biogas ausgegangen werden. Für die Anlage in Gordemitz, die im Projekt als Standort gewählt wurde, beträgt der Wirtschaftsdüngeranteil bezogen auf das Jahr 2023 ca. 20 %, weshalb für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von diesem Wert als Basis ausgegangen wurde. Insbesondere die Beschränkung der Rohstoffe auf die in Anlage 1 der 38. BImSchV genannten Substrate bewirkt, dass in Bezug auf die derzeit von BALANCE zur Biogasherstellung eingesetzten Rohstoffe nur der aus Wirtschaftsdünger hergestellte Biogasanteil zur Herstellung fortschrittlicher Biokraftstoffe genutzt werden kann. Somit können nur für aus diesem Teil des Biogases hergestellter Wasserstoff bei Einsatz in Straßenfahrzeugen Zusatzerlöse aus der THG-Quote berücksichtigt werden. Diese THG-Quotenerlöse werden zwar beim Inverkehrbringen der Kraftstoffe erzielt, da hierdurch jedoch dessen Zahlungsbereitschaft entsprechend zunimmt werden diese im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsbewertung der Anlage mitberücksichtigt. Die Höhe

der THG-Quotenerlöse ist abhängig von der THG-Einsparung des Wasserstoffs im Vergleich zum fossilen Referenzwert (Basiswert 94,1 kgCO<sub>2</sub>/GJ, jährl. Reduzierung des Basiswertes entsprechend gesetzl. Minderungsquote). Für den aus reinem Wirtschaftsdünger hergestellten Wasserstoff ergibt sich ein negativer Wert für die THG-Emissionen von -133 gCO<sub>2</sub>Äquivalent/MJ Wasserstoff, siehe Tabelle 23. Hierzu wurde der Standardwert aus der REDII für die Herstellung von Biomethan aus Wirtschaftsdünger genutzt (Biogasanlagen mit abgedecktem Gärrestlager, Abgasnachverbrennung). Von diesem abgezogen wurden die mit der Biomethanaufbereitung in Zusammenhang stehenden Emission, um die Emissionen bezogen auf Rohbiogas zu erhalten. Der sich ergebende Wert ist negativ, weil durch die Nutzung von Wirtschaftsdünger zur Biogaserzeugung Emissionen vermieden werden, die als Gutschrift verrechnet werden. Dieser Wert wurde anschließend auf Wasserstoff umgerechnet, wobei auch die Konversionsverluste von Biogas zu Wasserstoff berücksichtigt wurden. Für den Strombedarf des Prozesses der Wasserstoffherzeugung sowie einer anschließenden Verdichtung wurden die Emissionen in Bezug auf den Strommix in Deutschland kalkuliert. Da von einer Nutzung des Wasserstoffs im Verkehrssektor ausgegangen wird, ist eine Verdichtung auf ein hierfür typisches Druckniveau berücksichtigt worden.

Tabelle 23: Berechnung THG-Emissionen unter Berücksichtigung der disaggregierten Standardwerte der REDII

THG-Quelle	CO <sub>2</sub> -Äquivalente bez. auf Energieinhalt H <sub>2</sub> [g/MJ]
THG-Emissionen Wasserstoff aus Biogas (Umrechnung Biogas zu Wasserstoff sowie Konversion)	-151,9
Strombedarf für Dampfreformierung (Strommix D)	11,9
Verdichtung auf 300 bar (Strommix D)	7
<b>Gesamt</b>	<b>-133</b>

Die hieraus abgeleiteten THG-Quotenerlöse, die auf VNG-internen Annahmen für die Entwicklung der THG-Quotenpreise beruhen, wurden für verschiedene Wirtschaftsdüngeranteile im Modell berücksichtigt. Die Basisannahme spiegelt einen Wirtschaftsdüngeranteil von 20 % wider.

Es wurde weiterhin angenommen, dass der aus o.g. Gründen nicht für Straßenverkehrsfahrzeuge einsetzbare Wasserstoff an industrielle Abnehmer vermarktet werden kann.

Ein Transport des Wasserstoffs von der Biogasanlage zum Kunden kann entweder über eine Wasserstoffleitung abgewickelt werden, sofern zukünftig an Biogasanlagen verfügbar, oder aber über einen Trailertransport erfolgen. Eine Einspeisung des erzeugten Wasserstoffs ins Erdgasnetz wird als nicht zielführend angesehen, weil durch die Vermischung mit Erdgas eine spätere Separation nicht wirtschaftlich sinnvoll wäre.

Im Projekt wird grundsätzlich von einer Einspeisung des Wasserstoffs in eine Wasserstoffleitung ausgegangen, weshalb die Betrachtung einer Trailerabfüllung und Lieferung des Wasserstoffs kein geplanter Bestandteil des Projektes war.

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, wurden im Projekt durch die nachträgliche Aufnahme von SOL als assoziiertem Partner jedoch trotzdem Rahmenbedingungen zur Trailerabfüllung des Wasserstoffs geprüft. Zu berücksichtigen sind hierbei insbesondere der Bau der Abfüllbuchten, die Verdichtung und Zwischenspeicherung des Wasserstoffs an der Biogasanlage sowie die Trailerlogistik. Je nach Konzept ist davon auszugehen, dass mit signifikanten Zusatzkosten zu rechnen ist, die bis zur Belieferung eines Kunden mit dem Wasserstoff anfallen.

Im Rahmen des Projektes sollte auch die Möglichkeit einer CO<sub>2</sub>-Abscheidung für die BioHydroGen-Anlage geprüft werden. Hierfür gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit ist die Berücksichtigung einer CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus dem Offgas der PSA-Anlage, in der der reine Wasserstoff vom Restgas abgetrennt wird. Das Offgas enthält etwa 50 % CO<sub>2</sub>, der Rest der enthaltenen Gase verteilt sich auf H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub>. Die zweite Möglichkeit ist die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom nach Nutzung des PSA-Offgas zur Beheizung des Reformers. Dies wäre die bevorzugte Variante, da hiermit auch das aus der Verbrennung der heizwertreichen Restgase entstehende CO<sub>2</sub> mit abgetrennt werden kann. Da die Verbrennung zur Beheizung des Reformers allerdings mit Luftsauerstoff vorgesehen ist, ist der Stickstoffgehalt im entstehenden Abgas relativ hoch und somit der volumetrische CO<sub>2</sub>-Gehalt geringer. Für beide Varianten müsste eine CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem Offgas bzw. Rauchgas erfolgen, bevor eine CO<sub>2</sub>-Verflüssigung stattfinden kann. Die im Projekt vorliegenden Daten haben jedoch nicht für eine Berücksichtigung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Verflüssigung im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ausgereicht.

Grundsätzlich bietet die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Nutzung die Möglichkeit den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des hergestellten Wasserstoffs zu reduzieren, wenn das CO<sub>2</sub> einer Nutzung zur Substitution von fossilem CO<sub>2</sub> zugeführt wird. Weiterhin kann über den Absatz des flüssigen CO<sub>2</sub> ein Zusatzerlös generiert werden. Zusätzlich sind jedoch Investitions- und Betriebskosten für die Anlagentechnik zu berücksichtigen. Weiterhin lohnt sich der Verkauf von CO<sub>2</sub> und der damit notwendige Transport per Trailer eher für größere Mengen CO<sub>2</sub> an Biogasanlagen. Aus diesem Grund wäre eine Wirtschaftlichkeit für die hier betrachtete Anlagengröße nicht zu erwarten gewesen.

## 8.2 Wirtschaftlichkeit und Geschäftsmodell

Im Rahmen des AP5.1 erfolgte die Berechnung der Wirtschaftlichkeit für die im Projekt betrachtete Anlage mit einer Kapazität von 100 m<sup>3</sup>/h i.N. Wasserstoff. Diese Anlage weist erwartungsgemäß die höchsten Gestehungskosten für den Wasserstoff auf, da es sich hierbei um die Versuchsanlagengröße handelt. Für die Kalkulation der LCOH (levelized cost of hydrogen) wurden im Modell die Verzinsungsansprüche in Form des WACC aufgenommen. Abbildung 33 zeigt die Zusammensetzung der LCOH. Fixed OPEX inkludieren alle nicht produktionsmengenabhängigen Ausgaben, unter anderem Versicherungen, Wartungskosten und Personalkosten. Sonstige Kosten inkludieren unter anderem Steuern sowie Wasserkosten. Die Stromkosten sind separat aufgeführt, wobei hier der Biogasverdichter den größten Anteil am Stromverbrauch hat.

Die LCOH entsprechen dem Abnahmepreis, der für den Wasserstoff erzielt werden muss, um einen Kapitalwert von 0 zu erreichen, also die Mindestverzinsungsansprüche des Projektes zu erreichen. Die Berücksichtigung von THG-Quotenerlösen führt zu einer entsprechenden Reduzierung der LCOH. Je höher die Quotenerlöse ausfallen, desto geringer ist der zu erzielende Preis für den Absatz des Wasserstoffs. Eine weitere Verringerung der LCOH könnte durch den zusätzlichen Verkauf des abgeschiedenen CO<sub>2</sub> erzielt werden, was aber wie bereits erwähnt, nicht monetär bewertet werden konnte. Die drei größten Anteile an den LCOH stellen CAPEX, Kosten für Biogas und Kosten für OPEX dar.

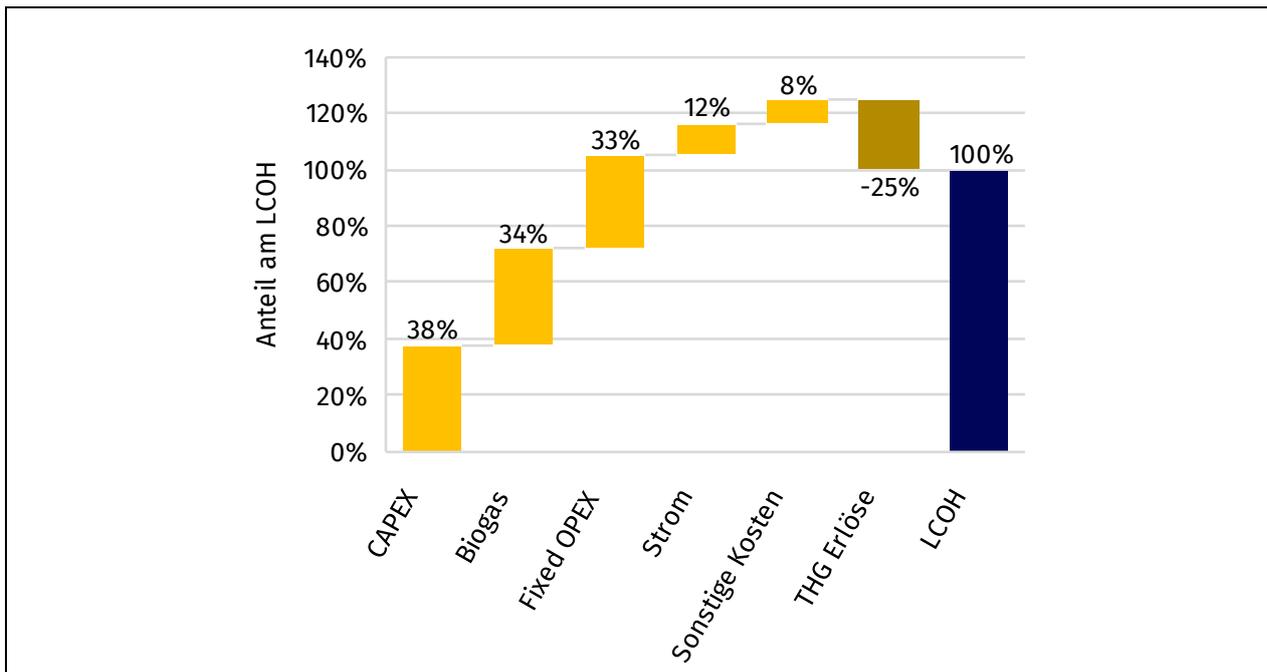


Abbildung 33: LCOH für die Anlage 100 m³/h i.N.

Abbildung 34 zeigt die LCOH einer auf eine Kapazität von 300 m³/h i.N. Wasserstoff skalierten Anlage. Aufgrund der Skaleneffekte unterscheidet sich die Verteilung der Kostenanteile zur Versuchsanlage, die drei größten Einflussgrößen bleiben jedoch bestehen.

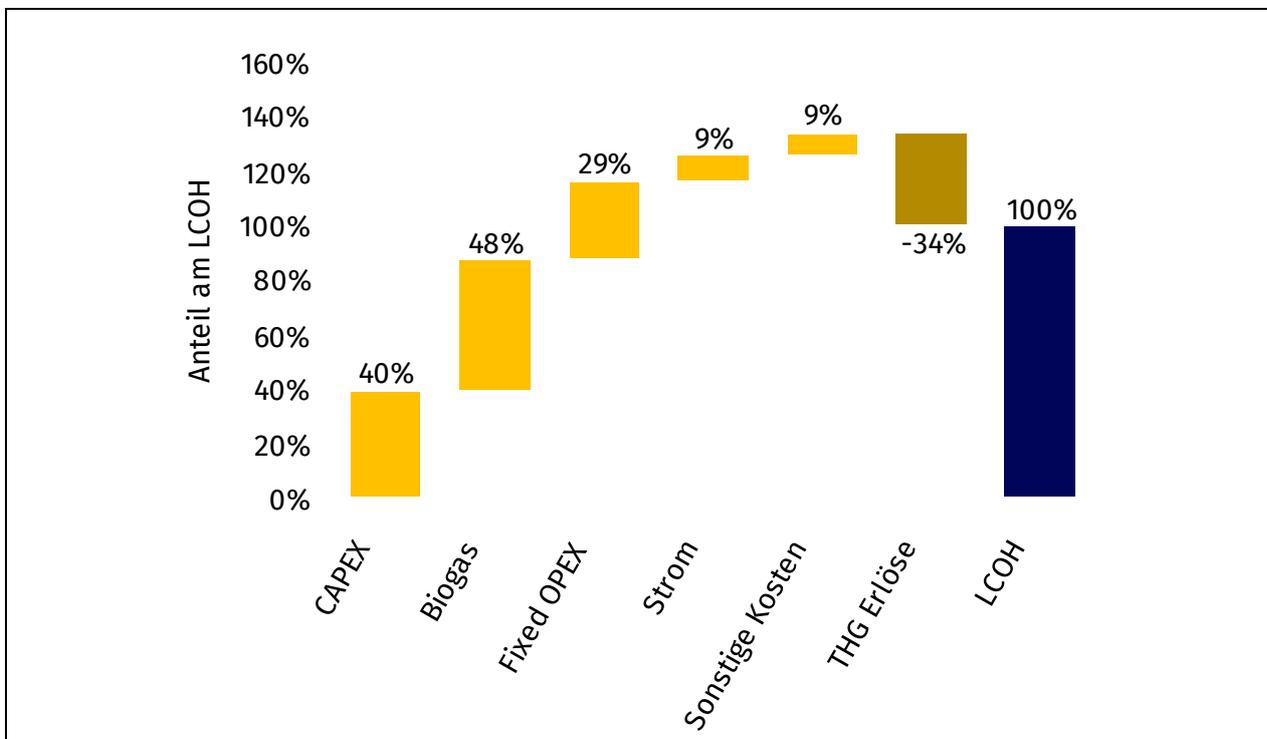


Abbildung 34: LCOH für die Anlage 300 m³/h i.N.

Im Projekt wurden neben der skalierten BioHydroGen-Anlage noch 2 weitere auf dem Markt verfügbare Alternativen mit einer Produktionskapazität von 300 m<sup>3</sup>/h i.N. Wasserstoff ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 35 aufgeführt.

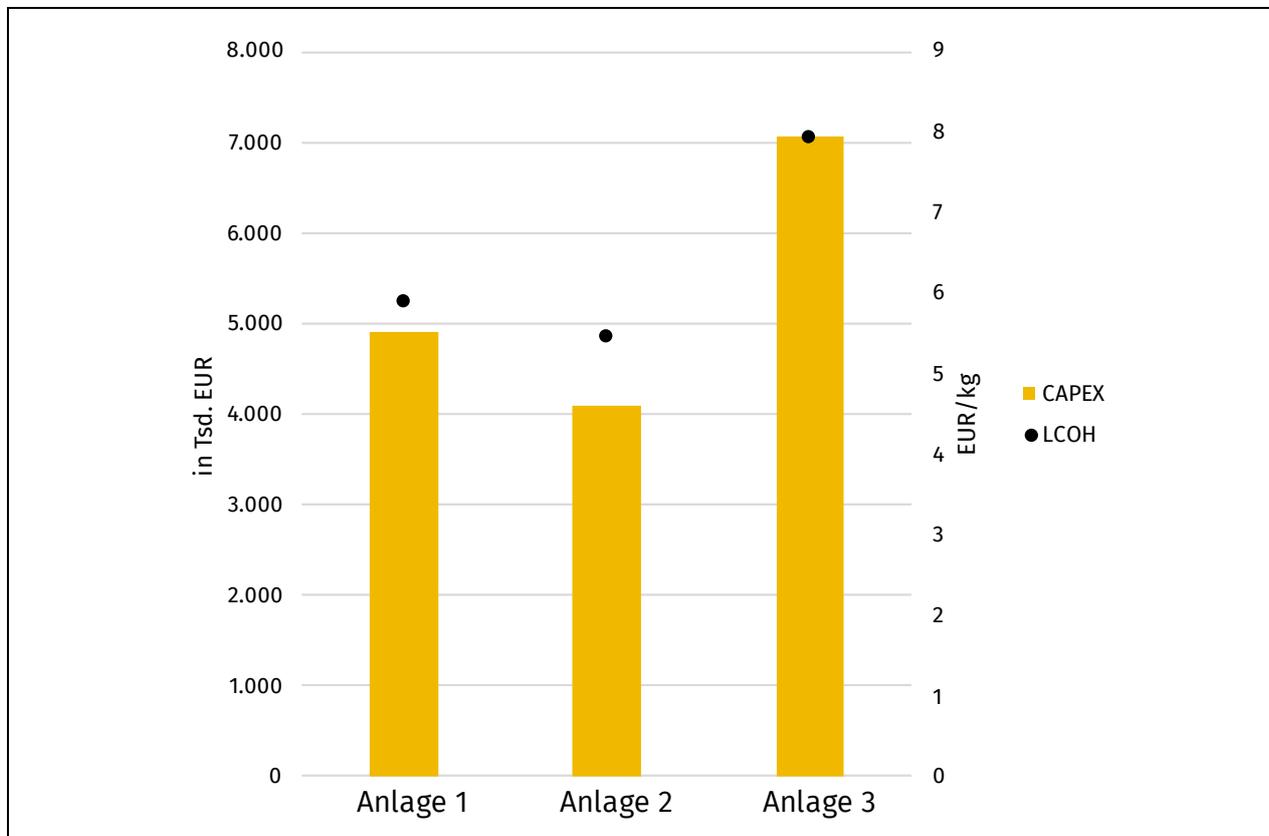


Abbildung 35: Darstellung von CAPEX und LCOH für die Anlagen mit einer Produktionskapazität von 300 m<sup>3</sup>/h i.N. Datenstand Mai 2024.

Die LCOH liegen für die Median-Anlage bei etwa 5,9 EUR/kg. Wie in der Abbildung 35 zu erkennen ist, haben die CAPEX-Kosten einen sehr hohen Einfluss auf die resultierenden Wasserstoffgestehungskosten. Die niedrigsten LCOH können bei Anlage 2 erzielt werden, bei welcher korrelierend mit den geringsten Anschaffungskosten gerechnet wurde.

Als Vergleichsgröße hierzu wurde der Mittelwert des EEX Hydrix Index [13] zwischen Januar und Juli 2024 herangezogen. Dieser beträgt für den genannten Zeitraum 7,72 EUR/kg und ergibt sich aus den Preisen für Angebot und Nachfrage von grünem Wasserstoff. Damit berücksichtigt er die Zahlungsbereitschaft der Kunden und stellt den Preis dar, den Abnehmer für Wasserstoff bezahlen. Die LCOH der Anlagen 1 und 2 liegen deutlich unter dem Hydrix, die LCOH von Anlage 3 liegen leicht über dem Hydrix. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Erzeugung von Wasserstoff aus Biogas zu Kosten deutlich unter dem aktuellen Handelspreis für grünen Wasserstoff möglich ist.

## 8.3 Sensitivitäten

### 8.3.1 Sensitivitätsanalyse für verschiedene Parameter

Es wurde eine Sensitivitätsbetrachtung durchgeführt für die Median-Anlage mit Variation der Parameter CAPEX, Biogaskosten, Stromkosten sowie jährliche Nichtbetriebsstunden.

Bei den Volllaststunden wurde im Basisfall mit 8200 h/a gerechnet. Bildet man die Differenz zu den Stunden eines Jahres ergeben sich somit 560 h/a in denen die Anlage aufgrund Wartung/Ausfällen nicht in Betrieb ist. Bezogen auf diesen Parameter erfolgte die Variation + 50 % (zusätzlich treten 280 Nichtbetriebsstunden auf und die Anlage weist demnach Volllaststunden von 7290 h/a auf) und - 30 % (es treten 168 Nichtbetriebsstunden weniger auf als im Basisfall und die Anlage weist demnach Volllaststunden von 8368 h/a auf).

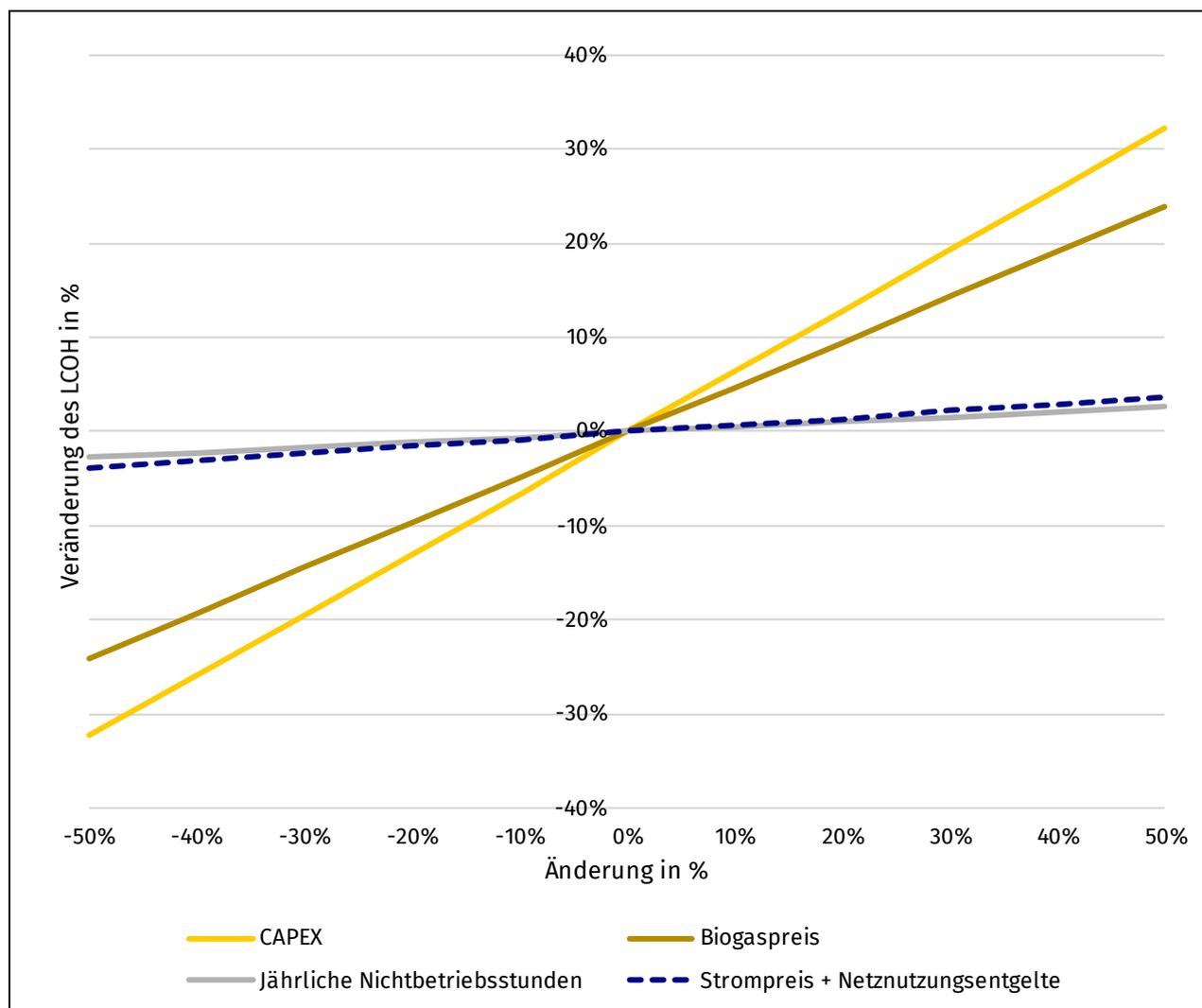


Abbildung 36: Sensitivitätsanalyse für die Median-Anlage

Aus Abbildung 36 ist ersichtlich, dass eine Abweichung des CAPEX den größten Einfluss auf die LCOH hat im Vergleich zu den weiteren variierten Parametern. Zusätzlich hat der Biogaspreis einen signifikanten Effekt auf die LCOH. Variationen in den jährlichen Nichtbetriebsstunden und dem Strompreis haben verglichen mit den anderen Parametern den geringsten Einfluss auf die LCOH. So führt eine Reduktion des CAPEX um 10 % bereits zu einer Verringerung der LCOH um 6,6 %. Kann der CAPEX sogar um 30 % reduziert werden, geht das mit einer Verringerung der LCOH um 20 % einher.

Gegenüber den zum Zeitpunkt der Projektantragstellung (2021) angenommenen Gestehungskosten für den Wasserstoff haben sich diese basierend auf der allgemeinen Marktentwicklung ebenfalls nach oben entwickelt. Hierzu tragen vor allem die für Anlagen der chemischen Industrie

gestiegenen Preisindizes für Anlagenkomponenten sowie auch der seitdem gestiegene Biogaspreis bei.

Wie in der Sensitivitätsbetrachtung ersichtlich besteht insbesondere bei Erreichung von Reduktionen im CAPEX z.B. aufgrund einer Serienfertigung großes Potenzial für eine Senkung der LCOH.

### **8.3.2 Sensitivitätsanalyse bezogen auf THG-Quotenerlöse**

Wie zuvor beschrieben wurde im Basisfall ein Wirtschaftsdüngeranteil von 20 % angenommen. Nachfolgend wurde eine Analyse durchgeführt mit Variation dieses Anteils zwischen 0 % (kein Wirtschaftsdüngeranteil) und 100 % (ausschließlich Verwendung von Wirtschaftsdünger). Eine Verwendung von reinem Wirtschaftsdünger würde jedoch Anpassungen an der unterstellten Biogasanlage mit sich bringen und führt zu deutlich höheren Gestehungskosten für das Biogas. In diesem Fall wurde für die Betrachtung der THG-Quote bei Verwendung von 100 % Wirtschaftsdünger eine Steigerung des Biogaspreises von 92 % angenommen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind jedoch nur als indikativ zu betrachten.

Die absolute Höhe der erzielbaren THG-Quotenerlöse ist weiterhin abhängig von den Quotenpreisen am Markt, die in letzter Zeit stark gefallen sind. Für die Bewertung im Modell wurden VNG-interne Annahmen für die weitere Entwicklung des THG-Quotenmarktes zugrunde gelegt. Als Basiswert wurde wie in der 38. BImSchV festgelegt 94,1 kg CO<sub>2</sub>/GJ verwendet. Für die spezifischen Emissionen von biogenem Wasserstoff aus Wirtschaftsdünger wurde ein Wert von -133 kgCO<sub>2</sub><sup>Äquivalent</sup>/GJ H<sub>2</sub> angenommen. Mehrfachanrechnung wurde mit einem Faktor von 2 berücksichtigt.

Der Anteil des Wirtschaftsdüngers hat, wie aus Abbildung 37 ersichtlich, einen großen Einfluss auf die LCOH der Anlagen. Während alle Anlagen bei einer Nichtanrechnung der THG-Quote in einem Bereich von über 7,5 €/kg liegen, würde eine Erhöhung des Wirtschaftsdüngeranteils auf 50 % die LCOH aller Anlagen unter 5 €/kg bringen. Die LCOH bei 100 % Wirtschaftsdüngereinsatz ist aufgrund der Unsicherheiten der veränderten Gestehungskosten, wie oben erwähnt, nur als Spektrum angegeben und liegt nochmal deutlich darunter.

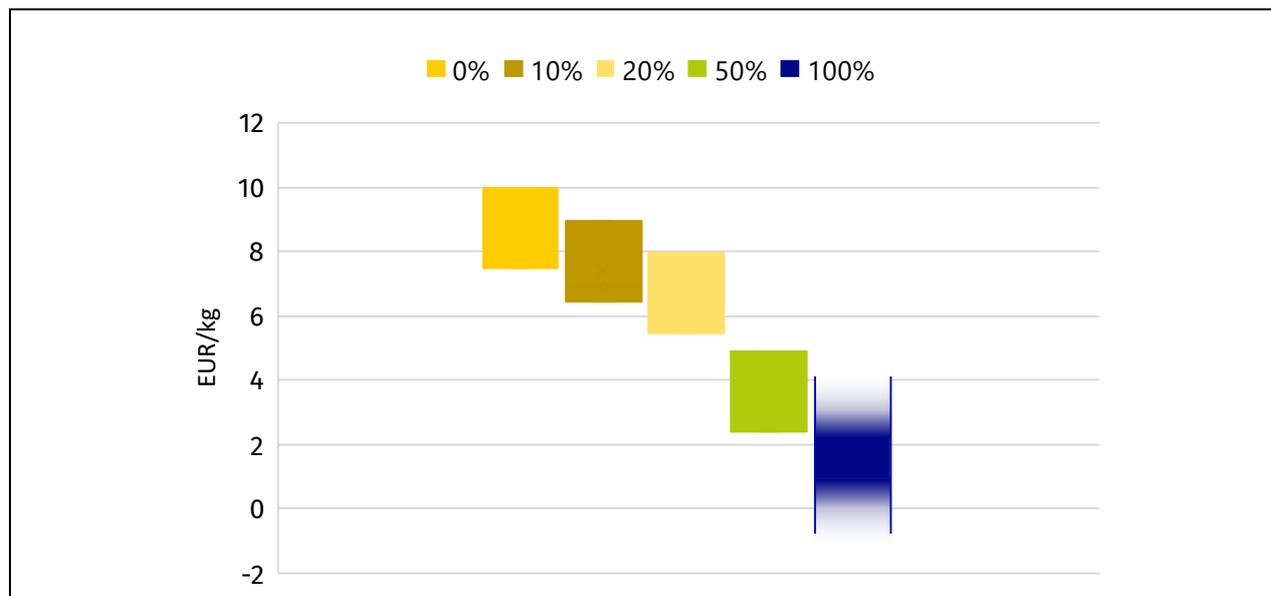


Abbildung 37: Bandbreiten der LCOH aller betrachteten Anlagen bei verschiedenen Wirtschaftsdüngeranteilen

### 8.3.3 Bewertung des Geschäftsmodells und Fazit

Die Wasserstoffherzeugung aus Biogas stellt ein mögliches Geschäftsmodell dar, insbesondere für Biogasanlagen, für die in den nächsten Jahren die Vergütung für den erzeugten Strom nach dem EEG ausläuft. Je nach Art der betrachteten Biogasanlage gibt es verschiedene Möglichkeiten für Nachnutzungskonzepte. Außer auf Wasserstoffherzeugung könnten die Anlagen bspw. auf Biomethanaufbereitung umgerüstet werden, wenn ein Anschluss ans Erdgasnetz in akzeptabler Entfernung gegeben ist und die Anlagenkapazität ausreichend groß ist. Eine andere Möglichkeit besteht in der flexiblen Stromerzeugung oder in einer Kombination aus beidem. Auch die Wirtschaftlichkeit dieser Varianten ist neben dem Absatzmarkt zusätzlich abhängig von den regulatorischen Vorgaben sowie den eingesetzten Substraten. Beispielsweise kann eine Biogasmethaneinspeisung zur Nutzung im Verkehrssektor bei hohen Wirtschaftsdüngeranteilen am Substratmix in Verbindung mit hohen THG-Quotenpreisen auch ein auskömmliches Geschäftsmodell darstellen. Zusätzlich besteht zunehmend Unsicherheit über die langfristige Möglichkeit zur Einspeisung von Biomethan ins Erdgasnetz zumindest an bestimmten Biogasanlagen, da eine Umstellung einzelner Leitungen auf Wasserstoff durchaus zur Diskussion steht.

Das Geschäftsmodell zur Wasserstoffherzeugung aus Biogas ist ebenso stark abhängig von den eingesetzten Substraten, der Regulatorik sowie einer zukünftig ggf. vorhandenen Einspeisemöglichkeit in eine Wasserstoffleitung. Für hohe Anteile von Wirtschaftsdüngern bei der Biogaserzeugung und relativ hohen THG-Quotenpreisen erscheint eine Nutzung des Wasserstoffs im Verkehrssektor am vorteilhaftesten. Wenn keine Möglichkeit zur Einspeisung des erzeugten Wasserstoffs in eine Leitung gegeben ist, muss entweder eine Tankstelle direkt an der Biogasanlage oder eine Trailerabfüllstation mit anschließender Logistik zu einer Wasserstofftankstelle vorgesehen werden. Für die meist ländlich gelegenen Biogasanlagen und aufgrund der hohen Investkosten für Wasserstofftankstellen wird die wirtschaftliche Realisierbarkeit einer Tankstelle an einer Biogasanlage eher selten gegeben sein. Dies erscheint nur in bestimmten Konstellationen, z.B. wenn ein Flottenbetreiber mit Wasserstofffahrzeugen und kontinuierlicher Abnahmemöglichkeit benachbart ansässig ist, ggf. wirtschaftlich sinnvoll. In den meisten Fällen ist derzeit von einer Trailerabfüllung mit anschließendem Trailertransport auszugehen. Für

Verdichtung, Zwischenspeicherung, Trailerabfüllung und die Logistik zum Kunden ist mit zusätzlichen Kosten zu rechnen. Wenn die Wasserstofferzeugung aus Biogas mit der aus Elektrolyse unter Nutzung erneuerbaren Stroms verglichen wird, ist jedoch auch hierfür von Transportaufwendungen auszugehen.

Es ist zu erwarten, dass in den nächsten 1 bis 2 Jahren marktfähige Lösungen für die Wasserstofferzeugung an Biogasanlagen zur Verfügung stehen werden. Wenn eine Abnahme von Wasserstoff im näheren Umkreis gegeben ist sowie ein relativ hoher Anteil an Wirtschaftsdünger in der Anlage eingesetzt wird sollte eine Wasserstoffproduktion zumindest im Vergleich zu den o.g. weiteren Möglichkeiten für ein Nachnutzungskonzept von Biogasanlagen mitberücksichtigt werden.

## 9 Durchführung eines Life-Cycle-Assessment (LCA) für den Betrieb einer Anlage

### 9.1 Methodik der LCA

Zur Erststellung der Lebenszyklusanalyse (LCA) der BioHydroGen-Anlage wurde die Software Umberto LCA+ von iPoint-systems verwendet. Umberto LCA+ ist eine anerkannte Softwarelösung zur Bewertung der Umweltauswirkungen von Produkten und Dienstleistungen gemäß den Normen ISO 14040 und ISO 14044. Die Software ermöglicht eine detaillierte Erfassung und Analyse von Daten zu Ressourceneinsatz, Energieverbrauch und Emissionen und nutzt umfangreiche Datenbanken wie ecoinvent und USLCI für standardisierte Sachbilanzdaten, um genaue und zuverlässige Analysen zu gewährleisten.

Ziel der LCA in diesem Projekt war es, die Treibhausgasemissionen sowie die damit verbundenen Umweltwirkungen einer kompakten Reformieranlage zur Erzeugung von Wasserstoff aus Biogas zu untersuchen und zu quantifizieren. Als funktionelle Einheit wurde die Herstellung von 1 kg Wasserstoff definiert, worauf alle Emissionen der verschiedenen Wirkungskategorien der Wirkungsabschätzung bezogen wurden. Der Schwerpunkt der Analyse lag auf der Bestimmung der Treibhausgasemissionen in Form von CO<sub>2</sub>-Äquivalenten, die während des Lebenszyklus der Anlage freigesetzt werden könnten.

Für die Durchführung der LCA wurde der Untersuchungsrahmen so definiert, sodass sich die Reformieranlage mit allen technischen Baugruppen innerhalb der Bilanzgrenze befindet. Diese Festlegung gewährleistete, dass alle relevanten Prozesse und Umweltwirkungen erfasst wurden und in der Analyse berücksichtigt werden. Die Ermittlung des Rohbiogas-THG-Wertes wurde aus dem Biomethan-THG-Wert der Biogasanlage Gordemitz bestimmt. Der Betreiber lieferte hierfür den THG-Wert des zu Methan aufbereiteten Biogases basierend auf den verwendeten Substraten.

Darüber hinaus wurde vergleichend, zu den durchgeführten Biogas- und Substratzufuhrmessungen im Jahr 2022, CO<sub>2</sub>-Emissionswerte durch vordefinierte Daten aus der ecoinvent-Datenbank in Umberto implementiert. Diese waren im Zeitraum 2022: Maissilage, Bruchmais und Hühnertrockenkot (HTK) sowie Ganzpflanzensilage (GPS). Die Daten wurden in das Prozessmodell implementiert und der THG-Wert des Rohbiogases berechnet. Die Berechnungen zeigten keinen signifikanten Unterschied zu den für die Anlage in Gordemitz ermittelten disaggregierten Standardwerten der REDII.

Die BioHydroGen-Anlage selbst wurde einer umfassenden Analyse unterzogen, die sowohl die Phase der Wasserstoffherzeugung als auch den Anlagenbau und die verwendeten Materialien umfasste. Zusätzlich wurden der Rückbau der Anlage und die Recyclingfähigkeit der Baumaterialien innerhalb der Systemgrenzen berücksichtigt. Das durch Recycling und Wiederverwendung zurückgewonnene CO<sub>2</sub> wird dem System als Gutschrift angerechnet und integriert. Diese Methode, bekannt als "System Expansion and Avoided Burden Approach", wurde in der LCA-Literatur [14, 15] als effektiv beschrieben und auch von Umberto empfohlen, um Allokationsverfahren zu vermeiden.

Die in diesem Modell erstellte Reformieranlage umfasst neben dem Reformer selbst auch den für die Wasserstoffherzeugung notwendigen Wassergas-Shift-Reaktor (WGS) sowie die nachgeschaltete Druckwechseladsorption (PSA). Die in der LCA verwendete Systemgrenze ist in Abbildung 38 dargestellt. Bei der Reformieranlage sind die Umweltauswirkungen des Transports von Material und Ausrüstung ebenfalls vernachlässigbar. Die Analyse von Arbeitskräften und weiteren Energiequellen fällt nicht in den betrachtete Systemgrenze.

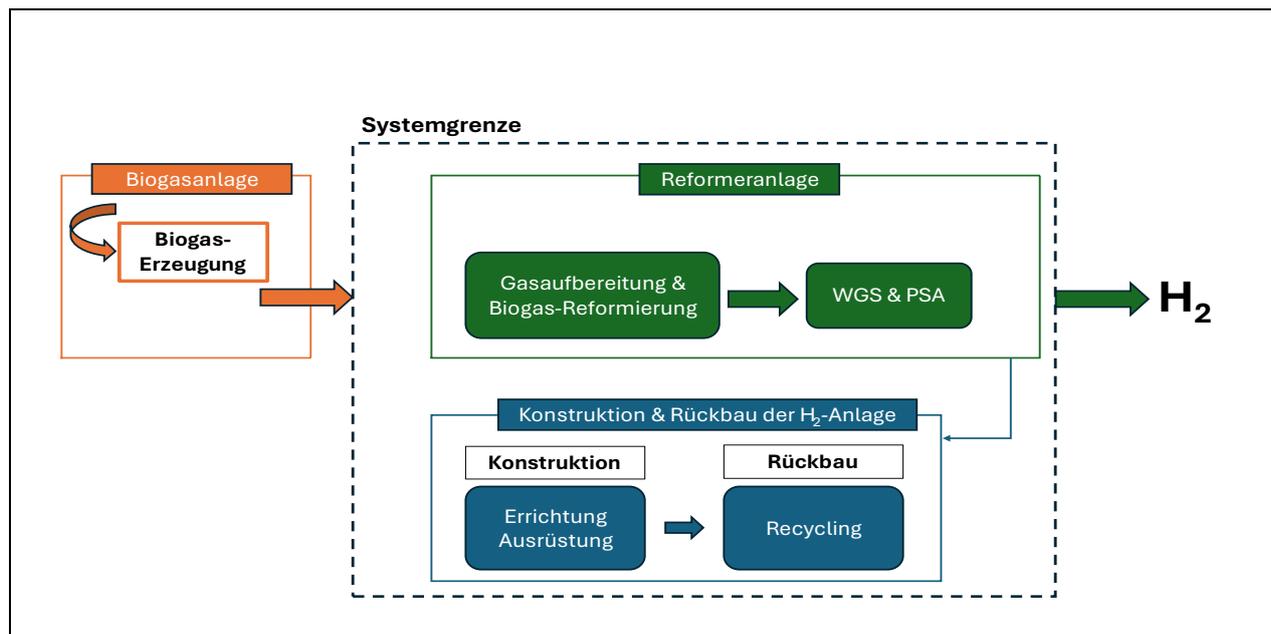


Abbildung 38: Nach Hajjaji et. al. [16] erstellt: Überblick über die Systemgrenzen der Lebenszyklusanalyse (LCA) der untersuchten Kompaktreformeranlage

## 9.2 Datenerfassung:

Das zur Reformierung verwendete Biogas wird als Rohbiogas ohne vorherige Aufbereitung zu Biomethan eingesetzt. Für das Modell wurde eine Gaszusammensetzung von 53 Vol.-% CH<sub>4</sub> und 47 Vol.-% CO<sub>2</sub> angenommen. Dieses Rohbiogas wird aus verschiedenen Substraten erzeugt, diese setzten sich zum Zeitpunkt der Untersuchung (Jahr 2022) bezogen auf den energetischen Anteil aus etwa 85 % nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo) und 15 % Wirtschaftsdünger (hier Hühnertrockenkot) zusammen.

Zur Berechnung der Treibhausgasemissionen (THG) von Rohbiogas müssen sowohl die anfallenden Daten als auch die vermiedenen THG-Werte berücksichtigt werden. Die Berechnung basiert auf den disaggregierten Standardwerten der REDII für Anlagen mit geschlossenem Gärrestlager und Abgasnachverbrennung. Zunächst wurde auf dieser Basis der THG-Wert des Biomethans ermittelt sowie der anfallende Anteil für die Methanaufbereitung subtrahiert. Damit wurde im Folgenden der CO<sub>2</sub>-Äquivalentwert des Rohbiogases, das dem Reformier zugeführt wird, bezogen auf den Energiegehalt bestimmt.

Für diese LCA wurden weiterhin eine Betriebsdauer der Anlage von 20 Jahren mit einem 24-Stunden-Betrieb an 351 Tagen pro Jahr (8424 Betriebsstunden pro Jahr) angenommen. Dabei wurde ein jährlicher Stillstand von zwei Wochen für Wartungs- und Sicherheitsüberprüfungen berücksichtigt. Über die gesamte Lebensdauer der Anlage könnte so eine Wasserstoffproduktion von 1.514.635 kg (1.514,64 Tonnen) erreicht werden.

Die weiteren Randbedingungen dieser Simulation basieren auf den Ergebnissen der erstellten Prozesssimulation in Aspen Plus (vgl. Tabelle 8). Wesentliche Stoffstromdaten, wie die Massenströme des in das System eintretenden Biogases und des als Endprodukt austretenden Wasserstoffs, wurden aus der Simulation übernommen. Zudem wurden alle weiteren Ströme, die für den Reformierungsprozess erforderlich sind, wie Prozesswasser, Verbrennungsluft, Abgas und Abwasser, in das Modell implementiert. Folgende Annahmen wurden für die Lebensdauer der Anlage für den erzeugten Wasserstoff getroffen:

Tabelle 24: Gesamtproduktion von Wasserstoff über die Lebensdauer der Anlage

Betriebsdauer:	20 Jahre	
H <sub>2</sub> -Produktion pro Stunde:	8,99 kg/h	(nach Tabelle 8)
H <sub>2</sub> -Produktion für 351 Betriebstage:	75.732 kg/a	(24h-Betrieb)
Gesamte H <sub>2</sub> -Produktion für 20 Jahre:	1.514.635 kg	

Weitere Annahmen: Für die meisten Baumaterialien der Anlage sowie die verwendeten Biogassubstrate mit Ausnahme von GPS wurden Daten aus der ecoinvent-Datenbank verwendet. Für spezifische Materialien wie Graphit, Aluminium, feuerfeste Materialien, Katalysatoren und ein Teil der Adsorbentien mussten ebenfalls Annahmen auf Basis von Literaturdaten getroffen werden. Der bezogene Strom der Reformieranlage zum Betrieb des Verdichters und der Betriebseinrichtung wurde für diese Betrachtung als erneuerbar angenommen.

Eine detailliertere Auflistung aller in der Anlage verwendeten Materialien und deren Recyclingfähigkeit, basierend auf Daten aus ecoinvent und ergänzenden Recherchen, befindet sich in Tabelle 25 bis **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** im Anhang. Die Auswahl der CO<sub>2</sub>-Äquivalente und Recyclingraten erfolgte nach dem Worst-Case-Prinzip. Das bedeutet, dass bei Vorliegen mehrerer Quellen mit unterschiedlichen Angaben stets der höchste CO<sub>2</sub>-Fußabdruck und die niedrigste Recyclingrate in das Modell integriert wurden.

### 9.3 Ergebnisse der LCA:

Im Rahmen des Projektes wurde die ReCiPe-Methode zur Wirkungsabschätzung verwendet, welche Ergebnisse für 18 verschiedenen Midpoint-Kategorien liefert. Für die BioHydroGen-Anlage wurden fünf dieser 18 Kategorien ausgewählt, die als Hauptwirkungsindikatoren in dieser LCA verwendet wurden. Die ausgewählten Kategorien und ihre Abkürzungen sind:

- Klimawandel oder globales Treibhauspotenzial (GWP, engl.: Global Warming Potential)
- Ozonabbaupotenzial (ODP, engl.: Ozone Depletion Potential)
- Eutrophierungspotenzial (FEP, engl.: Freshwater Eutrophication Potential)
- Versauerungspotenzial (TAP, engl.: Terrestrial Acidification Potential)
- Sommersmogbildungspotenzial (POFP, engl.: Photochemical Oxidant Formation Potential).

Die Wirkungskategorie „Treibhauspotenzial“ umfasst alle Emissionen, die zur globalen Erwärmung beitragen. Als Indikator dient das Treibhauspotential, das in Kilogramm CO<sub>2</sub>-Äquivalenten bestimmt wird. Für die BioHydroGen-Anlage konnte eine detaillierte Aufschlüsselung der Gesamtemissionen in CO<sub>2</sub>-Äquivalenten unter Berücksichtigung aller relevanten Stoffströme, Materialien und des Energiebedarfs für die Wasserstoffherstellung erstellt werden. Die Emissionen aus der Biogasproduktion wurden als CO<sub>2</sub>-Äquivalente auf Basis eines Substratmixes mit einem Düngemittelanteil von 15 % berechnet. Die Emissionen aus den sonstigen Betriebsstoffen des Reformers (Brennluft und Prozesswasser) und der Strombedarf des Reformers wurden getrennt analysiert. Der Grund hierfür ist, dass der Strombedarf einen wesentlich größeren Anteil an den Gesamtemissionen hat.

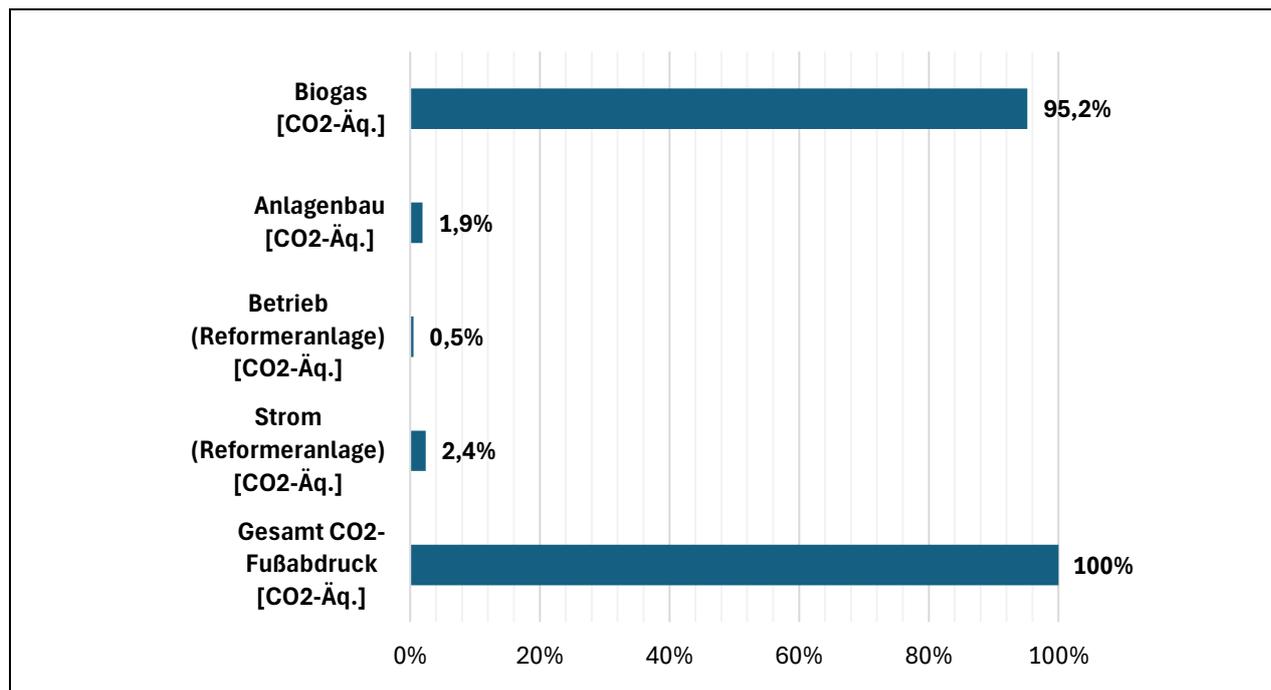


Abbildung 39: THG-Emissionen in CO<sub>2</sub>-Äquivalenten einschließlich der Emissionen aus der Biogasproduktion, dem Anlagenbau und den Betriebsaufwendungen der Reformeranlage, z.B. dem Stromverbrauch.

Die Emissionen aus dem Betriebsstrom der Reformeranlage machen 2,4 % der Gesamtemissionen aus und entstehen durch den Stromverbrauch von Pumpen, Kompressoren und anderen Geräten. Der Bau der Anlage trägt mit 1,9 % zu den Gesamtemissionen bei, verursacht durch den Energie- und Ressourcenverbrauch während der Bauphase. Emissionen aus dem Betrieb der Anlage, die hinter den Prozessströmen wie Verbrennungsluft und Prozesswasser entstehen, sind mit 0,5 % der Gesamtemissionen gering. Diese niedrigen Anteile sind vor allem auf die Freisetzung von CO<sub>2</sub> aus fossilen Brennstoffen und biologischen Quellen zurückzuführen, wobei letztere bei der Emissionsbewertung nicht berücksichtigt werden. Der Großteil der anfallenden Emissionen, nämlich 95 % stammt aus der Biogasproduktion. Dies beruht hauptsächlich auf den vorhandenen Methanverlusten (Methanschluß) bei der Biogasproduktion. Nach der Arbeit von Hajjaji, Martinez et al. [16] können von Biogasanlagen etwa 20 % der Methanverluste auf den Produktionsprozess und 80 % auf die Lagerung der Gärreste zurückgeführt werden.

Zu Abschätzung des Einflusses von höheren Wirtschaftsdüngeranteilen am Substrat wurde eine Sensitivitätsanalyse auf Basis des Referenzszenarios durch Variation des Anteils an Wirtschaftsdünger im Biogassubstrat in Kombination mit anderen nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo-Substrate) durchgeführt. Der Anteil an Wirtschaftsdünger im Substratmix wurde hierbei in drei Szenarien variiert: 30 %, 50 % und 100 %. Zur Umsetzung dieser Variationen wurden im Basismodell die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Äquivalente bestimmt. Hierzu wurden die Emissionen für die drei Substratmischungen berechnet und in das Modell überführt. Die hieraus resultierenden Emissionswerte sind in der Abbildung 40 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die mit dem Biogas verbundenen Emissionen mit steigendem Wirtschaftsdüngeranteil deutlich abnehmen und bereits ab einem Anteil von 30 % am Gesamt-Substrateinsatz negativ werden.

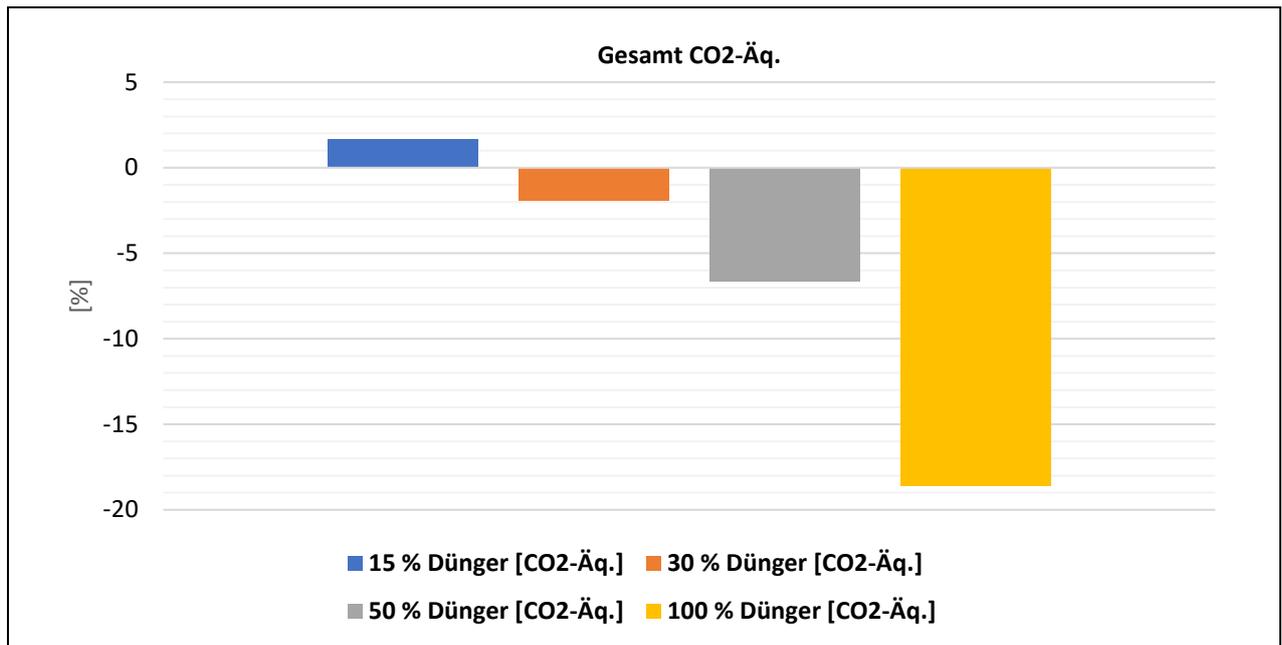


Abbildung 40: Variation des Wirtschaftsdüngeranteils im Substratmix

Im Folgenden wurden die Wirkungskategorien der Teilsysteme Anlagenbau und Betriebsstrom der Reformieranlage gegenübergestellt. Die dargestellten Werte beziehen sich auf die funktionelle Einheit von 1 kg Wasserstoff. Die Analyse zeigte, dass die Biogasproduktion in den meisten Wirkungskategorien den größten Einfluss hatte. Eine Ausnahme bildete das Eutrophierungspotenzial, bei dem der Anlagenbau mit fast 70 % den größten Anteil hatte, was auf erhebliche Umweltauswirkungen durch Bauprozesse hindeutet.

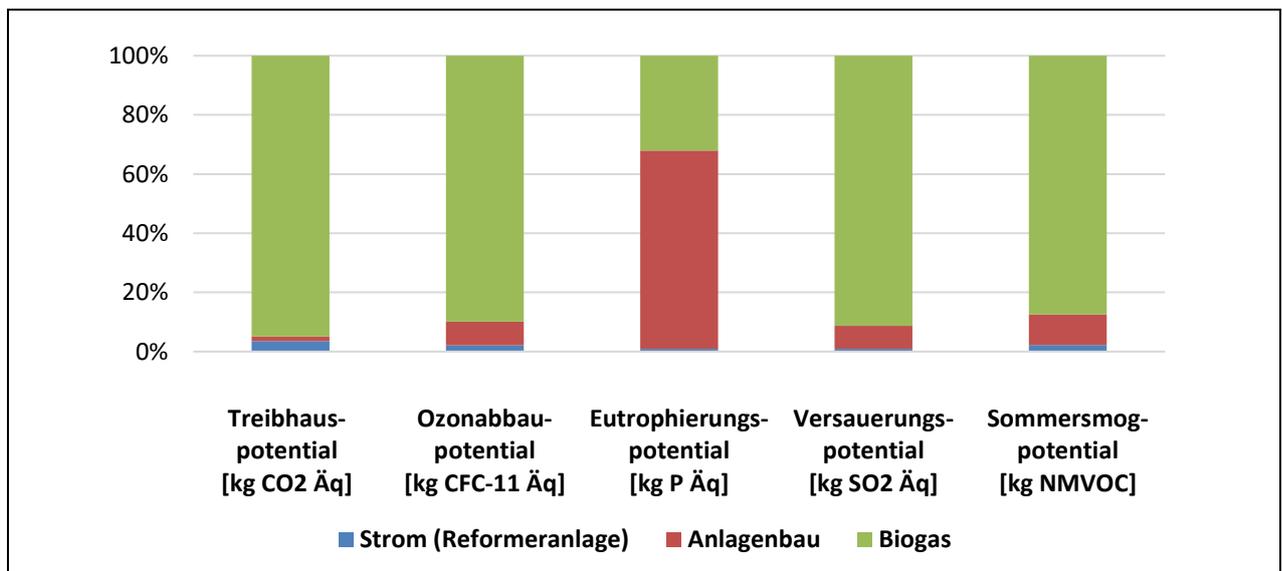


Abbildung 41: Vergleich der Umweltwirkungen nach Wirkungskategorien bei der Herstellung von 1 kg Wasserstoff unter Berücksichtigung der Emissionen aus dem Anlagenbau und dem Betriebsstrom der Reformieranlage

Somit verdeutlicht Abbildung 41, dass der Anlagenbau in nahezu allen Kategorien den größten Einfluss auf die Midpoint Kategorien besitzt, mit Ausnahme der des Klimawandels, bei welchem

der Strombedarf der Reformieranlage höher ist. Das Eutrophierungspotenzial wird ausschließlich durch den Anlagenbau beeinflusst, während das Treibhauspotenzial durch den benötigten Strombedarf (in diesem Fall EE) erhöht wird.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel des Projektes BioHydroGen war die Entwicklung eines kompakten Reformersystems zur Herstellung von Wasserstoff aus Biogas auf Basis eines Reformersystems für Erdgas. Auch wenn aufgrund von deutlichen Verzögerungen und technischer Schwierigkeiten bei der Erprobung der Anlage auf die Implementierung an der Biogasanlage Gordemitz und den Versuchsbetrieb verzichtet werden musste, konnten wesentliche Erkenntnisse für die Errichtung und den Betrieb von Wasserstoffproduktionsanlagen aus Biogas gewonnen werden. Parallel zu den Grundlagenuntersuchungen im Kapitel 3 bis 5 wurden die Entwicklungen für die Hardware der Anlage zur Umrüstung auf Biogas weiter fortgeführt. VNG übernahm hierbei die Koordinierung der FuE-Arbeiten, die Zusammenstellung der wesentlichen Auslegungsgrundlagen, das Gesamtkonzept und insbesondere die FuE-Arbeiten zur Einordnung in den Biogasbetrieb, die Definition der Schnittstellen und die Konzeptentwicklung der zu ergänzenden Baugruppen (Biogasreinigung, Verdichter, Fackelbausatz etc.).

Abweichend zum ursprünglichen Arbeitsplan wurden durch TUBAF zahlreiche Grundlagenuntersuchungen zu den Komponenten Biogasentschwefelung, Bi-Reformierung inkl. der Pre- und Hauptreformierung, der CO-Konvertierung und der Wasserstoffreinigung durchgeführt. Darüber hinaus konnte ein Prozessmodell aufgebaut werden, mit dessen Hilfe eine umfangreiche Sensitivitätsanalyse und schlussendlich eine Optimierung des Anlagendesigns und des Betriebes durchgeführt wurde. So wurden der Einfluss verschiedener Prozessparameter wie Druck, Wasserbereitstellung und die Arbeitstemperatur sowohl simulativ als auch experimentell ermittelt und bewertet. Ergänzend konnten mit dem Modell die Verbrauchswerte einer Scale-up-Anlage abgeschätzt und auf dessen Basis eine Wirtschaftlichkeitsanalyse vorgenommen werden. Die Analyse zeigt, dass trotz einer konservativen Herangehensweise ein wirtschaftlicher Betrieb auf der Basis der gegenwärtigen Handelspreise für grünen Wasserstoff möglich ist.

Die Untersuchungen wurden durch eine LCA abgerundet. Mit der LCA konnten die verschiedenen Umwelteinflüsse abgeschätzt und ihren Hauptursachen zugeordnet werden.

Aus den verfahrenstechnischen, den wirtschaftlichen und den ökologischen Ergebnissen konnten zahlreiche Handlungsempfehlungen für die Weiterentwicklung solcher Anlagen gegeben werden. Diese sollen in die weitere Arbeit des Konsortiums einfließen.

Die Reformierung von Biogas zu Wasserstoff stellt weiterhin ein mögliches und auch interessantes Nachnutzungskonzept für Biogasanlagen dar. Hierbei ist jedoch jeweils auf Basis der Standortvoraussetzungen abzuwägen welche Art der Nachnutzung die sinnvollste ist.

## 11 Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes

Neben der Zusammenstellung der Ergebnisse in diesem Abschlussbericht wurden weitere Veröffentlichungen durch die Projektpart vorgenommen, die im Folgenden aufgelistet werden.

### Vorträge:

- A. Zobjeck: „Hybride Reformierung von Biogas im Rahmen des Projektes – BioHydroGen“, Vortrag, 4. Praxistagung „BtX– Aus Biogas wird Wasserstoff“, 20.-21.10.2022, Hof
- K. Bienert: „Das Projekt BioHydroGen“, Informationsveranstaltung des BMWK „Produktion von grünem Wasserstoff und seiner Derivate aus Biomasse in Brasilien“, Online, 27.10.22
- K. Bienert: „Investorenperspektive im Projekt BioHydroGen“, Workshop „Heizen ohne Erdgas“, Forschungsnetzwerke Bioenergie und Energiewendebauen, Online-Workshop, 30.11.22
- K. Bienert: „Grüner Wasserstoff aus Biogas - Projektvorstellung BioHydroGen“, Themenreihe des WTZ e.V.: Biogas ganzheitlich gedacht, Online, 10.01.23
- Zobjeck, A.; Krause, H. (2023): „BioHydroGen“ - Hybride Reformierung von Biogas, Vortrag: Doktoranden Kolloquium Freiberg-Aachen-Magdeburg „Knorzeltreffen“, Freiberg 15.11.2023

### Poster:

- A. Zobjeck, H. Krause: „Hybrid Reforming of Raw Biogas in the Project BioHydroGen“, Green Hydrogen Innovation Congress 2022, 02.11.2022, Leipzig.
- Zobjeck, A., Krause, H.: Projektposter BioHydroGen und 3D-Modell im Rahmen der FOGI-Sonderschau zur Messe ThermProzess 2023, v. 12.-16.06.2023, Düsseldorf
- Zobjeck, A.; Krause, H. (2023): „Hybride Reformierung von Biogas im Projekt “BioHydroGen“, Poster: CLEAN HYDROGEN CONVENTION 2023“, Dresden 25.-26.10.2023
- Zobjeck, A.; Krause, H. (2023): „Hybride Reformierung von Biogas im Projekt “BioHydroGen“, Poster: Doktoranden Kolloquium Freiberg-Aachen-Magdeburg „Knorzeltreffen“, Freiberg 15.11.2023

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] BMWi: Nationales Reformprogramm 2020 - Die Nationale Wasserstoffstrategie (2020)
- [2] BMWK: Fortschreibung der Nationalen Wasserstoffstrategie (2023)
- [3] BMWi: Förderaufruf Technologieoffensive Wasserstoff, 2020.  
<https://www.ptj.de/projektfoerderung/angewandte-energieforschung/foerderaufruf-wasserstoff>
- [4] Bundesanzeiger: 7. Energieforschungsprogramm – Innovationen für die Energiewende BAnz AT 18.10.2018 B1, 2018 2018
- [5] Higman, C., Higman, C. u. van der Burgt, M. (Hrsg.): Gasification. Amsterdam: Elsevier/GPP Gulf Professional Publ 2008
- [6] Pham Minh, D., Siang, T. J., Vo, D.-V. N., Phan, T. S., Ridart, C., Nzihou, A. u. Grouset, D.: Hydrogen Production From Biogas Reforming: An Overview of Steam Reforming, Dry Reforming, Dual Reforming, and Tri-Reforming of Methane. In: Hydrogen Supply Chains. Elsevier 2018, S. 111–166
- [7] Jang, W.-J., Jeong, D.-W., Shim, J.-O., Kim, H.-M., Roh, H.-S., Son, I. H. u. Lee, S. J.: Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. Applied Energy 173 (2016), S. 80–91
- [8] Chein, R. u. Yang, Z.: Experimental Study on Dry Reforming of Biogas for Syngas Production over Ni-Based Catalysts. ACS omega 4 (2019) 25, S. 20911–20922
- [9] Roy, P. S., Song, J., Kim, K., Park, C. S. u. Raju, A. S.: CO<sub>2</sub> conversion to syngas through the steam-biogas reforming process. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization 25 (2018), S. 275–282
- [10] Minh, D. P., Phan, T. S., Grouse, D. u. Nzihou, A.: Thermodynamic Equilibrium Study of Methane Reforming with Carbon Dioxide, Water and Oxygen. Journal of Clean Energy Technologies 6 (2018) 4, S. 309–313
- [11] Katrin Salbrechter, Markus Lehner, Sascha Grimm: Standardisierte Biogasaufbereitung und Methanisierung. 12. Internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien (2021)
- [12] Michael Walter: Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich. DISSERTATION, 2003
- [13] EEX: EEX Hydrix Index. <https://www.eex-transparency.com/de/wasserstoff/deutschland.>, abgerufen am: 01.08.2024
- [14] Curran, M. A. (Hrsg.): Life cycle assessment handbook. A guide for environmentally sustainable products. Hoboken, N.J.: Scrivener/Wiley 2012
- [15] ifu Hamburg GmbH: Umberto LCA+. User Manual 2017 (2017)
- [16] Hajjaji, N., Martinez, S., Trably, E., Steyer, J.-P. u. Helias, A.: Life cycle assessment of hydrogen production from biogas reforming. International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 14, S. 6064–6075

### 13 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ursprüngliche Zuordnung der Arbeitspakete zu den Projektphasen und Arbeitsschwerpunkte (die geänderten Arbeitspakete sind gekennzeichnet) .....	11
Abbildung 2: Prozessfließschema und Gesamtübersicht der Schnittstellen im Projekt BioHydroGen .....	17
Abbildung 3: Konzept für die Logistik des Wasserstoffs aus der BioHydroGen-Anlage mit Trailerabfüllung .....	18
Abbildung 4: Einordnung der Gasanalyse-Messtellen an der Biogasanlage (BGA) Gordemitz .....	19
Abbildung 5: Konzentrationsverläufe von CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub> im vorgetrockneten Rohbiogas (5-minütige Mittelwerte) während der Messkampagne März - Mai 2022 .....	20
Abbildung 6: Konzentrationsverlauf von H <sub>2</sub> S im vorgetrockneten Rohbiogas (5-minütige Mittelwerte) während der Kampagne März - Mai 2022 .....	21
Abbildung 7: R&I-Schema zur Steuerung der Produktgase .....	24
Abbildung 8: Kurvensatz-Auswahlschema zur Ermittlung der jeweiligen Brennerparameter .....	25
Abbildung 9: Aufstellungsplanung der BioHydroGen-Anlage in Gordemitz mit Kennzeichnung der Ex-Schutzonen .....	26
Abbildung 10: Schematische Darstellung des integrierten Biogas-Reformersystems mit interner Wärmebereitstellung .....	27
Abbildung 11: Prozessmodell in AspenPlus zur Reformierung von Biogas .....	29
Abbildung 12: Umsatzverläufe im Hauptreformer bei S/C = 2,7 und p <sub>Ges</sub> = 20 bar .....	31
Abbildung 13: Kaltgaswirkungsgrad auf der Basis von 100 m <sup>3</sup> /h i.N. Wasserstoff bei Referenzbedingungen $\vartheta_{\text{Ref}} = 820 \text{ °C}$ , p <sub>Ref</sub> = 20 bar .....	32
Abbildung 14: CH <sub>4</sub> - und CO <sub>2</sub> -Umsatz bei Variation von Reformertemperatur und -druck bei einem S/C-Verhältnis von 2 .....	33
Abbildung 15: CH <sub>4</sub> - und CO <sub>2</sub> -Umsatz bei Variation der Betriebsbedingungen im Fall von einem S/C-Verhältnis von 3 .....	33
Abbildung 16: Darstellung des CH <sub>4</sub> -Umsatzes mit Variation von Druck und Temperatur bei S/C = 2 .....	34
Abbildung 17: Kaltgaswirkungsgrad bei p <sub>Ref</sub> = 5 bar .....	35
Abbildung 18: Kaltgaswirkungsgrad bei p <sub>Ref</sub> = 20 bar .....	35
Abbildung 19: Kaltgaswirkungsgrad mit Variation von Temperaturen und S/C bei p <sub>Ref</sub> = 15 bar. (Optimum: $\eta = 77,52 \%$ ; bei $\vartheta_{\text{Ref}} = 870 \text{ °C}$ ; S/C = 2,5 .....	36
Abbildung 20: Durchbruchkurve des Vorversuchs (GHSV:10.000 1/h; Volumenstrom: 500 ml/min; H <sub>2</sub> S: 300 ppm; O <sub>2</sub> : 2000 ppm .....	42
Abbildung 21: Konzept einer dreistufigen Rohbiogasreinigung .....	44
Abbildung 22: Katalysatorzustand im Technikum des GWA .....	46
Abbildung 23: Schema der eingebauten Katalysatormasse in den Prüfstand .....	49
	85

Abbildung 24: Bilanzierungsschema der Ein- und Ausgangsstoffströme .....	50
Abbildung 25: Laborergebnisse aus den Versuchen der Prereformer-Stufe bei realen Prozessparametern im Bereich von 350 – 550 °C, bei: 20 bar, GHSV 30000 h <sup>-1</sup> .....	51
Abbildung 26: Methangehalt in Vol.-% im Abgasstrom vor während und nach der Zugabe von Sauerstoff bei einer Reaktor- und Gastemperatur von 500 °C .....	52
Abbildung 27: Einfluss des Spülgases im Standby-Modus auf die Performance des Prereforming-Katalysators .....	53
Abbildung 28: Bi-Reformer-Stufe bei realen Prozessparametern im Bereich von 650 – 900 °C bei: 10 bar S/C = 3, GHSV = 5000 h <sup>-1</sup> , die Simulation entspricht dem Thermodynamischen Gleichgewicht. ....	55
Abbildung 29: Fließschema und Anlagenlayout des Katteststands mit neu entwickeltem PSA-Behälter.....	60
Abbildung 30: Schematischer Aufbau des PSA-Versuchsreaktors mit Adsorbenschichtung, von unten nach oben in Reformatgas-Fließrichtung: Trocknungsmittel, Aktivkohle, 5A-ZMS .....	61
Abbildung 31: Vergleichende Darstellung der Durchbruchkurven von Biogas bei 21 bar(a) und 16 bar(a) bei einer Temperatur von 25 °C.....	63
Abbildung 32: Vergleichende Darstellung der Durchbruchkurven von Biogas bei 21 bar(a) und bei einer Temperatur von 25 °C mit geänderter Schüttung (ZMS +20 Vol.-%, Aktivkohle – 20 Vol.-%) .....	64
Abbildung 33: LCOH für die Anlage 100 m <sup>3</sup> /h i.N. ....	70
Abbildung 34: LCOH für die Anlage 300 m <sup>3</sup> /h i.N. ....	70
Abbildung 35: Darstellung von CAPEX und LCOH für die Anlagen mit einer Produktionskapazität von 300 m <sup>3</sup> /h i.N. Datenstand Mai 2024. ....	71
Abbildung 36: Sensitivitätsanalyse für die Median-Anlage.....	72
Abbildung 37: Bandbreiten der LCOH aller betrachteten Anlagen bei verschiedenen Wirtschaftsdüngeranteilen .....	74
Abbildung 38: Nach Hajjaji et. al. [16] erstellt: Überblick über die Systemgrenzen der Lebenszyklusanalyse (LCA) der untersuchten Kompaktreformeranlage .....	77
Abbildung 39: THG-Emissionen in CO <sub>2</sub> -Äquivalenten einschließlich der Emissionen aus der Biogasproduktion, dem Anlagenbau und den Betriebsaufwendungen der Reformeranlage, z.B. dem Stromverbrauch.....	79
Abbildung 40: Variation des Wirtschaftsdüngeranteils im Substratmix.....	80
Abbildung 41: Vergleich der Umweltwirkungen nach Wirkungskategorien bei der Herstellung von 1 kg Wasserstoff unter Berücksichtigung der Emissionen aus dem Anlagenbau und dem Betriebsstrom der Reformeranlage.....	80

## 14 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der Projektpartner und deren Rolle .....	14
Tabelle 2:	Zusammenarbeit mit Stellen außerhalb des Projektkonsortiums.....	15
Tabelle 3:	Zusammenfassung der durchgeführten Stichprobenmessungen am Standort Gordemitz.....	21
Tabelle 4:	CO <sub>2</sub> Umsätze in Abhängigkeit des Reformerdrukkes .....	34
Tabelle 5:	Reaktortemperatur und S/C-Verhältnis bei optimalen Kaltgaswirkungsgraden nach Druckstufe.....	36
Tabelle 6:	Empfohlene Betriebsbedingungen bei eingestelltem Reformerdruk von 15 bar(g).....	37
Tabelle 7:	Temperatur- und S/C-Bereiche für Kaltgaswirkungsgrade über 75 % .....	37
Tabelle 8:	Ergebnisse der Prozesssimulation für die Produktion von 100 m <sup>3</sup> /h (i.N.) H <sub>2</sub> .....	38
Tabelle 9:	Kenngößen zur Auslegung einer Biogasfeinreinigung für den Standort Gordemitz.....	39
Tabelle 10:	Festgelegte Zielwerte der Feingasreinigung .....	39
Tabelle 11:	Kenngößen der ausgewählten kommerzielle Eisenmasse der Firma Hego Biotec GmbH .....	40
Tabelle 12:	Versuchsparameter „Eisenmasse in Originalkörnung“ .....	41
Tabelle 13:	Versuchsparameter für den Langzeitversuch.....	43
Tabelle 14:	Übersicht zu den verwendeten Messsystemen der Fa. ABB Ltd. ....	48
Tabelle 15:	Zusammensetzung des Prereformierungs-Katalysators.....	49
Tabelle 16:	Übersicht zu weiterführenden Versuchen, außerhalb des Projektes .....	55
Tabelle 17:	Ergebnisse der WGS-Versuche unter optimalen Bedingungen (S/C = 2,7).....	56
Tabelle 18:	Ergebnisse der WGS-Versuche unter optimalen Bedingungen (S/C = 0,5 - 0,8) .....	57
Tabelle 19:	Ausgewählte Adsorbens .....	58
Tabelle 20:	Durch Simulation ermittelte Reformatzusammensetzung bei einem Betrieb der HydroGIn-Anlage mit Biogas .....	58
Tabelle 21:	Auslegungsdaten der PSA-Behälter nach Aspen Simulation Version V9 (HydroGIn-Prozess-Modell, Feedgas: Erdgas) .....	59
Tabelle 22:	Ergebnisse der Simulation in Aspen Plus für eine 300 m <sup>3</sup> /h i.N. Wasserstoff- Anlage .....	65
Tabelle 23:	Berechnung THG-Emissionen unter Berücksichtigung der disaggregierten Standardwerte der REDII.....	68
Tabelle 24:	Gesamtproduktion von Wasserstoff über die Lebensdauer der Anlage.....	78
Tabelle 25:	Datenbasis der LCA-Modellierung skaliert auf die Produktion von 1 kg H <sub>2</sub> .....	91

Tabelle 26: Literaturbasierte Annahmen für den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck und die Recyclingrate aller Materialien im Anlagenbau..... 93

## 15 Abkürzungen und Symbole

<b>AP</b>	Arbeitspaket
<b>BGA</b>	Biogasanlage
<b>BL</b>	Brennluft, Verbrennungsluft
<b>EEG</b>	Erneuerbare-Energien-Gesetz
<b>GHSV</b>	Raumgeschwindigkeit (engl.: Gas Hourly Space Velocity)
<b>GWA</b>	Lehrstuhl Gas- und Wärmetechnische Anlagen an der TU Bergakademie Freiberg (Projektpartner)
<b>HG</b>	Heizgas
<b>HT-Shift</b>	Hochtemperatur-Shift (engl.: High Temperature Shift)
<b>i.N.</b>	Normzustand nach DIN 1343
<b>LCA</b>	Lebenszyklusanalyse (engl.: Life Cycle Assessment)
<b>LCOH</b>	levelized cost of hydrogen
<b>LT-Shift</b>	Niedertemperatur-Shift (engl.: Low Temperature Shift)
<b>MFC</b>	Massendurchflussregler (engl.: Mass Flow Controller)
<b>NDIR</b>	Nichtdispersiven Infrarotabsorptionsmethode
<b>ÖPNV</b>	Öffentlicher Personennahverkehr
<b>PSA</b>	Druckwechseladsorption (engl.: Pressure swing adsorption)
<b>PV</b>	Photovoltaik
<b>PG</b>	Prozessgas, Prozess-Biogas
<b>PW</b>	Prozesswasser
<b>THG</b>	Treibhausgasquote
<b>TRL</b>	Technologie-Reifegrad (engl. Technology Readiness Level)
<b>Ref</b>	Reformierungsprozess (engl.: Reforming)
<b>S/C</b>	Dampf- zu Kohlenstoffverhältnis (engl.: Steam-Carbon-Ratio)
<b>SMR</b>	Methandampfreformierung (engl.: Steam Reforming of Methane)
<b>VNG</b>	VNG AG (Projektpartner)
<b>WGS</b>	Wassergasverschiebungsreaktion

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bezeichnung</b>
GHSV	$\text{h}^{-1}$	Raumgeschwindigkeit (engl.: Gas Hourly Space Velocity)
$h_{\text{Kat}}$	mm	Katalysatorschütthöhe
$H_s$	$\text{MJ}/\text{Nm}^3$	Brennwert (engl.: higher heating value)
J	$\text{W}\cdot\text{s}$	Arbeit
$\dot{n}_i$	$\text{Mol min}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente i
m	M	Masse
p	bar	Druck
R	$\text{J K mol}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
$\vartheta$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
T	K	Temperatur
U	%	Umsatz
$\dot{V}_{\text{Gas}}$	$\text{m}^3$	Gesamtvolumen
$\dot{V}_i$	$\text{m}^3 \text{min}^{-1}$	Volumenstrom der Komponente i
$V_{\text{Kat}}$	$\text{m}^3$	Katalysatorvolumen
$\dot{V}_M$	$\text{N.l mol}^{-1}$	Molares Volumen

## 16 Anlagen

Tabelle 25: Datenbasis der LCA-Modellierung skaliert auf die Produktion von 1 kg H<sub>2</sub>

<b><i>Inputs aus der Technosphäre</i></b>	
Biogas	12,50 kg
Maissilage	7,42 kg
Ganzpflanzensilage (GPS)	2,90 kg
Hühnertrockenkot (HTK)	1,94 kg
Bruchmais	0,24 kg
Wasser	11,04 kg
Luft	37,07 kg
elektrische Energie	1 kWh
<b><i>Konstruktion der Reformieranlage</i></b>	
unlegierter Stahl	10,92 mg
legierter Stahl	2,30 mg
Beton (C20/25, 20 MPa)	1,26E-05 m <sup>3</sup>
Graphit & Aluminium	2,14E-02 mg
Messing	0,02 mg
Rotguss & Zink-Druckguss	1,69E-03 mg
Isoliermaterialien	1,81 mg
Dämmmatten (z.B. Steinwolle)	0,36 mg
feuerfester Beton und Stein (Reformer)	1,45 mg
Verkabelung (überwiegend kupferhaltig)	0,13 mg
Katalysatoren	0,10 mg
Reformer	0,08 mg
Wassergas-Shift-Reaktor	0,02 mg
Adsorbentien	32,87 mg
Entschwefelung	32,58 mg
Druckwechseladsorption (PSA)	0,29 mg
<b><i>Outputs an die Technosphäre</i></b>	
Wasserstoff	1 kg
Abwasser	6,27 kg

<b><i>Emissionen in die Luft</i></b>	53 kg
N <sub>2</sub>	30,74 kg
CO <sub>2</sub>	13,25 kg
H <sub>2</sub> O	6,89 kg
O <sub>2</sub>	2,12 kg

Tabelle 26: Literaturbasierte Annahmen für den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck und die Recyclingrate aller Materialien im Anlagenbau

Materialien	CO <sub>2</sub> -Fußabdruck			Recyclingrate	
	DB 1 [kg]	DB 2 [kg]	Ecoinvent [kg]	DB 2 [%]	DB 2 [%]
<b>Konstruktionsmaterialien</b>					
Stahl, unlegiert [1 kg]	1,85	-	<b>1,86</b>	<b>85</b> - 90	85-90
Stahl, legiert [1 kg]	1,92	2,0	<b>2,01</b>	<b>85</b> - 98	<b>85</b>
Beton C20/25 [1 m <sup>3</sup> ]	205	-	<b>237,44</b>	<b>70</b> - 90	100
Graphit [1 kg]	<b>13,8</b>	9,6	0,07	50 - 94	<b>50</b>
Aluminium [1 kg]	<b>6,8</b>	< 7,0	-	90	<b>69</b>
Messing [1 kg]	3,7	-	<b>5,62</b>	<b>70</b>	100
Rotguss [1 kg]	-	-	<b>5,03</b>	<b>80</b>	-
Zink Druckguss [1 kg]	-	-	<b>2,71</b>	-	-
<b>Verkabelung</b>					
Reines Kupfer [1 kg]	3,09-9,96	-	<b>0,69</b>	90	<b>80</b>
<b>Katalysator [1 kg]</b>					
JM KATALCO 57-7 (Reformer)	<b>7,84</b>	-		70	<b>62</b>
C&CS ShiftMax 120 (Shift - Reaktor)	<b>7,84</b>	-	-	<b>58</b>	62

Materialien	CO <sub>2</sub> -Fußabdruck			Recyclingrate	
	DB 1 [kg]	DB 2 [kg]	Ecoinvent [kg]	DB 2 [k]	DB 2 [kg]
<b>Dämmung [je 1 kg]</b>					
Keramikfaser-matten	0,63	-	<b>1,32</b>	<b>25-70</b>	65
Steinwolle-Drahtnetz-matten	0,63	-	<b>1,32</b>	<b>25-70</b>	65
Steinwollenmatte alukaschiert	0,63	-	<b>1,32</b>	<b>25-70</b>	65
PROMAFORM-1260 (Reformer)	<b>3,09</b>	-	-	-	<b>60</b>
ALSIFLEX-1260/130 (Reformer)		-	-	-	<b>60</b>
FREEFLOW-1000 (Reformer)		-	-	-	<b>60</b>
KVS 121 (Reformer)		-	-	-	<b>60</b>
Carath FL 1502 (Reformer)		-	-	-	<b>60</b>
Carath 1600 LC		-	-	-	<b>60</b>
Porrath FL 28-09 (Reformer)		3,95	1,91	-	<b>60</b>
Porrath FL 24-06		-	1,91	-	-
<b>Adsorbentien [je 1 kg]</b>					
FerroSorp Sd (Entschwefelung)	-	-	<b>3,32</b>	<b>90 – 96</b>	-
Desorex K47 (Entschwefelung)	-	-	<b>3,32</b>	<b>90 – 96</b>	-
Desorex G50 (Entschwefelung)	-	-	<b>3,32</b>	<b>90 – 96</b>	-
CarboTech CMS H2 47/3 (PSA)	-	-	<b>3,32</b>	<b>90 – 96</b>	-
SYLOBEAD® MS C 542 (PSA)	-	-	<b>5,08</b>	<b>90 – 96</b>	-
F200 3/16" (PSA)	<b>10</b>	-	1,51	<b>90 – 96</b>	-

