

Abschlussbericht

für das im Programm „Technologieoffensive Wasserstoff“ bzw. im Förderschwerpunkt „Energetische Nutzung biogener Rest- und Abfallstoffe“ des BMWK geförderte Projekt:

Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung

Akronym: BioH2Ref

Autoren: Christopher Wünning*; Leon Müller-Noell**; Dr.-Ing. Andy Gradel**; Bernd Schleupen***

Projektpartner

Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik der RWTH Aachen*

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Wuppermann
Kopernikusstr. 10
52074 Aachen
Tel.: +49 241/80 25935
Mail: contact@iob.rwth-aachen.de

BtX energy GmbH**

Dr.-Ing. Andy Gradel
Esbachgraben 1
95463 Bindlach
Tel. 0171/2642839
Mail: andy.gradel@btx-energy.de

Werner Schleupen (Einzelunternehmen)***

Werner Schleupen, Dipl. Agraringenieur FH
Am Lefkeshof 22
47839 Krefeld
Tel.: +49 171 7326602
Mail: schleupen@t-online.de

Das diesem Forschungsbericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Projektträgers Jülich unter den Förderkennzeichen 03EI5440A / 03EI5440B / 03EI5440C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis.....	II
1 Ziele	1
1.1 Gesamtziel des Vorhabens	1
1.2 Beschreibung des Vorhabens	6
2 Planung und Ablauf des Vorhabens	8
3 Wissenschaftlich-technischer Stand	10
3.1 Grundlagen der Dampfreformierung aus Biogas	10
3.2 Stand der Technik.....	12
4 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens	14
4.1 Arbeitspaket 1: Aufbau der Pilotanlage	14
4.2 Arbeitspaket 2: Erstinbetriebnahme der Pilotanlage	15
4.3 Arbeitspaket 3: Pilotbetrieb	18
4.4 Arbeitspaket 4: Prozessanalyse und Ableitung von Maßnahmen	22
4.5 Arbeitspaket 5: Ganzheitliche Betrachtungen der THG-Emissionen.....	31
4.6 Arbeitspaket 6: Bewertung der Ergebnisse und Übertragung	34
5 Publikationen und Vorträge im Rahmen des Projektes	36
6 Presseberichterstattung.....	38
7 Literaturverzeichnis	40

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Arbeitspakete und Zeiträume nach Projektplan.....	8
Tabelle 4.1: Messstellendefinitionen und Messgrößen	16
Tabelle 4.2: Soll-/Istwert-Vergleich der SLP-Biogaszusammensetzung.....	17
Tabelle 4.3: Basisfall- und Einzelparametervariationen im Versuchsbetrieb	19

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Szenario – Entwicklung der installierten Anlagenleistung bestehender Biogasanlagen im Falle des Auslaufens der EEG-Förderung nach 20 Jahren ohne Anschlussförderung. [5].....	2
Abbildung 1.2: a) Stromgestehungskosten verschiedener Neuanlagen, b) Abgeleitete Wasserstoff-Primärenergiekosten über die jeweiligen Effizienzen. [6]	3
Abbildung 1.3: Energetischer Vergleich der üblichen Nutzung von Biogas und PV mit der Wasserstoffherzeugung.....	4
Abbildung 1.4: Wirkungsgradketten verschiedener Biogasnutzungsrouten als Treibstoff [7]..	5
Abbildung 1.5 Reaktionen und Prozessdiagramm der Wasserstoffherstellung aus Biogas....	6
Abbildung 3.1: Gleichgewichtskonstante K_r in Abhängigkeit der Temperatur T bei der Dampfreformierung von Methan	10
Abbildung 3.2: Gleichgewichtskonstante K_s in Abhängigkeit der Temperatur T bei der Wassergas-Shift-Reaktion.....	11
Abbildung 3.3: Abhängigkeit des kritischen Methan-Dampf-Verhältnisses zur Koksbildung in Abhängigkeit der Temperatur	11
Abbildung 4.1: Reformer-Container mit Anfahrsschutzsäulen.....	14
Abbildung 4.2: Pressefoto der Ersteinweihung am Zwischenstandort in Hemmingen	15
Abbildung 4.3: Messkonzept des Partners IOB.....	16
Abbildung 4.4: Gasanalysegerät an Messstelle 3 mit Verschlauchung und Gasaufbereitung; links daneben ist das Gerät von Messstelle 5 zu sehen.....	16
Abbildung 4.5: Gaszusammensetzung (a) Reformat, (b) Shiftgas	18
Abbildung 4.6: a) Produzierte Wasserstoffmenge und Wirkungsgrad im Versuchsbetrieb, b) Ausgebauter Shiftreaktor mit nachgerüsteter Begleitheizung.....	19
Abbildung 4.7: LabVIEW™-Programm zur Aufnahme von Messdaten mit grafischer Oberfläche.....	20
Abbildung 4.8: Darstellung Stromversorgung, Verbrauch und Börsenpreise im Wochenverlauf der KW 23 2024; Quelle: Energy-Charts.info.....	21
Abbildung 4.9: Ergebnisse der 1. Qualitätsmessung	23
Abbildung 4.10: Ergebnisse der 2. Qualitätsmessung	24
Abbildung 4.11: Ergebnisse der 3. Qualitätsmessung	25
Abbildung 4.12: Fließbild Biogasanlage zu Wasserstofftankstelle	26
Abbildung 4.13: Sankey Diagramm Biogasanlage zu Wasserstofftankstelle	28
Abbildung 4.14: Modellprognosen und Messdaten zur trockenen Gaszusammensetzung in a) Reformer und b) Shift	29
Abbildung 4.15: Rückgewinnungsrate PSA gegen H_2 -Anteil im Tailgas.....	30
Abbildung 4.16: Normvolumenstrom Biogas gegen Kaltgaswirkungsgrad	30
Abbildung 4.17 Abgasmessung im Flammen- und FLOX®-Betrieb.....	32
Abbildung 4.18: Messung bei FLOX®-Betrieb mit Zugabe von Tailgas.....	32

1 Ziele

1.1 Gesamtziel des Vorhabens

Der Anteil erneuerbarer Energien am Primärenergieverbrauch in Deutschland liegt aktuell bei rund 20 %. Im Jahr 2023 lag der Anteil erneuerbarer Energien im Stromsektor bei etwa 52,5 %, im Wärmemarkt bei 21 % und im Verkehrssektor bei 7,5 %. Während der Ausbau erneuerbarer Energien im Stromsektor durch Windenergieanlagen, Photovoltaik und Biomassenutzung kontinuierlich voranschreitet, stagniert er in den anderen Sektoren. Wasserstoff gilt als der Rohstoff, der eine nachhaltige Energiewende und die dafür benötigte Sektorenkopplung ermöglichen soll. Bisher wurde in keinem Sektor eine Klimaneutralität erreicht. Das heißt erneuerbare Energien sind in jeder Form eine knappe Ressource und sollten aus volkswirtschaftlichem Interesse auf die effizienteste Weise genutzt werden. [1]

Zur Produktion von erneuerbarem Wasserstoff eignen sich verschiedene Verfahren. Im Fokus der Öffentlichkeit steht insbesondere die Wasserelektrolyse. Bei der Elektrolyse wird Wasser unter Einwirkung von elektrischer Energie in die molekularen Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Wirkungsgrad liegt dabei technologieabhängig bei etwa 65 %, d.h. zur Herstellung eines Kilogramms Wasserstoff werden etwa 55 kWh Strom benötigt. [2]

Ein weiteres Verfahren ist die direkte Dampfreformierung von Biogas, welche in diesem Vorhaben in einer Pilotanlage untersucht wurde.

Die Dampfreformierung ist das weltweit häufigste Verfahren zur Produktion von Wasserstoff, basiert allerdings auf fossiler Basis aus Erdgas und wird meist im industriellen Maßstab (750 Nm³/h – über 340.000 Nm³/h) angewandt. Durch den Einsatz in Einfamilienhäusern bis hin zu Wasserstofftankstellen haben sich in den letzten Jahren auch kleine Reformereinheiten im Markt etabliert. Auch diese Anlagen produzieren den Wasserstoff jedoch auf Basis von Erdgas. Werden anstatt fossiler Energieträger erneuerbare Gase als Rohstoff verwendet, kann über diese Technologie erneuerbarer Wasserstoff effizient hergestellt werden.

In Deutschland entstehen erneuerbare Gase in Klärwerken, Biogasanlagen und in Deponien. Biogasanlagen haben mit einem Anteil von zwischenzeitlich über 18 % stark zur erneuerbaren Stromproduktion beigetragen [3]. Abbildung 1.1 zeigt den Ausbau der elektrischen Leistung in Biogasanlagen, sowie die Entwicklung der elektrischen Leistung, sofern die Anlagen nach der 20-jährigen Anfangsförderung nicht weiter betrieben werden sollten. Der Anlagenzubau ist seit 2014 in Deutschland nahezu zum Erliegen gekommen, da die Wirtschaftlichkeit neuer Anlagen nicht mehr gesichert ist. Im aktuellen Umfeld droht vielen Biogasanlagen nach der Anfangsförderung von 20 Jahren eine Einstellung des Betriebs. In der Erhebung der Branchenzahlen des Fachverbandes Biogas wurde 2017 bereits davon ausgegangen, dass 2020 168 Biogasanlagen weniger betrieben, werden als 2019. [4, 5]

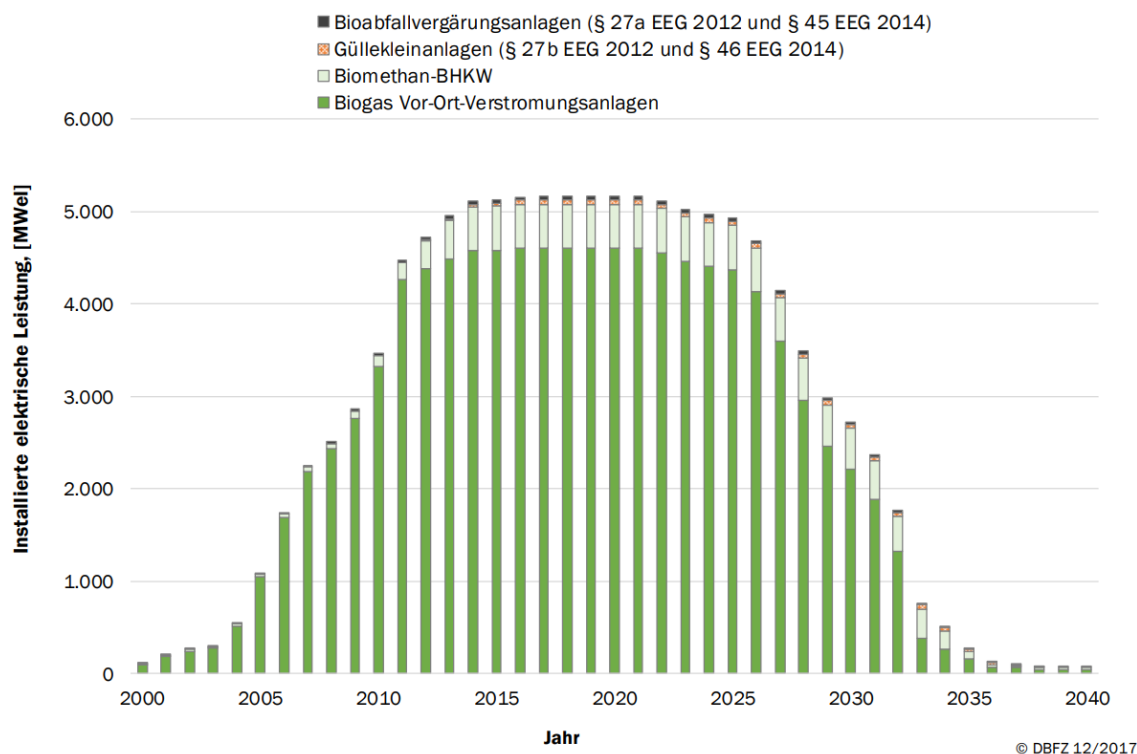


Abbildung 1.1: Szenario – Entwicklung der installierten Anlagenleistung bestehender Biogasanlagen im Falle des Auslaufens der EEG-Förderung nach 20 Jahren ohne Anschlussförderung. [5]

Die Prognosen des Rückbaus waren drastischer als die derzeitige reale Abschaltung, dennoch stehen viele Betreiber heute vor der Entscheidung der Auf- oder Umrüstung zu anderen Technologien oder der Einstellung des Betriebes.

Für Biogasanlagen haben sich in der Vergangenheit zwei wesentliche Geschäftsmodelle etabliert: die dezentrale Strom- und Wärmeproduktion im Blockheizkraftwerk (BHKW) und die Biomethanaufbereitung. Dabei dominiert der Pfad der dezentralen Stromproduktion den deutschen Markt mit etwa 90 %. Der elektrische Wirkungsgrad dieses Pfades liegt bei etwa 40 %. Die Abwärme wird zum Betrieb der Anlage und für Nahwärmekonzepte verwendet. Allerdings steht insbesondere in warmen Monaten ein hohes ungenutztes Wärmepotential zur Verfügung. [5]

Die Biogasproduktion hat als erneuerbare Energiequelle einige Alleinstellungsmerkmale, sie ist grundlastfähig und in bestimmten Grenzen regelbar. Außerdem ist Biogas einfach speicherbar. Die Stromproduktion aus Biogas ist allerdings vergleichsweise kostenintensiv. In Abbildung 1.2 a) sind die Ergebnisse einer Studie aus dem Jahr 2024, welche die Stromgestehungskosten verschiedener neuer Anlagen in Deutschland untersucht hat, dargestellt. Biogas ist dabei klar die kostenintensivste erneuerbare Stromquelle, neben den Investitionskosten v.a. durch den laufenden Betrieb und die Kosten für Rohstoffe und Betriebsmittel sowie Wartung begründet ist [6]. Hier haben Solar- und Windstrom klare Vorteile, sind aber wetterabhängig nur fluktuierend verfügbar.

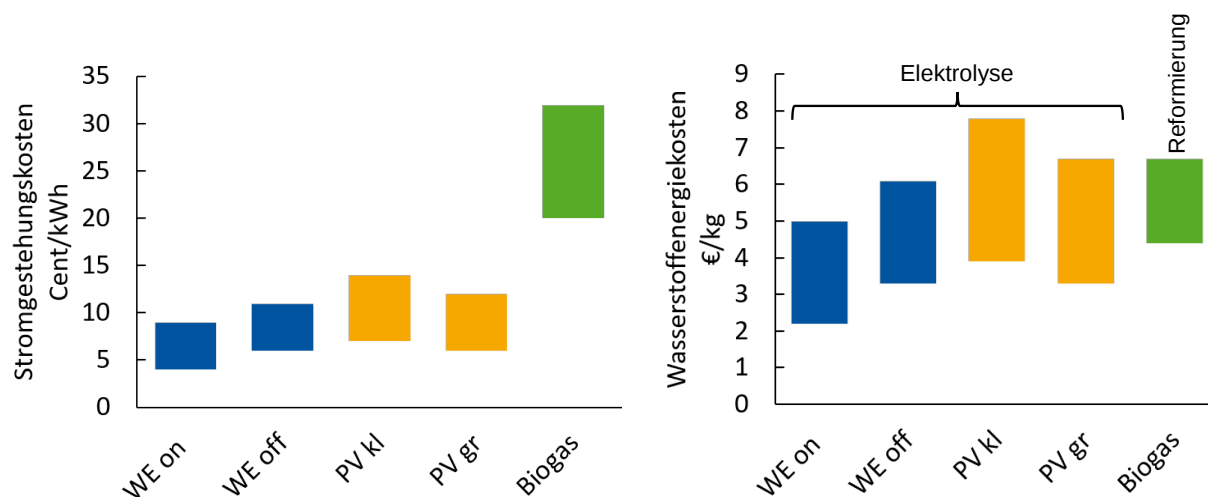


Abbildung 1.2: a) Stromgestehungskosten verschiedener Neuanlagen, b) Abgeleitete Wasserstoff-Primärenergiekosten über die jeweiligen Effizienzen. [6]

Die Umnutzung von EE-Anlagen zur Wasserstoffherstellung hat hingegen beim Biogas einen klaren Wirkungsgradvorteil, weil die chemische Wandlung zum Wasserstoff effizienter ist als die Stromherstellung. Energetisch betrachtet könnte also mehr Wasserstoff als Strom aus Biogas, nicht aber aus Solar- oder Windenergie hergestellt werden.

Abbildung 1.2 a) zeigt die Stromgestehungskosten von Neuanlagen in den Bereichen Windenergie (WE) Onshore und Offshore, kleinen und großen Photovoltaikanlagen (PV) sowie Biogas im Jahre 2024 nach einer Studie des Fraunhofer ISE. In b) sind die daraus resultierenden Wasserstoffenergiekosten dargestellt[6]. Erneuerbarer Wasserstoff aus Biogas, der über Dampfreformierung gewonnen wird, kann preislich mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff konkurrieren und bietet zudem den Vorteil einer wetterunabhängigen, kontinuierlichen Verfügbarkeit. Die Wasserstoffproduktion könnte somit für viele Biogasanlagen, die in den kommenden Jahren aus der Anfangsförderung fallen, eine wirtschaftliche Alternative zur Stromproduktion oder Biomethanaufbereitung sein.

Die effiziente Nutzung der begrenzten erneuerbaren Ressourcen ist elementar für eine erfolgreiche Energiewende. Jede Wasserstoffherstellungsrouten ist mit energetischen Umwandlungsverlusten behaftet. Aus Windenergie und Photovoltaik ist eine Wasserstoffproduktion aus energetischer Sicht sinnvoll, wenn der Strom nicht direkt genutzt werden kann, also wenn Produktion und Abnahme zeitlich divergieren. Bei der Produktion von Wasserstoff aus Biogas muss diese Umwandlungsroute energetisch mit den Alternativen (Stromproduktion und Biomethanaufbereitung) verglichen werden.

Bei der Elektrolyse aus erneuerbarem Strom entspricht der Energiegehalt im Wasserstoff nur noch etwa 65 % des ursprünglichen Energiegehaltes. Das heißt, wenn beispielhaft die gesamte Photovoltaik-Produktion in Deutschland 2019 betrachtet wird, dass anstatt 47,5 TWh Strom, etwa 31 TWh Wasserstoff produziert werden könnten.

Abbildung 1.3 zeigt die Stromerzeugung aus Biogas und Photovoltaik (PV) in Deutschland im Jahre 2019 und das daraus abgeleitete Wasserstoffproduktionspotential basierend auf der Dampfreformierung (Biogas) und der Elektrolyse (PV) [3, 1]

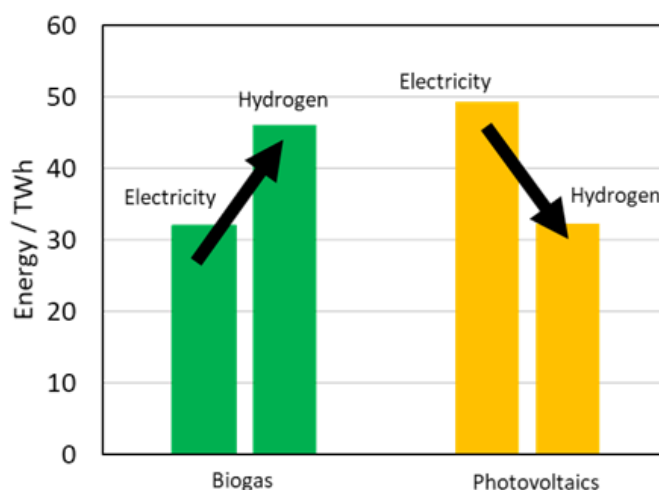


Abbildung 1.3: Energetischer Vergleich der üblichen Nutzung von Biogas und PV mit der Wasserstoffherzeugung

Durch die Dampfreformierung von Biogas kann, anstatt der 40 % bei der Verstromung, bis zu 70 % Prozent des Primärenergiegehaltes des Gases genutzt werden. Dadurch könnten anstatt der heutigen Stromproduktion von etwa 32,5 TWh beinahe 57 TWh in Form von Wasserstoff produziert werden.

Biogas wird in Deutschland insbesondere dezentral in Anlagen mit einer durchschnittlichen installierten elektrischen Leistung von 400 kW produziert. Eine solche Anlage kann etwa 400 kg/d Wasserstoff erzeugen. Das entspricht dem Bedarf von ca. 16 Bussen des ÖPNV. Die dezentrale Wasserstoffproduktion eignet sich insbesondere um lokale Absatzmärkte zu erschließen und durch die kontinuierliche Produktion wirtschaftlich zu bedienen.

Wird Wasserstoff im Verkehrssektor verwendet, so ist ein Kritikpunkt, dass ein brennstoffzellenelektrisches Fahrzeug generell eine geringere Effizienz als ein batterieelektrisches Fahrzeug hat. Als Referenz gilt hier die eingesetzte erneuerbare Strommenge. Dieser Zusammenhang ist obsolet, wenn der Wasserstoff aus Biogas hergestellt wird. Abbildung 1.4 ist die well-to-wheel Analyse für batterieelektrische Fahrzeuge, Brennstoffzellenfahrzeuge auf Basis von Biogas, sowie CNG-Fahrzeugen dargestellt.

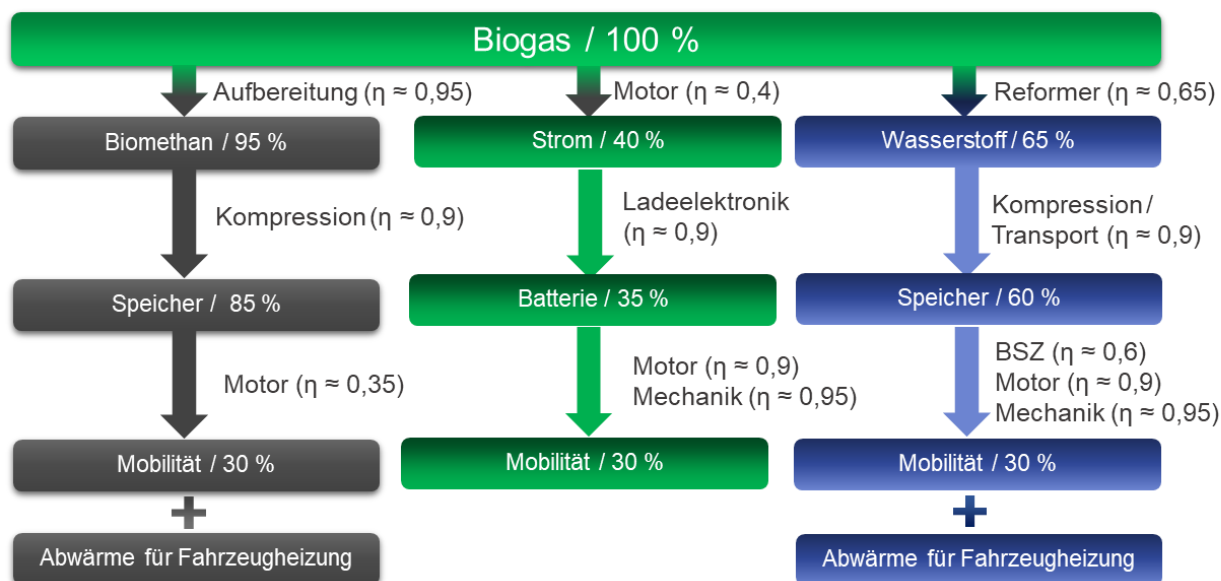


Abbildung 1.4: Wirkungsgradketten verschiedener Biogasnutzungsrouten als Treibstoff [7]

Basierend auf Rohbiogas sind alle Antriebstechnologien im richtigen Einsatzfeld ähnlich, wobei ein in der Innenstadt bewegtes Fahrzeug beispielsweise Vorteile durch Rekuperation bei den beiden elektrischen Antrieben hätte. Anders als bei der Elektrolyse von erneuerbarem Strom ist die Brennstoffzellenmobilität aus Biogas nicht mit einem Wirkungsgradverlust bei der Anwendung im Verkehr behaftet. Aus volkswirtschaftlicher Perspektive ist also heute schon eine brennstoffzellenbasierte Mobilität ohne Energieverluste möglich, wenn der Wasserstoff durch die Dampfreformierung aus Biogas gewonnen wird.

Das primäre Ziel der Energiewende ist die Klimaneutralität, also die Emissionen von Treibhausgasen (THG) zu reduzieren. Zur Bewertung des THG-Minderungspotentials verschiedener Kraftstoffe wird in der RED II für den Verkehr der fossile Referenzwert von $94 \text{ gCO}_2/\text{MJ}$ eingeführt [8]. Im Falle der Biogasanlagen sind die Treibhausgasemissionen abhängig von dem eingesetzten Substratmix und dem Aufbau der Biogasanlage. Vergleichswerte für die Anwendung von Biomethan im Verkehr sind in der RED II [8] aufgeführt. Die Standardwerte für die Minderung von Treibhausgasemissionen reichen dabei von 202 % für reine Gülleanlagen bis zu 25 % für Anlagen mit 40 % Maisernteinsatz und offenen Gärückstandslager ohne Abgasverbrennung. Für die Wasserstoffproduktion sind diese Erhebungen nicht im Detail durchgeführt. Allerdings zeigen die vorangestellten Wirkungsgradketten, dass von einer ähnlichen, wenn nicht sogar höheren Treibhausgaseinsparung wie beim Biomethan ausgegangen werden kann. Diese hohen Treibhausgasemissionsminderungspotentiale begründen sich dadurch, dass die mit der Tierhaltung verbundenen Methanausstöße reduziert werden. Bei zukünftigen CO_2 -Bepreisungen wird dadurch auch die nachhaltige Nutzung von Wirtschaftsdüngern als Substrat gefördert, da diese höhere Treibhausgasemissionsminderungspotential besitzen. [8]

Der heutige Biogasanlagenbestand in Deutschland reduziert auf diese Weise die THG-Emissionen um etwa 20 Mio. Tonnen pro Jahr. Werden die Anlagen nicht weiter betrieben müssten diese CO_2 -Einsparungen zur Erfüllung der Ziele des Pariser Abkommens zusätzlich anderweitig aufgebracht werden. [4]

Die Dampfreformierung von Biogas ermöglicht die Produktion von grünem Wasserstoff mit sehr hohen THG-Minderungspotentialen. Da Biogas als Primärenergiequelle zur Verfügung steht, kann über diese Prozessroute weiterhin dieselbe Energie verwendet werden wie über die etablierten Umwandlungsrouten. Es kann mit der Dampfreformierung auf ausgereifte Prozesse und Technologien zurückgegriffen werden und diese können auf den Energieträger Biogas angepasst werden.

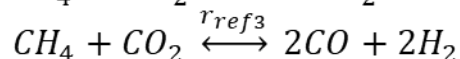
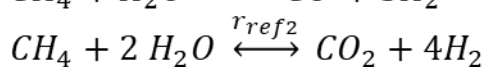
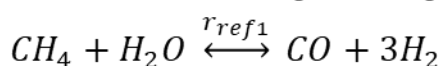
Das primäre Ziel dieses Vorhabens war die direkte Wasserstoffaufbereitung von Biogas zur Marktreife zu führen. Die Technologie kann anschließend eine breite Anwendung insbesondere in Deutschland finden und ermöglicht eine effiziente Sektorenkopplung zwischen dem Energie- und Verkehrssektor.

Ein weiteres Ziel dieses Vorhabens war die Bestimmung der Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens. Dazu wurde die Gasaufbereitung vom Rohbiogas bis zum Wasserstoff hinsichtlich des spezifischen Investitionsaufwandes und der Betriebs- und Wartungskosten analysiert.

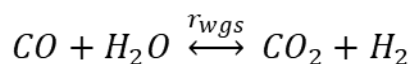
1.2 Beschreibung des Vorhabens

In diesem Vorhaben wurde eine Containereinheit zur Wasserstoffaufbereitung beim Projektpartner SLP aufgebaut und anschließend in Pilotbauweise betrieben. Die Containereinheit besteht aus einem Dampfreformer (50 Nm³H₂/h) inklusive eines Brenners zur Bereitstellung der Prozesswärme, eines Wassergas-Shift-Reaktors, einer Wasseraufbereitung, Kühleinheiten und der Druckwechseladsorptionsanlage zur finalen Abtrennung des Wasserstoffs. Zusätzlich wurde ein Wasserstoffspeicher mit der entsprechenden Kompressions- und Kühltechnik angeschafft, um die gekoppelte Anlagentechnik zu testen. Abbildung 1.5 zeigt dabei die wesentlichen Reaktionen und das grobe Flussdiagramm der Wasserstoffherstellung.

- Methanreformierung aus Biogas



- Wassergas-Shift zur CO-Konvertierung



- Wasserstoffabscheidung und Tailgasverbrennung

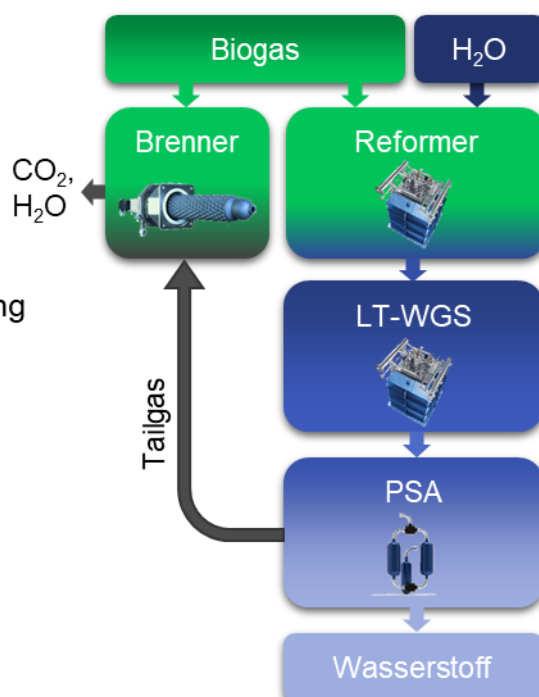
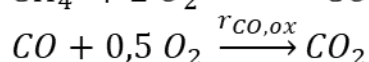
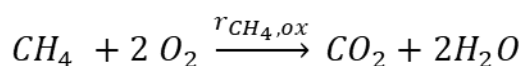


Abbildung 1.5 Reaktionen und Prozessdiagramm der Wasserstoffherstellung aus Biogas

Ein Teil des Biogases wird in einem hocheffizienten Brenner zur Bereitstellung der Prozesswärme mit Verbrennungsluft oxidiert. Der größere Teil wird gemeinsam mit aufgereinigtem Wasser im Reformier mit der angeschlossenen Wassergas-Shift-Reaktion zu einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch umgewandelt. Der Wasserstoff wird schließlich im Druckwechsel-Adsorptions-Reaktor (PSA) abgeschieden. Das Tail-Gas besitzt einen Restbrennwert und wird, um die Energiebilanz zu optimieren, wieder dem Verbrennungsprozess zugeführt. Die entstehende Abwärme wird im Biogasprozess zum Erwärmen des Substrates auf die Fermentationstemperatur eingekoppelt, um den Gesamtanlagenwirkungsgrad zu heben.

2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt wurde über einen Zeitraum von drei Jahren beginnend vom 01.01.2022 bis 31.12.2024 bearbeitet. Nachfolgende Tabelle enthält eine Übersicht aller über- und untergeordneten Arbeitspakete.

Tabelle 2.1: Arbeitspakete und Zeiträume nach Projektplan

AP	Beschreibung	Zeitraum
1	Aufbau der Pilotanlage	01.01.22 – 31.12.22
1.1	Erfassung der Anforderungen am Standort und Auslegung der Schnittstellen	01.01.22 – 28.02.22
1.2	Erstellung eines standortabhängigen Sicherheitskonzeptes	01.03.22 – 31.03.22
1.3	Klärung der Genehmigungsverfahren und Beantragung	01.04.22 – 30.06.22
1.4	Vorbereitung der Fundamente und Schnittstellen	01.04.22 – 31.07.22
1.5	Aufstellung und Integration der Versuchsanlage	01.08.22 – 30.10.22
1.6	Überprüfung der Gasqualität und Sicherstellung der Inbetriebnahme	01.11.22 – 31.12.22
1.7	Integration der Analysetechnologie	01.11.22 – 31.12.22
2	Erstinbetriebnahme der Pilotanlage	01.01.23 – 31.03.23
2.1	Anfahren der Gasaufbereitung	01.01.23 – 31.01.23
2.2	Überprüfung der Sicherheitsfunktionen	01.02.23 – 28.02.23
2.3	Probetrieb zur Implementation der Analysetechnik	01.03.23 – 31.03.23
2.4	Inbetriebnahme der Analysetechnik	01.03.23 – 31.03.23
3	Pilotbetrieb	01.04.23 – 31.07.24
3.1	Kurzzeitversuche	01.04.23 – 31.07.23
3.2	Langzeitversuche Volllast	01.08.23 – 31.01.24
3.3	Langzeitversuche Teillast / Flex-Betrieb	01.02.24 – 31.07.24
4	Prozessanalyse und Ableitung von Maßnahmen	01.04.23 – 31.07.24
4.1	Bestimmung der Energieflüsse zur optimalen Anlagenintegration	01.10.23 – 31.07.24
4.2	Untersuchung der Wasserstoffqualität und der Einflussfaktoren	01.04.23 – 31.07.24
4.3	Ableitung des Betriebs- und Wartungsaufwandes	01.05.24 – 31.07.24
4.4	Ableitung von Optimierungsmerkmalen der Reformieranlage	01.05.24 – 31.07.24
4.5	Überprüfung und Optimierung des Anlagenkonzeptes	01.05.24 – 31.07.24
5	Ganzheitliche Betrachtung der THG-Emissionen	01.01.22 – 31.07.24
5.1	Erstellung der Treibhausgasbilanz	01.01.22 – 31.09.23
5.2	Bestimmung der Abgasqualität	01.04.23 – 31.07.24
5.3	Bewertung/Ableitung von CO ₂ -Nutzungsmöglichkeiten	01.06.22 – 31.07.24
6	Bewertung der Ergebnisse und Übertragung	01.01.22 – 31.12.24
6.1	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	01.01.24 – 31.12.24
6.2	Entwicklung von Konstruktionsrichtlinien für den Biogasreformer	01.08.24 – 31.12.24
6.3	Quartalstreffen, Veröffentlichungen	01.01.22 – 31.12.24
Σ	Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung	01.01.22 – 31.12.24

Zu Beginn erfolgte der Aufbau der Pilotanlage, einschließlich der Auslegung relevanter Schnittstellen sowie der Entwicklung eines standortspezifischen Sicherheitskonzeptes. Anschließend wurden notwendige Genehmigungsverfahren geklärt und beantragt, bevor die eigentliche bauliche Vorbereitung der Anlage erfolgen konnte. Daraufhin folgten die Installation und Integration der Versuchsanlage.

Nach Abschluss der Aufbauphase begann die schrittweise Inbetriebnahme der Anlage. Hierbei wurden wesentliche Prozesse erprobt, darunter die Anfahrprozedur der Gasaufbereitung und die Überprüfung sicherheitsrelevanter Funktionen. Ergänzend wurden Probetriebe durchgeführt, um Betriebsstabilität und die Analysetechnik zu testen.

In der darauffolgenden Betriebsphase wurden sowohl kurzzeitige als auch langfristige Versuche unter unterschiedlichen Lastbedingungen durchgeführt. Ziel war es, umfassende Erkenntnisse über die Effizienz und Stabilität des Systems bei unterschiedlichen Betriebszuständen zu gewinnen. Parallel dazu erfolgte eine detaillierte Analyse der Prozessabläufe, um Optimierungspotenziale zu identifizieren und Maßnahmen für eine nachhaltige Betriebsführung abzuleiten.

Zusätzlich wurde eine ganzheitliche Betrachtung der Treibhausgasemissionen vorgenommen. Dabei wurden sowohl die Abgasqualität als auch mögliche CO₂-Nutzungsstrategien untersucht. Abschließend erfolgte eine umfassende Bewertung der Projektergebnisse, einschließlich einer wirtschaftlichen Analyse und der Entwicklung von Konstruktionsrichtlinien zur weiteren technischen Optimierung. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden außerdem in Veröffentlichungen und regelmäßigen Fachgesprächen intern und auf Konferenzen kommuniziert und diskutiert.

Der Zeitplan wurde im Wesentlichen mit wenigen Verschiebungen innerhalb der geplanten Gesamtlaufzeit eingehalten.

3 Wissenschaftlich-technischer Stand

3.1 Grundlagen der Dampfreformierung aus Biogas

Im Folgenden wird auf die Theorie zur heterogenen katalysierten Methan-Dampf-Reformierung eingegangen. Die Methan-Dampf-Reformierung ist eine stark endotherme Reaktion:



Bei hohen Temperaturen wird sie thermodynamisch begünstigt. Abbildung 3.1 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskonstante K_r in Abhängigkeit der Temperatur T .

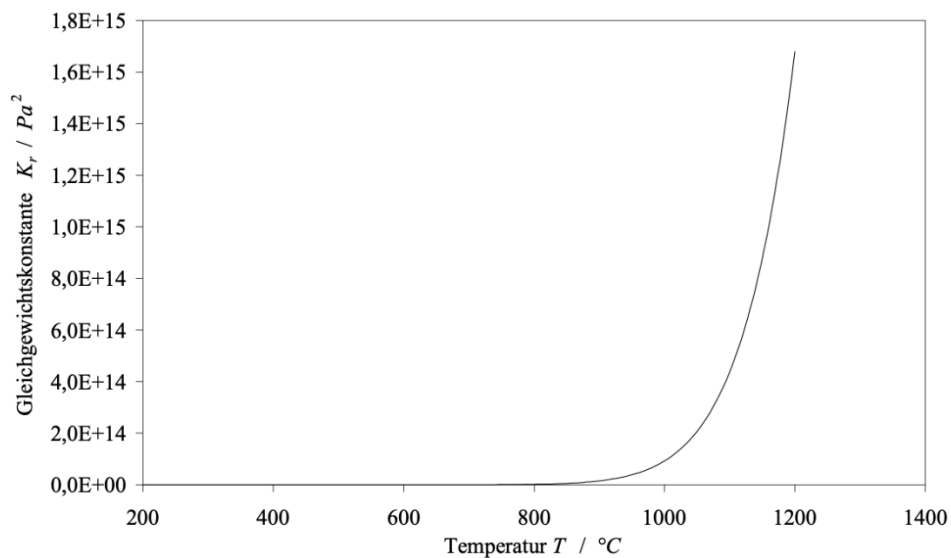


Abbildung 3.1: Gleichgewichtskonstante K_r in Abhängigkeit der Temperatur T bei der Dampfreformierung von Methan

Parallel zur Methan-Dampf-Reformierungsreaktion läuft die folgende Shift-Reaktion ab:



Diese muss zusätzlich berücksichtigt werden. Abbildung 3.2 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskonstanten der Shift-Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur.

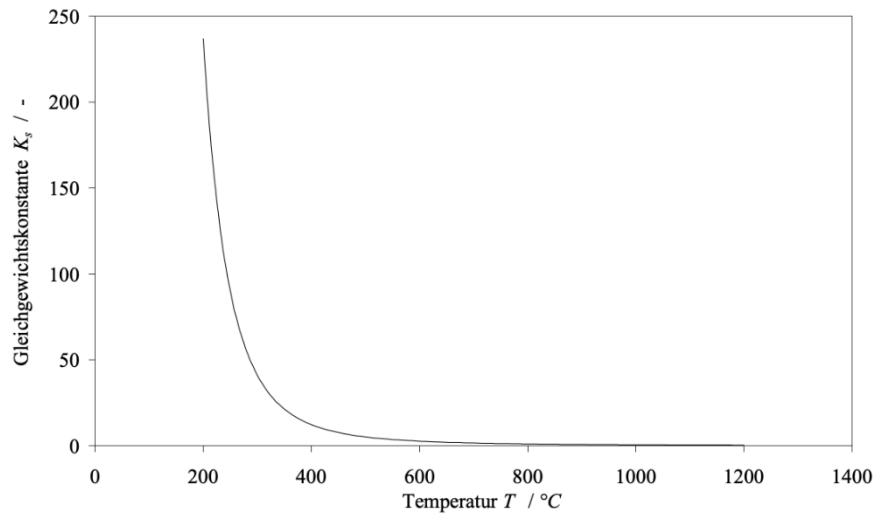


Abbildung 3.2: Gleichgewichtskonstante K_s in Abhängigkeit der Temperatur T bei der Wassergas-Shift-Reaktion

Abhängig vom Wasserdampfanteil und der Temperatur T können zwei zusätzliche Reaktionen von Bedeutung werden, wobei fester Kohlenstoff gebildet wird. Zum einen die endotherme Methan-Spaltungsreaktion (bei hohen Temperaturen ($T \geq 600^\circ\text{C}$)):



Und zum anderen das exotherme Boudouard-Gleichgewicht (bei niedrigen Temperaturen $\leq 600^\circ\text{C}$):



Abbildung 3.3 zeigt das kritischen Wasserdampf-Methan-Verhältnis unterhalb dessen die Kohlenstoffbildung möglich ist, in Abhängigkeit der Temperatur.

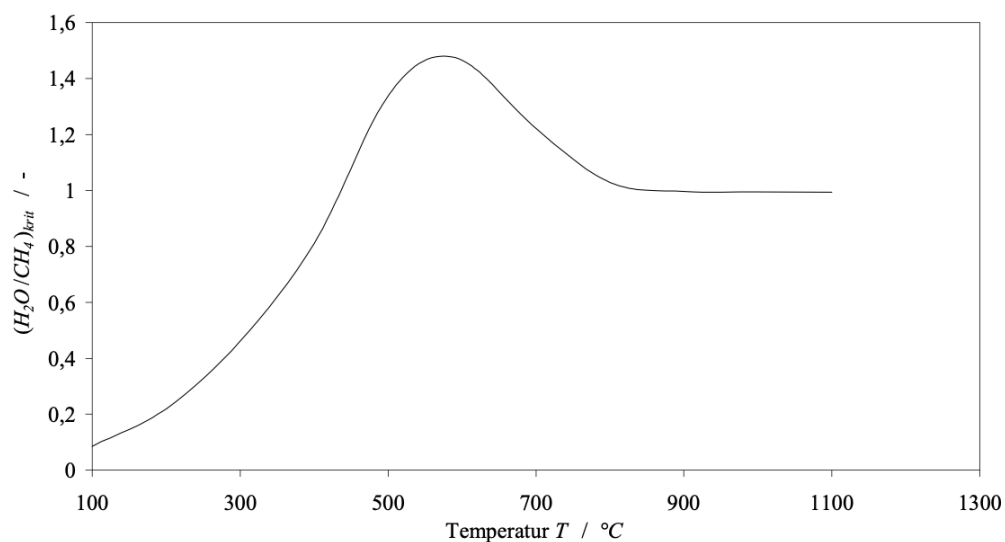


Abbildung 3.3: Abhängigkeit des kritischen Methan-Dampf-Verhältnisses zur Koksbildung in Abhängigkeit der Temperatur

Bei einem Wasserdampf-Methan-Verhältnis von 1,3 bis 1,5 und einer Temperatur von circa 575 °C unter Atmosphärendruck hat die Kohlenstoffbildungswahrscheinlichkeit ihr Maximum. Ab einem Verhältnis von mindestens 2:1 ist eine Kohlenstoffbildung über den gesamten Temperaturbereich auszuschließen.

In der Technik wird die Methan-Dampfreformierung heterogen katalysiert. Im Unterschied zu homogenen Gasphasenreaktionen beeinflussen neben den Konzentrationen der Reaktanten und der Temperatur auch die Art und Menge des Katalysators, der sich im festen Zustand befindet, die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der heterogenen Katalyse nutzt man die Eigenschaften des Katalysators, um die Reaktanten vorübergehend zu binden, ihre Bindungsenergien zu verringern und so die Reaktionsgeschwindigkeit durch Senkung der Aktivierungsenergie zu erhöhen. Das chemische Gleichgewicht wird dabei durch den Katalysator nicht beeinflusst.

Die Reaktion findet an der Grenzfläche zwischen den Reaktanten und dem Festkörper statt. Zusätzliche Effekte wie der Stofftransport der Reaktanten zu den Reaktionszentren können auftreten. Solche Transporteffekte spielen eine Rolle, wenn die Versorgung der Grenzfläche mit Reaktanten langsamer verläuft als der Verbrauch der Reaktanten durch die Reaktion. [9]

3.2 Stand der Technik

In Deutschland wurde zwischen 2005 – 2011 in zwei öffentlich geförderten Projekten erstmals großtechnisch die Aufbereitung von Faulgas zu Wasserstoff erfolgreich untersucht. Allerdings wurde hier zunächst das Faulgas auf Biomethanqualität aufbereitet und anschließend reformiert. [10, 11]. In der Vergangenheit stellten insbesondere die hohen Investitionskosten kleiner, dezentraler Reformieranlagen sowie die überdurchschnittlich hohen spezifischen Betriebs- und Wartungskosten zentrale technologische Herausforderungen dar.

In dem Projekt BioH2Ref sollte das Biogas direkt reformiert werden, um die Wirtschaftlichkeit durch die Einsparung verschiedener Aufbereitungsschritte und den damit verbundenen Kosten zu steigern. Nitzsche et.al. haben bereits 2007 gezeigt, dass diese Prozessroute nahezu ohne energetische Verluste möglich ist [14]. Eine hohe Technologiereife und Wirtschaftlichkeit der direkten Dampfreformierung von Biogas wurde darüber hinaus in verschiedenen Studien bewiesen. Die großtechnische Umsetzung ist allerdings bisher nicht erfolgt [13, 12]. Dies wurde auf die zu dieser Zeit hoch wirtschaftliche Konkurrenz der anderen Umwandlungsrouten von Biogas zurückgeführt [13]. Des Weiteren wurde die Technologie mit einem Technologiereifegrad von 8 bewertet, da sie ausschließlich im Labormaßstab getestet wurde und die Übertragung auf industrielle Anlagen sowie deren Entwicklung ausblieb.

In einem zu Beginn noch laufenden Forschungsvorhaben, BioROBURplus, welches im Rahmen des Horizon 2020 Programmes gefördert wurde, wurde eine hocheffiziente Reformierung von Biogas untersucht. Das Projekt zielte auf eine ähnliche Anwendung wie das vorgeschlagene Vorhaben, jedoch technisch aufwändiger mit einer Mischung aus partieller Oxidation und Dampfreformierung sowie einem zweistufigen Wassergas-Shift-Modul. Der Prozess ermöglicht dem hier vorgeschlagenen Anlagenkonzept gegenüber zwar eine leicht

gesteigerte Effizienz, jedoch zu deutlich höheren Investitionskosten, die sich nur durch größere Anlagendimensionen kompensieren lassen.

Darüber hinaus verfolgte das Projekt BioROBURplus das Ziel, einen Technologiereifegrad (TRL) von 6 zu erreichen, aus welchem Grund es aktuell weit von einer praktischen Anwendung entfernt ist [16, 15]. Im Rahmen des Forschungsprogramms BioTechH2 an der FH Münster wurde die dunkle Fermentation untersucht, mit dem Ziel, den Wasserstoffanteil im Rohbiogas zu erhöhen [17]. Das Spin-off „SYPOX“ arbeitete an der Entwicklung eines elektrischen Reformierungsverfahrens, bei dem die erforderliche Prozesswärme nicht durch die Verbrennung von Biogas, sondern mittels elektrischer Energie zugeführt wurde. Der Technologiereifegrad dieses Prozesses war mit TRL 5 angegeben. Das Projekt BioTechH2 konnte lediglich auf ausgewählte Substrate angewendet werden und erforderte hierfür eine signifikant abweichende Prozessführung im Vergleich zu konventionellen Biogasanlagen. Aus diesem Grund eignete sich das Verfahren nicht für den Einsatz an typischen landwirtschaftlichen Biogasanlagen zur Wasserstoffproduktion. Sowohl das SYPOX-Verfahren als auch das Projekt BioROBURplus wiesen das Potenzial auf, künftig zur Wasserstoffgewinnung aus Biogas beizutragen. Eine ausreichende technologische Reife für den breiten Praxiseinsatz ist jedoch nicht erreicht worden. Perspektivisch könnten diese Technologien standortspezifische Alternativen zur etablierten Dampfreformierung darstellen.

Gleichzeitig mit dem dokumentierten Projekt „BioH2Ref“ wurde ein Vorhaben zum Thema durchgeführt. Unter dem Akronym „BiogasGoesHydrogen“ (FKZ 03EI5435) wurde von der FAU Erlangen-Nürnberg mit dem Schwesterunternehmen der BtX, WS Reformer GmbH und weiteren Partnern eine Reaktor-Entwicklung mittels additiver Verfahren untersucht. Dies könnte weitere Fortschritte auf dem Gebiet bringen, ist aber nicht relevant zum derzeitigen Stand der industriellen Umsetzung. Unter dem Akronym „BioHydroGen“ sollte an der Bergakademie Freiberg zusammen mit VNG ebenfalls eine vollständige Reformertechnologie entwickelt werden. Aufgrund technischer Herausforderungen beim Reformersystem konnte dem Abschlussbericht entsprechend jedoch keine Versuchsphase mit Biogas durchgeführt werden [18]. Die technischen Errungenschaften des Projektes BioH2Ref sind demnach zum Stand des Projektabschlusses die derzeit einzige im Realmaßstab bis zum reinen Wasserstoff erprobte Technologie zur Herstellung von Wasserstoff aus Biogas mittels Dampfreformierung.

4 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

4.1 Arbeitspaket 1: Aufbau der Pilotanlage

Im ersten Arbeitspaket wurde die eine auf Erdgastechnik bestehende Reformieranlage für den Einsatz von Rohbiogas modifiziert sowie Schnittstellen zur Prozess-Einkopplung der Wasserstoffaufbereitung definiert und sowohl an der Biogasbestandsanlage als auch in der Reformieranlage vorbereitet. Weiterhin wurden Messstellen zur Bestimmung der Prozesseffizienz und Gasqualität definiert und eingebunden. Es wurden die Vorbereitungen zur Aufstellung der Anlage bei Partner SLP getroffen, d.h. eine Baugenehmigung beantragt und eingeholt und der Aufstellort mit Fundamenten und den entsprechenden Anschlüssen für Gas und Abwärme versehen. Gleichzeitig wurde die Versuchsanlage maßgeschneidert mit den benötigten Anschlüssen und Messstellen umgerüstet. Außerdem wurde die Gasaufbereitung beschafft und der Aufstellort vorbereitet und ein Sicherheitskonzept für die Gesamtanlage erstellt.

Für die Inbetriebnahme der Gesamtanlage wurden sämtliche Sicherheitsvorkehrungen gemäß den erforderlichen Standards umgesetzt. Hierbei wurden sowohl Reformier- als auch Kompressor-Container mit Anfahrschutzeinrichtungen (s. Abbildung 4.1) abgesichert. Bei dem Kompressor-Container wurden sowohl Explosionsschutzmaßnahmen implementiert als auch Vorkehrungen getroffen, um unbefugten Zugang zum Container zu verhindern.



Abbildung 4.1: Reformier-Container mit Anfahrschutzsäulen

Die Reformieranlage wurde im ersten Projektjahr nach Plan fertiggestellt und die notwendigen Vorkehrungen ebenfalls im vorgesehenen Zeitplan abgeschlossen. Einzig die Bau- und damit Aufstellgenehmigung war in leichtem Zeitverzug.

4.2 Arbeitspaket 2: Erstinbetriebnahme der Pilotanlage

In Arbeitspaket 2 wurden die als Container ausgelegte Reformeranlage sowie der Gasaufbereitung aufgestellt und in Betrieb genommen. Außerdem wurde sämtliche Gasanalytik installiert und der Betrieb erprobt. Es wurden die notwendigen Messstellen zur Bestimmung aller Energie- und Stoffströme installiert.



Abbildung 4.2: Pressefoto der Ersteinweihung am Zwischenstandort in Hemmingen

Aufgrund der für die fertige Anlage aber noch ausstehenden Baugenehmigung wurde im Herbst 2022 zur Sicherung des Zeitplans ein alternativer Standort zur Erstinbetriebnahme und Anlageneinweihung in Hemmingen, Baden-Württemberg organisiert. Auf dem Gelände der Naturenergie Glemstal konnte so mit einer temporären mobilen Genehmigung der Anlage die Inbetriebnahme und Sicherstellung der Funktionsfähigkeit der Anlage vor dem Projektzeitplan im Herbst 2022 gewährleistet werden. Abbildung 4.2 zeigt ein Pressefoto der Anlageneinweihung.

Bei dieser Erstinbetriebnahme wurde auch erstmalig die Wasserstoffreinheit gemessen, die hier aufgrund der Parametrierung noch eine leichte CO-Kontamination aufwies. Die Anlage konnte nach Erteilung der Baugenehmigung anschließend an den Zielstandort bei Partner SLP transportiert und in das Biogasanlagensystem integriert werden, so dass die Wiederinbetriebnahme und die Integration und Erprobung der Analysetechnik gesichert im vorgesehenen Zeitplan durchgeführt werden konnten.

Das Messkonzept von Partner IOB wurde dabei für eine valide Prozessbilanzierung wie folgt mit 6 relevanten Messstellen entwickelt:

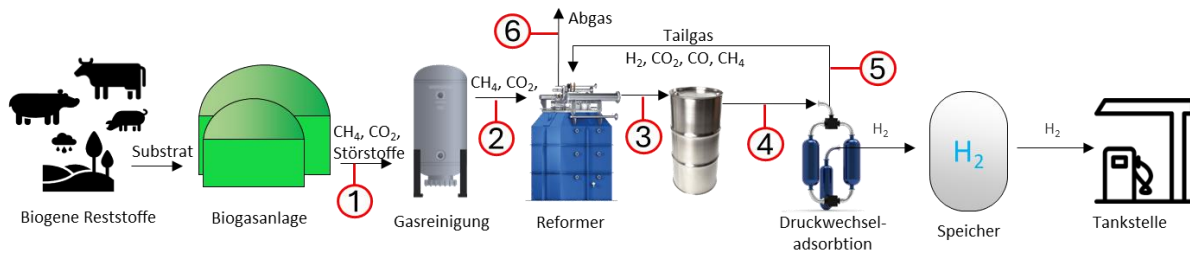


Abbildung 4.3: Messkonzept des Partners IOB

Die Analyse an den jeweiligen Messstellen umfasste folgende Parameter:

Tabelle 4.1: Messstellendefinitionen und Messgrößen

Messstelle	Analyseparameter
1	Rohbiogas: Gaszusammensetzung (CH_4 , CO_2 , H_2S) + Durchfluss + Temperatur
2	Gereinigtes Biogas: H_2S -Gehalt*
3	Reformat: Gaszusammensetzung (CO , CO_2 , CH_4 , H_2)
4	Shift-Gas: Gaszusammensetzung (CO , CO_2 , CH_4 , H_2)
5	Tailgas: Gaszusammensetzung (CO , CO_2 , CH_4 , H_2)
6	Abgas: Gaszusammensetzung (CO , CO_2 , CH_4 , NO_x)

*Reformerintern gestellt

Zusätzlich verfügt die Reformieranlage über einen Volumenstromsensor für das eingesetzte Biogas im Reformer, um durch Subtraktion vom Gesamteingangsstrom Brenner- und Reformerbedarf zu bilanzieren. Weiterhin wurden die in der Reformieranlage integrierten Sensoren für Taupunkt und Rest-CO im Produktwasserstoff, Temperaturen und ein später im Projekt nachgerüsteter H_2 -Durchflusssensor im Produktstrom ausgelesen.

Beispielhaft ist das installierte Gasanalysegerät von Messstelle 3 in Abbildung 4.4 dargestellt.



Abbildung 4.4: Gasanalysegerät an Messstelle 3 mit Verschlauchung und Gasaufbereitung; links daneben ist das Gerät von Messstelle 5 zu sehen

Die Geräte wurden über eine Messwerterfassung an den Computer zur Aufzeichnung der Versuchsdaten angeschlossen. Dabei konnten die Messwerte aller Gasanalysegeräte gleichzeitig angezeigt sowie aufgezeichnet werden. Dies ermöglichte einen direkten Zugriff auf die Werte während der Versuche sowie eine Nachbereitung der Daten nach Versuchsende. Während die Gasanalysegeräte der Messstellen 3, 4 und 5 örtlich im Container selbst positioniert sind, ist das Analysegerät von Messstelle 1 zur Erfassung des gesamten Biogasstroms außerhalb des Containers platziert worden. Bei der Volumenstromaufzeichnung des Biogases wurden nachträglich noch eine Erfassung des Drucks sowie der Temperatur in der Zuleitung zur vollständigen Berechnung des Betriebs- bzw. Normvolumenstroms ergänzt.

Die Messung der Biogasqualität nach dem Aktivkohlefilter bei SLP ergab sowohl in manuellen Stichproben als auch mit kontinuierlicher Überwachung durch anlageninterne Messtechnik keinerlei negative Abweichungen. Die Biogaszusammensetzung ausgewählter Parameter lag stets in folgendem Bereich:

Tabelle 4.2: Soll-/Istwert-Vergleich der SLP-Biogaszusammensetzung

Substanz	Auslegungsbereich Anlage	Istwert Biogas SLP
Methan	50 – 65 Vol %	51 – 58 Vol %
Sauerstoff	0 – 0,5 Vol %	0 – 0,3 Vol %
Schwefelverbindungen	0-200 ppm	0-3 ppm

Bei der Wiederinbetriebnahme am Lefkeshof (SLP) wurde zuerst das sichere Anfahren der Reformieranlage sichergestellt, indem sie zunächst vollständig inertisiert (mit Stickstoff gespült) und dann kontrolliert aufgeheizt wurde. Anschließend wurde die Anlage unter 10 bar mit Biogas gefüllt und die Einzelkomponenten (Kompressor, Reformier, Wassergas-Shift-Stufe und PSA) erstmalig am Einsatzort in einen stationären Zustand gefahren. Zur Sicherstellung eines reibungslosen Versuchsbetriebes wurden alle relevanten Sicherheitsfunktionen und Notabschaltungen nach dem Anfahren auf Funktion geprüft. Darauf folgend wurde die Anlage vor dem Aufzeichnungsstart mit einem Probetrieb getestet, um einen erfolgreichen Versuchsbetrieb zu garantieren. Die Anlage war zum geplanten Ende des Arbeitspaketes vollständig einsatzbereit und bis auf die Abgasanalyse mit allen geplanten Messgeräten ausgestattet.

Ein wesentlicher Schritt im Projektfortschritt war eine umfangreiche Verbesserung der Shiftreaktortechnik. Diese wurde zunächst in Q4/23 durch einen mit neuen Erkenntnissen und umfangreicher kinetischer Modellierung verbesserten Reaktor mit Begleitheizung zum schnelleren Anfahren ausgetauscht. Abbildung 4.6 a zeigt den produzierten, hochreinen Wasserstoff und den einhergehenden chemischen Kaltgaswirkungsgrad der Produktionsanlage. Abbildung 4.6 b zeigt den Umbau des Shiftreaktors mit der neuen Begleitheizung.

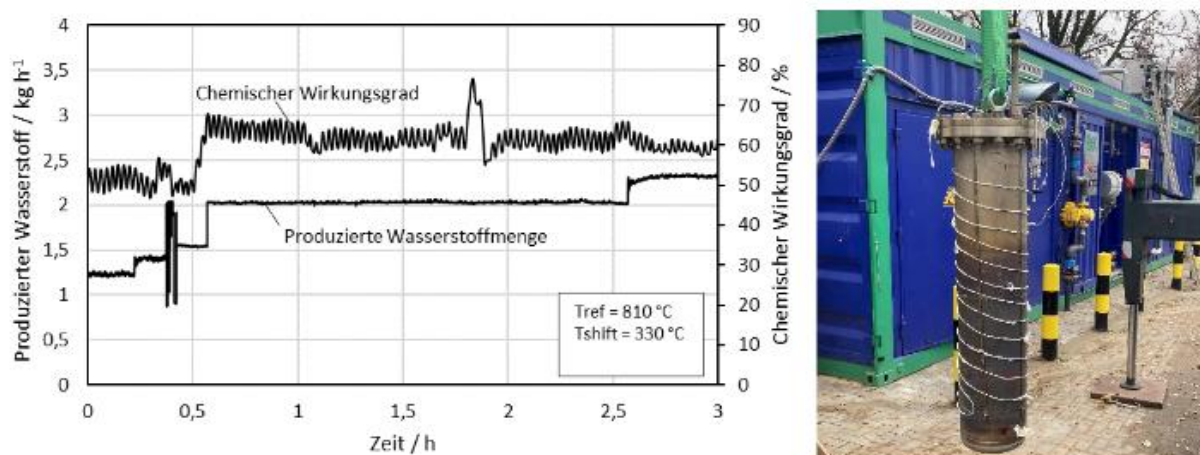


Abbildung 4.6: a) Produzierte Wasserstoffmenge und Wirkungsgrad im Versuchsbetrieb, b) Ausgebauter Shiftreaktor mit nachgerüsteter Begleitheizung

Anschließend wurden Langzeitversuche unter Volllast durchgeführt, um die Langzeit-Versuchsdaten zur Dampfreformierung von Biogas zu erfassen. Das Augenmerk bei der Wasserstoffproduktion lag auf Schwankungen der Rohgasqualität und auf der Erfassung von möglichen Langzeiteffekten, wie einer möglichen Verkokung oder Deaktivierung des Katalysators. Diese hätten aufgrund des hohen CO₂-Gehaltes und Verunreinigungen des Gases entstehen können.

Das wesentliche Ziel war, eine dauerhaft stabile Produktion von grünem Wasserstoff mit hoher Effizienz und Reinheit nach Industrieanforderung zu erreichen.

In den Langzeitversuchen wurden die Einzelparameter Druck, Reformertemperatur, S/C-Verhältnis und die Last variiert. Ausgegangen wurde von einem festgelegten Basisfall, in welchem sich die Anlage erfahrungsgemäß in einem stationären stabilen Zustand befindet. Der Basisfall und die Einzelparametervariationen sind in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 4.3: Basisfall- und Einzelparametervariationen im Versuchsbetrieb

	Druck [bar]	Reformertemperatur [°C]	S/C [-]	Last [Nm ³ /h] (%)
Basisfall	10	750	3,25	25 (78%)
Minimum	9	750	2,5	12,8 (40%)
Maximum	11	850	3,5	32 (100%)
Schrittweite	0,5	25	0,25	3,2 (10%)

Für jede Parameteränderung wurde eine Haltezeit von einer Stunde festgelegt, damit die Anlage erneut einen stationären Zustand erreicht. Diese Zeitspanne wurde sowohl durch numerische Voruntersuchungen als auch durch praktische Versuche ermittelt und bestätigt. Nach der Haltezeit wurde der Betriebszustand 1h konstant gehalten und Messdaten aufgezeichnet.



Abbildung 4.7: LabVIEW™-Programm zur Aufnahme von Messdaten mit grafischer Oberfläche

Die gesamten Messdaten wurden von einem LabVIEW™-Programm (siehe Abbildung 4.7) erfasst und die Echtzeitdaten graphisch dargestellt. Die Messwerte wurden sekundlich mit Zeitstempel aufgezeichnet.

Inzwischen ist auch in der Biogasbranche ein flexibler Betrieb von Anlagen erwünscht, um Schwankungen im Strombedarf und den fluktuierenden Einspeiseleistungen von Solar- und Windenergie entgegenzuwirken. Dazu wurde in diesem Arbeitspaket untersucht, welche Reaktionszeiten die Reformieranlage in einer flexiblen Betriebsweise aufweist und inwiefern ein solcher Betrieb sich auf die Anlagentechnik auswirkt (Deaktivierung des Katalysators, Verkokung, Verschleiß von Anlagenteilen).

Die Langzeitversuche unter hoher Last haben im Vergleich zu den Kurzzeitversuchen verfahrenstechnische Herausforderungen zur Wirkungsgradsteigerung aufgezeigt, welche sukzessive gelöst wurden. Um den Wirkungsgrad der Anlage weiter zu verbessern, fanden zwischen den Versuchen weitere Umbaumaßnahmen wie beispielsweise die Anbringung von Isolationsmaterial statt.

Abschließend wurden Langzeitversuche mit Teillast sowie ein Flexbetrieb getestet. Die Anlage wurde dazu in unterschiedlichen Lastzuständen systematisch hoch- und runtergefahren. Auf eine langfristige Nachbildung des Flexbetriebs anhand der Stromnetzwankungen wurde zugunsten anderer relevanter Versuchsdaten und aufgrund der geringen Signifikanz starker Tagespeaks verzichtet. Der temporär erhöhte elektrische Energiebedarf zur Mittagszeit konnte jedoch problemlos durch den Einsatz des vorhandenen Biogasspeichers effektiv kompensiert werden, selbst im Parallelbetrieb von BHKW und Reformer.

Abbildung 4.8 zeigt den typischen Verlauf der Stromversorgung in Deutschland über einen Zeitraum von einer Woche, mit stündlichen Messdaten.

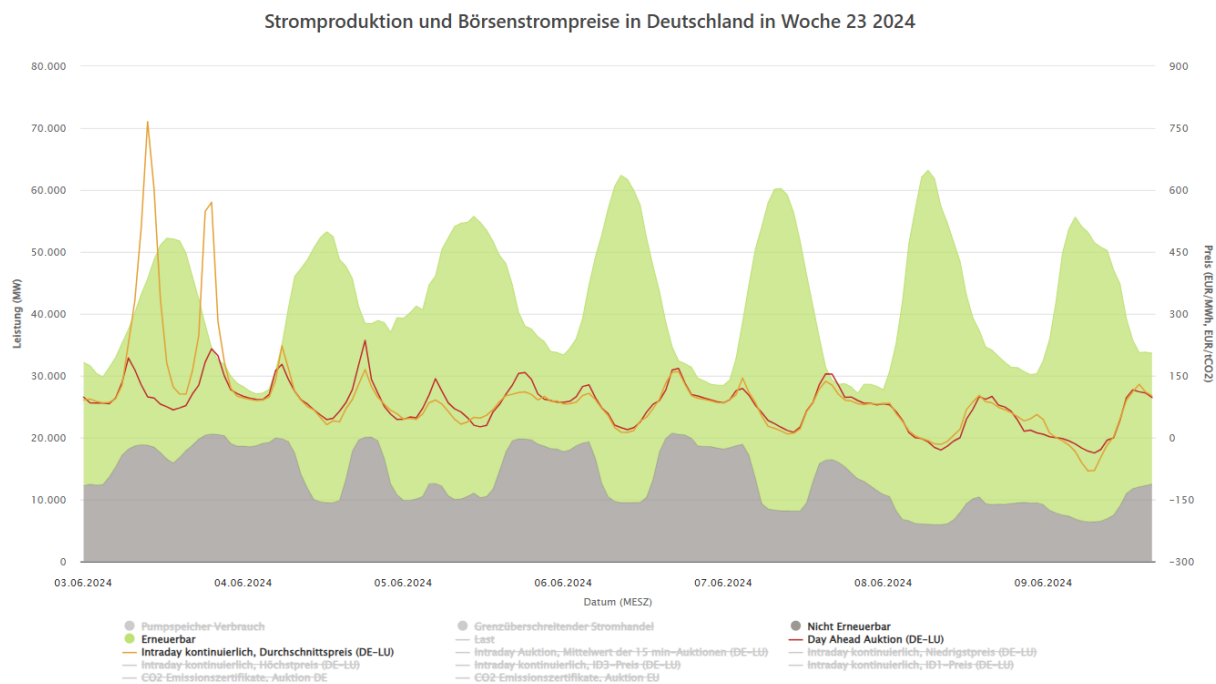


Abbildung 4.8: Darstellung Stromversorgung, Verbrauch und Börsenpreise im Wochenverlauf der KW 23 2024;
Quelle: Energy-Charts.info

4.4 Arbeitspaket 4: Prozessanalyse und Ableitung von Maßnahmen

Die Prozessanalyse fand parallel zum Pilotbetrieb statt. Auf Basis der Messdaten der Stoffströme und Energiebedarfe wurden die Energiebilanzen der Gasaufbereitung und der Gesamtanlage bestimmt. Daraus konnten die energetischen Wirkungsgrade im Betrieb abgeleitet werden. Es wurde bestimmt ob und inwiefern die Rohbiogasqualität die Wasserstoffqualität beeinflusst und welche Maßnahme in der Eduktaufbereitung getroffen werden müssen, um dies zu vermeiden.

Ein Wasserstoffzähler wurde installiert, um die erzeugte Menge an Wasserstoff präzise zu erfassen. Indem Anpassungen auf Grundlage realer Messwerte vorgenommen und kontinuierliche Messdaten bezogen wurden, ließ sich der Anlagenbetrieb effizienter gestalten.

Die Wasserstoffqualität und die Einflussfaktoren wurden untersucht, um sicherzustellen, dass Wasserstoff in gesicherter Produktqualität hergestellt wird, obwohl das Biogas als biologisches Produkt natürlichen Qualitätsschwankungen unterliegt. Die Wasserstoffqualität wurde über die gesamte Dauer der Langzeitversuche überwacht und es wurden stichprobenartig Proben entnommen, die durch einen externen Partner nach *ISO 14687-2:2012* und *EN 17124:2018* ausgewertet wurden. Die Überprüfung der Qualität musste durch einen Dienstleister erfolgen, der die Gehalte der Begleitstoffe in den jeweiligen Bereichen bestimmen kann.

Da die Wasserstoffqualität für den Einsatz in brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugen geeignet sein sollte (nach *DIN 17124*), lag hier der Fokus vor allem auf den erlaubten Begleitstoffen und deren Mengen. Aus diesem Grund war eine Untersuchung der Wasserstoffqualität im Projekt vorgesehen, wobei zudem die Bestimmung der Einflussfaktoren angestrebt wurde.

Die Qualität des erzeugten Wasserstoffs bei der ersten Probenentnahme war mit Ausnahme der CO_2 -Menge entsprechend der *DIN 17124* (Eignung von Wasserstoff als Kraftstoff für PEM-Brennstoffzellenanwendung für Fahrzeuge) (siehe Abbildung 4.9). Die gemessene CO_2 -Konzentration im Wasserstoff ($3,7 \mu\text{mol/mol}$) überschritt den Richtwert ($2 \mu\text{mol/mol}$) geringfügig, während alle anderen Parameter deutlich unter den festgelegten Grenzwerten lagen.

Die möglichen Ursachen hierfür wurden identifiziert und durch eine Verringerung des Tailgasdruckes sowie weiteren Optimierungen behoben. Die Ergebnisse wurden durch weitere Messungen abgesichert, wofür eine erweiterte CO_2 -Messtechnik beschafft wurde. Hierfür wurde ein CO_2 Infrarotsensor in die bestehende Messeinheit nachgerüstet, der im ppm Bereich misst. Dadurch konnte kontinuierlich und flexibel überprüft werden, ob die CO_2 -Konzentration des erzeugten Wasserstoffs den geforderten Grenzwert einhält. Außerdem wurde eine kontinuierliche Wasserstoffmessung über alle Parameter mit einem externen Dienstleister über einen Zeitraum von 2 Wochen veranlasst. Dabei konnten Prozessparameter variiert und mögliche Auswirkungen auf die Wasserstoffqualität beobachtet werden.

Analysenzertifikat

RWTH-DE-01

03.04.2024

Auftrag / Projekt-Nr. ZSW: A-104493 / P-104879
 Bestellung Kunde: 4700030513
 Behälter-ID (Fülldruck): NG 876 | NG877 | MTI 719-48 mit je ca. 10 bar(ü)
 Probenbeschreibung / Ursprung: Probe A Container
 Datum Probennahme: 21.03.2024
 Datum Probeneingang: 26.03.2024
 Analysenzeitraum: 27./28.03.2024
 Bearbeiter ZSW (Kürzel): KF, EW, KP

Bestandteile	Messmethode	Grenzwert EN 17124:2022 in $\mu\text{mol/mol}$	Messwert $\pm$ Messunsicherheit* in $\mu\text{mol/mol}$
H ₂ O	Taupunktspiegel	5	1,9 $\pm$ 0,2
Gesamt-Kohlenwasserstoffe	FID	nicht definiert	< 0,2
Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe	berechnet	2	< 0,2
CH ₄	GC-PDHID	100	< 10
O ₂	GC-PDHID	5	< 0,5
He	GC-TCD	300	< 30
Ar	GC-PDHID	300	< 30
N ₂	GC-PDHID	300	< 30
CO ₂	GC-PDHID	2	3,7 $\pm$ 0,2
CO	OFCEAS	0,2	0,018 $\pm$ 0,001
Gesamt-Schwefelverbindungen	TD-GC-FPD	0,004	< 0,001
HCHO	OFCEAS	0,2	< 0,01
HCOOH	OFCEAS	0,2	< 0,01
NH ₃	OFCEAS	0,1	< 0,02
Gesamt-Halogenverbindungen	GC-ECD	0,05	< 0,02
Summe CO/HCHO/HCOOH	berechnet	0,2	< 0,038
Summe der Verunreinigungen	Σ (quantifiziert)	300	< 107
Wasserstoff-Index	100 - Σ (quantifiziert)	99,970%	> 99,989%

* Unsicherheiten von Prüfgasen, Messgerät und Messreihe sind mit einem Erweiterungsfaktor von k=2 berücksichtigt.

Dieser Parameter liegt außerhalb der Spezifikation.

Abbildung 4.9: Ergebnisse der 1. Qualitätsmessung

Eine weitere Wasserstoffbeprobung (siehe Abbildung 4.10) wurde erfolgreich durchgeführt, wobei alle Grenzwerte der Norm EN 17124:2022 eingehalten wurden. Damit ist bestätigt, dass der erzeugte Wasserstoff die Anforderungen an Wasserstoff als Kraftstoff erfüllt und für Wasserstoffbetankungsanlagen zur Abgabe gasförmigen Wasserstoffs in Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Fahrzeuge geeignet ist. [20]

Analysezertifikat

RWTH-DE-02

09.10.2024

Auftrag / Projekt-Nr. ZSW: A-104651 / P-107752
 Bestellung Kunde: 4700032074
 Behälter-ID (Fülldruck): MTI 714-13 | D220000 | NG 810 | NG 885 mit je ca. 10 bar(ü)
 Probenbeschreibung / Ursprung: Probe A Container
 Datum Probennahme: 01.10.2024
 Datum Probeneingang: 04.10.2024
 Analysenzeitraum: 07./08.10.2024
 Bearbeiter ZSW (Kürzel): KP

Bestandteile	Messmethode	Grenzwert EN 17124:2022 in $\mu\text{mol/mol}$	Messwert $\pm$ Messunsicherheit* in $\mu\text{mol/mol}$
H ₂ O	Taupunktspiegel	5	2,0 $\pm$ 0,2
Gesamt-Kohlenwasserstoffe	FID	nicht definiert	< 0,2
Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe	berechnet	2	< 0,2
CH ₄	GC-PDHID	100	< 10
O ₂	GC-PDHID	5	< 0,5
He	GC-TCD	300	< 30
Ar	GC-PDHID	300	< 30
N ₂	GC-PDHID	300	< 30
CO ₂	GC-PDHID	2	1,01 $\pm$ 0,07
CO	OFCEAS	0,2	< 0,02
Gesamt-Schwefelverbindungen	TD-GC-FPD	0,004	< 0,001
HCHO	OFCEAS	0,2	< 0,01
HCOOH	OFCEAS	0,2	< 0,01
NH ₃	OFCEAS	0,1	< 0,02
Gesamt-Halogenverbindungen	GC-ECD	0,05	< 0,02
Summe CO/HCHO/HCOOH	berechnet	0,2	< 0,04
Summe der Verunreinigungen	Σ (quantifiziert)	300	< 104
Wasserstoff-Index	100 - Σ (quantifiziert)	99,970%	> 99,989%

* Unsicherheiten von Prüfgasen, Messgerät und Messreihe sind mit einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ berücksichtigt.

Alle Ergebnisse liegen innerhalb der Spezifikation.

Abbildung 4.10: Ergebnisse der 2. Qualitätsmessung

Im letzten Monat des Projekts (Dezember 2024) wurde erfolgreich eine Wasserstoffprobe der Reinheitsklasse 5.0 entnommen. Das Analysezertifikat, welches in Abbildung 4.11 dargestellt ist, bestätigt eine Reinheit von 99,999 % für den produzierten Wasserstoff. Diese Ergebnisse belegen, dass die Pilotanlage in der Lage ist, Wasserstoff der Reinheitsklasse 5.0 zu produzieren. Dadurch erweitert sich der Anwendungsbereich des Produktwasserstoffs, z.B. als Prozessgas in der Halbleiterfertigung oder in der Metallverarbeitung, wo höchste Reinheit erforderlich ist. Auch für Gashändler erschließt sich ein erweitertes Marktspektrum, da Wasserstoff 5.0 aufgrund seiner hohen Qualität in verschiedenen Industriezweigen eine zunehmende Nachfrage erfährt.

Analysezertifikat**RWTH-DE-03**

Angebot / Projekt-Nr. ZSW: ANG-108203 / P-107962
 Bestellung Kunde: Nr. 4700033109-173
 Behälter-ID (Fülldruck): MTI714-13 / MTI719-48 / NG810 / NG877 / D220000 (10 bar)
 Probenbeschreibung / Ursprung: H2 / PN Kunde
 Datum Probennahme: 04.12.2024
 Datum Probeneingang: 09.12.2024
 Analysenzeitraum: 10.12.2024-18.03.2025
 Bearbeiter ZSW (Kürzel): KP, KF, BF, EW

Bestandteile	Messmethode	Grenzwert EN 17124:2022 in $\mu\text{mol/mol}$	Messwert $\pm$ Messunsicherheit* in $\mu\text{mol/mol}$
H ₂ O	Taupunktspiegel	5	1,8 $\pm$ 0,2
Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe	GC-FID	2	< 0,2
CH ₄	GC-PDHID	100	< 0,1
O ₂	GC-PDHID	5	< 0,5
He	GC-TCD	300	< 4
Ar	GC-PDHID	300	0,77 $\pm$ 0,14
N ₂	GC-PDHID	300	< 1
CO ₂	GC-PDHID	2	0,71 $\pm$ 0,10
CO	OFCEAS	0,2	< 0,01
Gesamt-Schwefelverbindungen	TD-GC-FPD	0,004	< 0,001
HCHO	OFCEAS	0,2	0,032 $\pm$ 0,01
HCOOH	OFCEAS	0,2	< 0,01
NH ₃	OFCEAS	0,1	< 0,01
Gesamt-Halogenverbindungen	GC-ECD	0,05	< 0,02
Summe CO/HCHO/HCOOH	berechnet	0,2	$\leq$ 0,052
Summe der Verunreinigungen	Σ (quantifiziert)	300	$\leq$ 9,17
Wasserstoff-Index	100 - Σ (quantifiziert)	99,970%	$\geq$ 99,999%

* Unsicherheiten von Prüfgasen, Messgerät und Messreihe sind mit einem Erweiterungsfaktor von $k=2$ berücksichtigt.

Alle Ergebnisse liegen innerhalb der Spezifikation.

Abbildung 4.11: Ergebnisse der 3. Qualitätsmessung

Gasanalyseeinheiten überwachten die Gaszusammensetzung an den relevanten Prozessabschnitten. Darüber hinaus wurde das LabVIEW™-Programm für die Datenerfassung weiter optimiert, und es wurde eine Schnittstelle zwischen der SPS und dem Messrechner implementiert. Dies ermöglichte die umfassende Erfassung aller Daten, die Visualisierung und Auswertung des Prozesses.

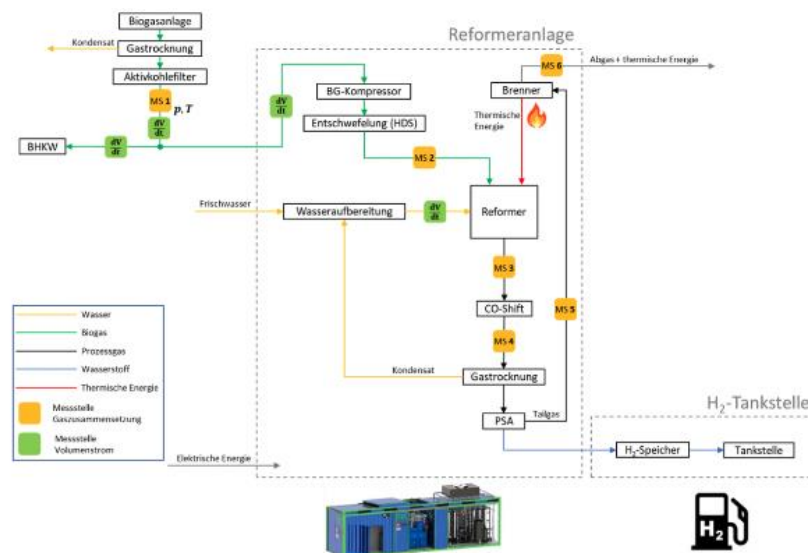


Abbildung 4.12: Fließbild Biogasanlage zu Wasserstofftankstelle

Nach Abschluss der Qualitätsüberprüfung wurde der Betriebs- und Wartungsaufwand abgeleitet. Dazu wurden alle Betriebsmittel und Energiebedarfe für den Dauer oder Teillastbetrieb ermittelt. Diese Daten stellen neben der Investition die Basis für die Wirtschaftlichkeitsanalyse da.

Daraufhin wurden Optimierungsmerkmale der Anlage für einen auf Rohbiogas optimierten Dampfreformer identifiziert. Dabei wurden der Analyse die Produktkapazität und der Energiebedarf zu Grunde gelegt. Das Biogas weist einen CO_2 -Anteil von 45 % auf, welches als inertes Gas durch den Reformer und die Shift geführt wird. Die Reformierung inklusive Wasser-Gas-Shift-Stufe ist durch den Umsetzungsgrad des Methans und des Wasserstoffproduktionspotentials bewertet worden. Die Umsetzung wird wesentlich durch die Wärmezufuhr in die Reformerrohre beeinflusst. Der Reformer sowie die Shift wurden für Erdgas und eine Produktionskapazität von $50 \text{ Nm}^3_{\text{H}_2}/\text{h}$ ausgelegt und produziert. Da es bis dato keine Reformieranlage in diesem Maßstab gibt, die mit realem Biogas betrieben wurde, gibt es dazu auch keine verwertbaren Referenzwerte.

Abschließend erfolgte dann eine Überprüfung und Optimierung des Anlagenkonzeptes für einen wartbaren, fernsteuerbaren und sicheren Dauerbetrieb im landwirtschaftlichen Umfeld. Dabei wurde das Anlagenkonzept als Ganzes bewertet und Optimierungspotentiale für zukünftige Biogasanlagen abgeleitet. Insbesondere wurde die thermische Einkopplung der Abwärmeströme in die Biogasanlage oder ins Nahwärmenetz mit Blick auf die technischen Voraussetzungen, und das Anlagenkonzept hinsichtlich der Wartbarkeit und des Betriebes im landwirtschaftlichen Umfeld, bewertet und optimiert. Dazu wurden die Zugänglichkeiten von zu wartenden Anlagenteilen sowie die Prozessüberwachung und Einhausung eingeschätzt.

Etwaige Änderungen des Anlagenkonzeptes, insbesondere des Reformersdesigns und der Rohbiogasaufbereitung, wurden in diesem Arbeitspaket abgeleitet. Dazu wurden zunächst die Energieströme der Wasserstoffaufbereitungsanlage gemessen. Dazu zählen der Biogaseingangsenergiostrom, die Abgasströme, die durch die Kühlung abgeführten Energieströme, der Tailgasstrom, sowie der Produktenergiestrom. Dafür wurden die

Temperaturen, Massenströme, sowie die Gaszusammensetzung analysiert und aus den Messergebnissen wurden die Energiebilanz der Gesamtanlage aufgestellt. Danach wurden die Wirkungsgrade abgeleitet. Außerdem konnte die nutzbare Abwärme quantifiziert und deren Nutzung als Prozesswärme für die Biogasanlage oder in Nahwärmenetzen beurteilt werden. Diese Prozessschritte wurden für einzelnen Teillastbetriebe wiederholt.

Um den Wirkungsgrad weiter zu optimieren ist vorgesehen einen Wärmetauscher zu implementieren, welcher Wärme aus den Abgasen des Reformerbrenners gewinnen sollte. Diese Wärme könnte beispielsweise zur Beheizung des Fermenters in der Biogasanlage genutzt werden. Bei einer konstanten Feuerungsleistung von 40 kW gelangt das Abgas mit einer Temperatur von etwa 500°C in den Wärmetauscher mit einem feuchten Abgasmassenstrom von 63,4 kg/h (spezifische Wärmekapazität $c_p \approx 1152 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, Biogasqualität 55 % CH_4 , 45 % CO_2). Bei einem Wärmetauscherwirkungsgrad von $\eta = 95 \%$ würden ca. 10 kW an das Medium übertragen. Das ermöglichte die Erhitzung von etwa 100 l/h Wasser von 20 auf 100 °C.

Neben den reinen Optimierungsmaßnahmen zur Effizienzsteigerung der Anlage wurde eine klare Engstelle im CO-Gehalt identifiziert, da die Biogas-Anwendung aufgrund des im Vergleich zum Einsatz von Erdgas hohen Volumenstromes zu einer Überlastung des Shiftreaktors unter hohen Leistungen führt. Auch wenn die Anlage im bestehenden Konzept Vollast erreicht, ist ein Durchschlagen von CO bei einem Gehalt von $> 2 \text{ Vol.-%}$ im Shiftgas möglich. Um die einwandfreie Funktion der Druckwechseladsorptionsanlage zu gewährleisten und eine kontinuierlich hohe Wasserstoffqualität sicherzustellen, wurde der CO-Gehalt im Prozessgas gesenkt, indem die Anlage um eine zweite Shift-Einheit erweitert wurde. Dadurch ist sichergestellt worden, dass der CO-Gehalt deutlich unter 2 Vol.-% CO sinkt und dadurch die Anforderungen der Gasqualität für die Druckwechseladsorptionseinheit eingehalten werden.

Die Abbildung 4.13 zeigt den schematischen Aufbau einer Biogasanlage zur Wasserstofferzeugung und -abfüllung mit einer Kapazität von 100 kg H_2 pro Tag als Sankey-Diagramm dargestellt. Ausgangspunkt ist Biogas mit einem Methangehalt von 55 Vol.-%, das nach Kompression und Reformierung in wasserstoffreiches Prozessgas umgewandelt wird. Die dargestellten Gaszusammensetzungen in den verschiedenen Prozessstufen zeigen die Veränderung der Gasanteile, insbesondere den Anstieg des Wasserstoffgehalts. Die Gesamtanlage weist bei einem Energieeinsatz von 244 kW (Biogas und Strom) einen Wirkungsgrad von 61 % auf, wobei 149 kW als nutzbare Energie in Form von Wasserstoff und Wärme ausgekoppelt werden.

Biogasanlage zu H₂-Abfüllstation (100 kg H₂/d)

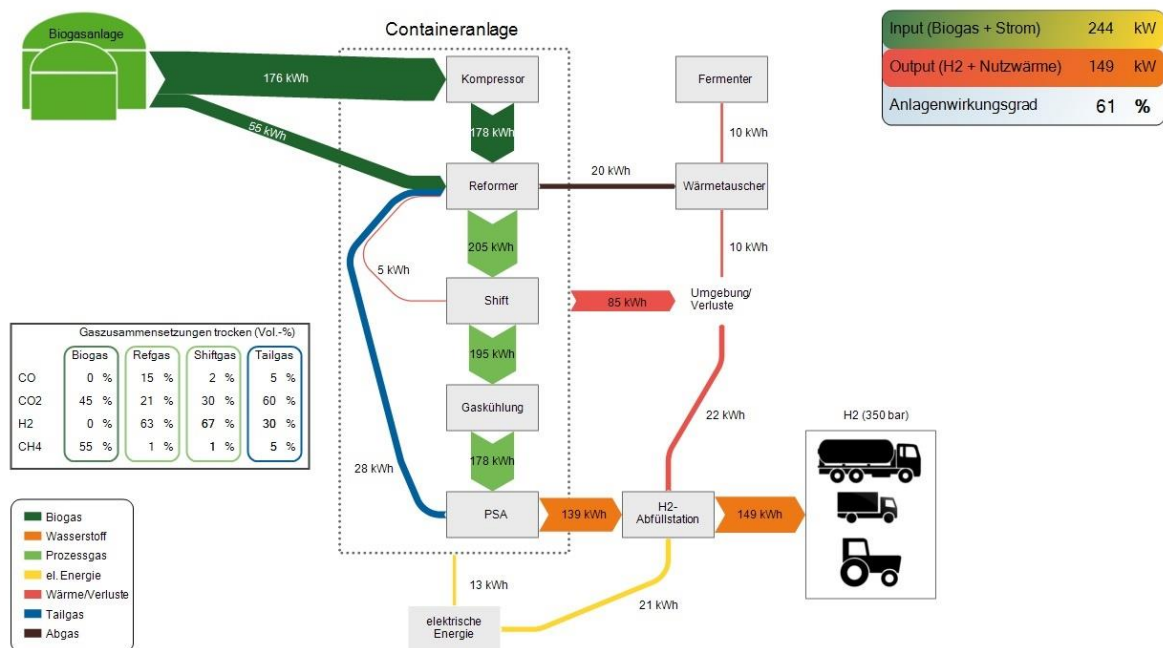


Abbildung 4.13: Sankey Diagramm Biogasanlage zu Wasserstofftankstelle

Die Datenerfassung in den Langzeitversuchen erfolgte, nachdem der stationäre Zustand für eine gegebene Parameterkombination erreicht war. Der Betriebszustand wurde eine Stunde gehalten. Während dieses Zeitraums wurden kontinuierlich Messwerte aufgezeichnet, aus denen anschließend der Mittelwert berechnet wurde, um repräsentative Messdaten der jeweiligen Versuchskonstellation zu erhalten. Aus den gemittelten Messdaten liegen pro Parameterkombination beispielsweise Temperaturen in Reformer und Shift Reaktor sowie die Gaszusammensetzungen an diversen Messstellen (siehe Abbildung 4.14) vor.

Verschiedene Modelle wurden erstellt, um unterschiedliche Betriebsmodi der Pilotanlage vorhersagen zu können. Diese Modelle wurden im Verlauf der Projektlaufzeit durch die Validierung mit praktischen Versuchsdaten optimiert, wobei die an den Messpunkten erfassten Gaszusammensetzungen als ausschlaggebende Grundlage dienten.

Das Modell berücksichtigt unter anderem das chemische Gleichgewichte und die Kinetik der stark endotherme Methan-Dampf-Reformierungs- Reaktionen sowie der exotherme Shift Reaktion [21].

Darüber hinaus dient das Prozessmodell zur Bestimmung der Produktwasserstoffmenge und ermöglicht somit Aussagen über den Wirkungsgrad und den Kaltgaswirkungsgrad. Zur Bestimmung der Wasserstoffausbeute werden folgende Realdaten eingegeben:

- Methangehalt im Biogas [Vol.-%]
- Volumenstrom Biogas [Nm³/h]
- Wasserzugabe [l/h]
- Gaszusammensetzung Tailgas [Vol.-%]

- Anlagendruck [bar]

In Abbildung 4.14 sind die Modellprognosen sowie die gemessenen Werte der trockenen Gaszusammensetzung in Reformer und Shift gegeben. Die Modellierungsergebnisse weisen nur geringe Abweichungen von den Messwerten auf, was die hohe Genauigkeit und Validität der verwendeten Modellansätze unterstreichen. In diesem Betriebspunkt mit 78 % Last ist eine Produktionsmenge von 3,59 kgH₂/h zu erwarten. Das eingesetzte Biogas weist einen Methangehalt von 55 Vol.-% CH₄ und 45 Vol.-% CO₂ auf.

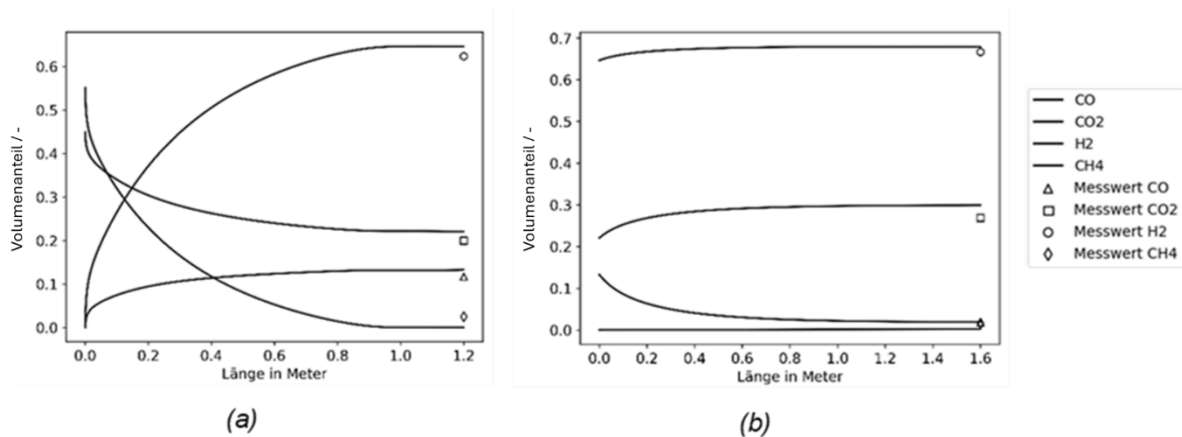


Abbildung 4.14: Modellprognosen und Messdaten zur trockenen Gaszusammensetzung in a) Reformer und b) Shift

Für die ablaufenden Reaktionen (siehe Kapitel 4.1) wurden stöchiometrische Koeffizienten definiert, um den Verlauf der Reaktionskinetik präzise abzubilden. Das Modell ermöglicht Vorhersagen über wichtige Prozessparameter wie Wasserstoffproduktion, Methanumsatz und andere relevante Größen zu treffen. Die Auswertung des Modells ergab vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Wirkungsgrade des Prozesses sowie der produzierten Wasserstoffmenge unter verschiedenen Lastbedingungen. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass bei optimalen Betriebsparametern Wirkungsgrade von über 60 % erreicht werden können.

Die Rückgewinnungsrate der PSA bezeichnet den Anteil des Zielgases also Wasserstoff, der nach dem Trennprozess gewonnen wird im Verhältnis zu der Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs und wird durch folgende Formel berechnet:

$$R_{PSA}(\%) = \frac{Prod_{kgH_2}}{Prod_{kgH_2} + Tailgas_{kgH_2}}$$

In Abbildung 4.15 ist der Wasserstoffanteil im Tailgas (Messstelle 5) gegen die Rückgewinnungsrate der PSA aufgetragen. Wie zu erwarten, steigt die Rückgewinnungsrate der PSA deutlich mit sinkendem Wasserstoffgehalt im Tailgas. Dies bestätigt den direkten Zusammenhang zwischen Produktverlusten und der Trennleistung der PSA-Einheit. Ein niedriger Wasserstoffgehalt im Tailgas ist ein Indikator für eine höhere momentane Trennleistung der PSA und spiegelt somit eine gesteigerte Effizienz bzw. einen verbesserten Wirkungsgrad der Gesamtanlage wider.

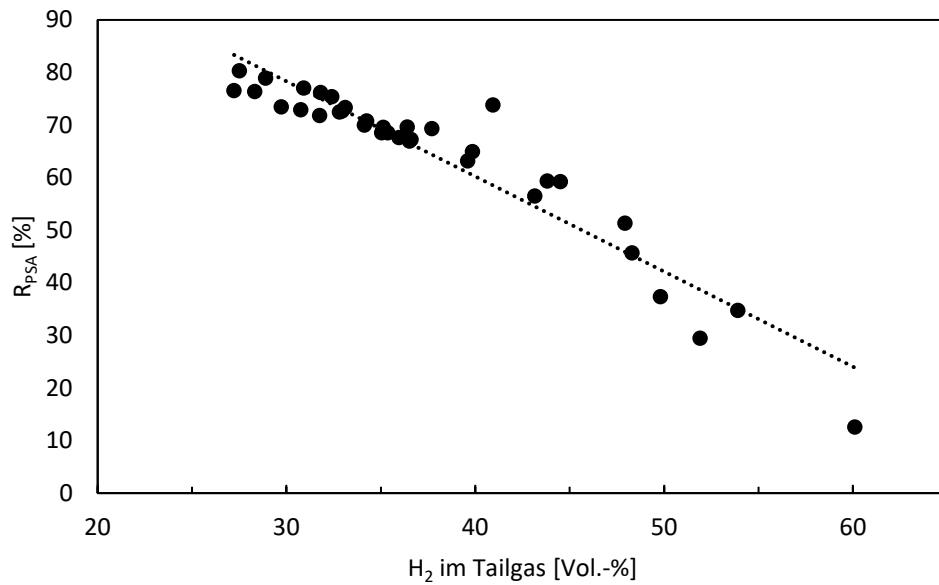


Abbildung 4.15: Rückgewinnungsrate PSA gegen H₂-Anteil im Tailgas

Als maßgeblicher Kennwert erlaubt der Kaltgaswirkungsgrad eine energetische Bewertung der stofflichen Umwandlung bei der Dampfreformierung von Biogas. Er gibt an, wie effizient die chemische Energie des Edukts in nutzbaren Wasserstoff überführt wird:

$$\eta_{KG} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}}{\dot{n}_{Biogas} \cdot H_{u,Biogas}}$$

Das Diagramm in Abbildung 4.16 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Biogasdurchsatz und dem Kaltgaswirkungsgrad. Mit steigendem Input an Biogas erhöht sich tendenziell die energetische Effizienz der Dampfreformierung. Dies zeigt, dass die Anlage im höheren Lastbereich stabiler und verlustärmer betrieben werden kann.

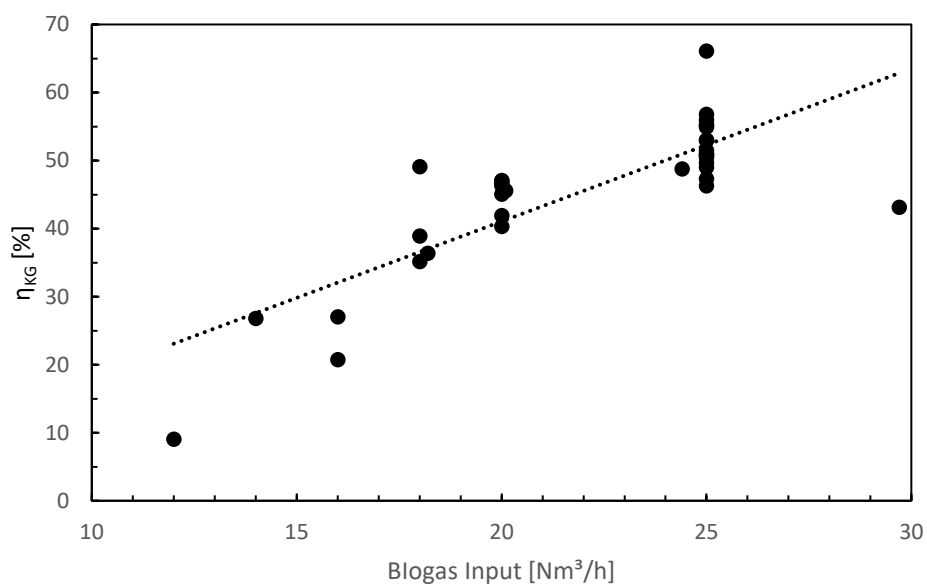


Abbildung 4.16: Normvolumenstrom Biogas gegen Kaltgaswirkungsgrad

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass bei einer Biogaslast von 25 Nm³/h ein Wirkungsgrad von über 60 % erzielt wurde. In diesem Betriebszustand konnten 3,26 kg Wasserstoff pro Stunde erzeugt werden. Der Gesamtwirkungsgrad ist dabei maßgeblich von verschiedenen Einflussgrößen abhängig, insbesondere vom Wärmeeintrag, der Zusammensetzung und Qualität des Biogases sowie der Temperaturführung innerhalb des Systems.

Zusammenfassend konnte im Rahmen der Prozessanalyse gezeigt werden, dass die Erzeugung von Wasserstoff aus Biogas im Pilotmaßstab erfolgreich demonstriert wurde und Wasserstoffqualitäten gemäß DIN EN 17124 und in 5.0 Qualität erreicht werden konnten. Die validierten Modellansätze sowie die ermittelten Wirkungsgrade belegen die grundsätzliche Effizienz und Stabilität des Anlagenbetriebs. Dennoch zeigen einzelne Prozessschritte, wie etwa die Wärmerückgewinnung oder allgemeine Wärmeverluste, weiteres Optimierungspotenzial zur Steigerung der Gesamteffizienz.

4.5 Arbeitspaket 5: Ganzheitliche Betrachtungen der THG-Emissionen

Der CO₂-Fußabdruck des Biogases hängt stark von den eingesetzten Substraten ab. SLP setzt vor allem Gülle als Substrat ein, weswegen durch die Umwandlung des Methans zu Kohlenstoffdioxid und der damit verbundenen Reduktion der mit der Tierhaltung verbundenen THG-Emissionen bereits ein negativer CO₂-Fußabdruck des Wasserstoffs zu erwarten ist. Neben dem Wasserstoff wird auch ein stark CO₂-haltiges Abgas produziert. Durch Carbon Capture and Usage oder Storage (CCU/CCS) Technologien kann ein zusätzlicher positiver Effekt für das Klima erreicht werden und potenziell der CO₂-Gehalt der Atmosphäre gesenkt werden. In diesem Arbeitspaket wurde das Abgas hinsichtlich der Nutzung in CCU/CCS-Verfahren analysiert und Technologien, sowie Nutzungsszenarien bewertet.

Zuerst wurde dazu eine Ökobilanz bezüglich der entstehenden Treibhausgase erstellt, wobei alle Betriebsstrukturen berücksichtigt worden. Dies umfasst die Lage der Anbauflächen, die Biogastechnologie sowie die Tierhaltung. Die Methodik wurde dabei an die REDII angelegt. So wurde der THG-Fußabdruck des Wasserstoffs bestimmt.

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde anschließend eine umfassende Analyse der Treibhausgasemissionen sowie eine Ökobilanzierung des kompletten Prozesses, die verschiedene Einflussfaktoren berücksichtigt, durchgeführt. Diese war sowohl Teil der Zertifizierung nach REDCert, einem im THG-Handel anerkannten System, als auch einer umfassenden Projekt-Studie. In dieser Projektstudie "Consequential Life Cycle Assessment for Steam Methane Reforming of Biogas to Hydrogen: A Case Study for a Pilot Plant in Krefeld" von Stanek, P. und Brunner, J. wurden verschiedene Szenarien evaluiert und eine LCA der Projektanlage angefertigt. Dabei kamen Sie zu dem Ergebnis, dass laut ReCiPe bezüglich der GWP100 -8,4 kgCO_{2eq}/kgH₂ eingespart werden. Das Ergebnis für das langfristige Treibhauspotential (Betrachtungszeitraum bis 2030) ergab -15,8 kgCO_{2eq}/kgH₂. Durch REDcert wurde eine Einsparung der THG-Emissionen von -15,4 kgCO_{2eq}/kgH₂ zertifiziert. Dieser Wert lässt sich zukünftig, durch die Einrechnung von selbst erzeugtem Strom aus dem Biogas aus Gülle und Mist im BHKW (aktuell durch REDcert noch nicht erlaubt), noch weiter auf -22 kgCO_{2eq}/kgH₂ senken.

Zudem wurde die Qualität der Abgase durch stichprobenartige Messungen analytisch bestimmt. Durch die Verbrennung im Dampfreformer zur Bereitstellung der notwendigen Prozesswärme entsteht ein Abgas, das hauptsächlich aus den Komponenten CO_2 , H_2O , N_2 und bei überstöchiometrischer Verbrennung auch O_2 besteht. Bei Verbrennungsprozessen mit Luftmangel z.B. durch starke Schwankungen der Rohbiogasqualität und damit einhergehender Änderung der Luftzahl könnten CO , CH_4 oder H_2 Abgas vorhanden sein.

Die Messungen der Abgaszusammensetzung und THG- sowie Stickoxidemissionen wurde mit Abgasanalysegeräten (Messstelle 6) durchgeführt. Dabei wurden die Spezies CH_4 , CO_2 , CO , H_2 und NO_x gemessen. Die Ergebnisse der Abgasmessung im Flammen- und FLOX®-Betrieb sind in folgender Abbildung dargestellt:

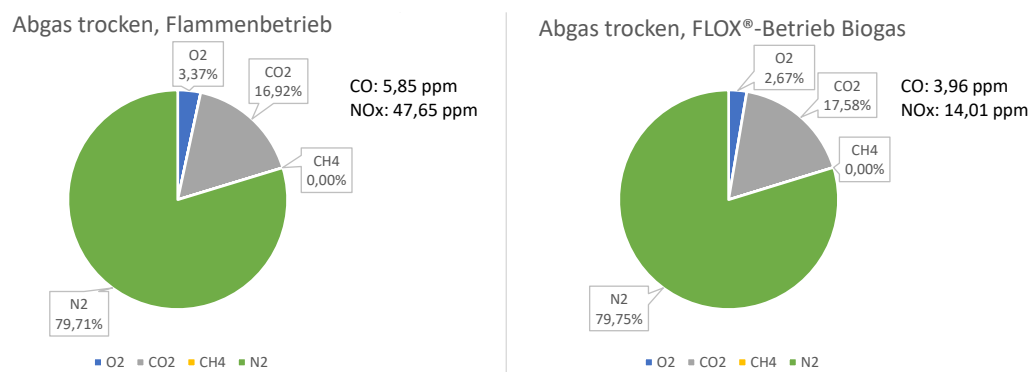


Abbildung 4.17 Abgasmessung im Flammen- und FLOX®-Betrieb

In den FLOX®-Betrieb wurde ab einer Ofenraumtemperatur von 850°C automatisch umgeschaltet. Dabei oxidiert das Biogas ohne Flamme und es werden Temperaturspitzen, welche die Stickoxidbildung (NO_x) begünstigen, vermieden. Dies wurde auch durch die Messergebnisse bestätigt. Im Flammenmodus wurden etwa 48 ppm NO_x im trockenen Abgas gemessen, während die NO_x -Konzentration im flammlosen Modus auf 14 ppm sank. Die Messung wurde ebenfalls im FLOX®-Betrieb mit der Zugabe von Tailgas aus der Druckwechseladsorptionseinheit durchgeführt:

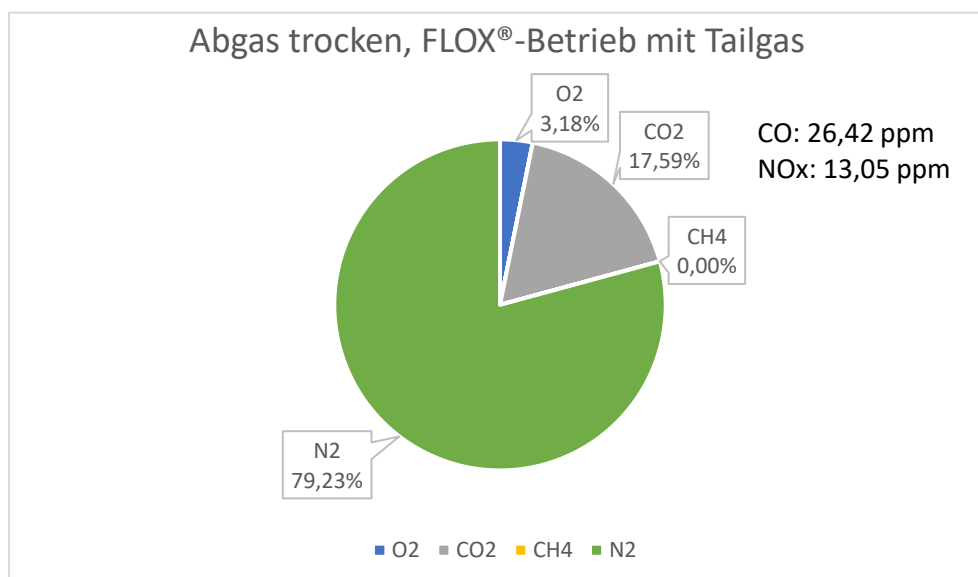


Abbildung 4.18: Messung bei FLOX®-Betrieb mit Zugabe von Tailgas

Bei den Abgasanalysen wurde kein CH₄ gemessen, demnach kann von einer vollständigen Verbrennung ausgegangen werden. Die CO und NO_x Konzentrationen lagen wie erwartet im niedrigen ppm Bereich.

Die Herausforderung war es, dies zu überwachen und eine schadstoffreiche Verbrennung auszuschließen, jedoch gleichzeitig einen möglichst hohen Anlagenwirkungsgrad zu erzielen. Das Abgas wurde dazu hinsichtlich THG-Emissionen und Indizien unvollständiger Verbrennungsprozesse analysiert. Außerdem wurden die Grenzwerte wie der Stickoxidemissionen überprüft.

Außerdem wurden die CO₂- Nutzungsmöglichkeiten, besonders die Eignung des Abgases zur Verwertung in CCU/CCS Technologien unter Betrachtung der Abgasmenge und -zusammensetzung bewertet und abgeleitet. CCU/CCS stellen die Möglichkeit dar, in Kombination mit der Dampfreformierung effektive CO₂-Senken zu erzeugen. Das Senkenpotential wurde hier zusammen mit dem THG-Potential quantifiziert. Durch den Einsatz einer CO₂-Abscheideeinheit – beispielsweise in Form einer Membrantrennanlage ($\eta \approx 80\%$) – könnte bei einer angenommenen Gesamtauslastung ($\dot{V}_{\text{Biogas}} = 50 \text{ Nm}^3_{\text{Biogas}}/\text{h}$) der Pilotanlage von 80 % eine jährliche Abscheidung von etwa 250 Tonnen CO₂ realisiert werden:

$$\begin{aligned} \frac{t_{\text{CO}_2}}{\text{Jahr}} &= \dot{V}_{\text{Biogas}} \cdot x_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \cdot 24 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 365 \text{ d} \cdot \text{Auslastung} \cdot \eta_{\text{Membran}} \\ &= 50 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 1,977 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,45 \frac{\text{Vol.} - \% \text{ CO}_2}{\text{m}^3 \text{ Biogas}} \cdot 24 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 365 \text{ d} \cdot 0,8 \cdot 0,8 = 249,4 \frac{t_{\text{CO}_2}}{\text{Jahr}} \end{aligned}$$

Das abgeschiedene CO₂ stünde anschließend für eine weiterführende Nutzung im Rahmen von Carbon-Capture-and-Utilization- (CCU) oder Carbon-Capture-and-Storage- (CCS) Konzepten zur Verfügung, etwa für die Düngung in Gewächshäusern oder andere industrielle Anwendungen.

Ergebnis der Bilanzierung und Zertifizierung war eine durchschnittliche spezifische Emission von -170 g/MJ, verglichen mit Diesel (94 g/MJ) eine Treibhausgasminderung von ca. 280 % aufgrund der Vermeidung von Methanemissionen beim Ausbringen der Gülle. Diese Bilanz ist durch die einfachere Betrachtung der Systematik (keine Betrachtung der Herstellung, nur des Prozesses) im Vergleich zu den Arbeiten von Stanek und Brunner leicht höhere in der THG-Minderung.

Die Berechnungsgrundlagen wurden nach dem REDCert-System im April 2024 zertifiziert und sind damit anrechnungsfähig auf den Quotenhandel bzw. auf die THG-Minderungsziele der EU.

4.6 Arbeitspaket 6: Bewertung der Ergebnisse und Übertragung

In Arbeitspaket 6 wurde eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Dort fließen die Ergebnisse der vorherigen Arbeitspakete ein, sowie das aktuell vorherrschende Marktumfeld für den Absatz und die Produktion von grünem Wasserstoff. Für den Prozess und das Produkt werden in Abhängigkeit der eingesetzten Rohstoffe eine Treibhausgasbilanz aufgestellt. Dadurch können die Treibhausgaseinsparungen in zukünftigen Anwendungen berechnet werden.

Um die Wirtschaftlichkeit der Anlagen zu bewerten, müssen viele verschiedene Faktoren betrachtet und hinsichtlich ihrer Kosten oder Gewinne analysiert werden. Es wurde die Wirtschaftlichkeit einer kommerziellen Anlage analysiert, die über eine vervierfachte Produktionskapazität der Pilotanlage verfügt und täglich bis zu 400 kg Wasserstoff erzeugen kann.

Zu den entscheidenden Faktoren gehören Investition, Betriebskosten und Biogas- und Stromkosten. Bei einer Gegenüberstellung mit den Umsätzen aus der Wasserstoffgewinnung mit Bezug zu den Wirtschaftsfaktoren Abschreibung und Zinssatz kann so eine vollständige Wirtschaftlichkeitsanalyse erstellt werden. Im Folgendem werden die einzelnen Faktoren erläutert und anschließend in die Wirtschaftlichkeitsanalyse integriert

Der Bereich Investition umfasst alle Kosten, welche vor Projektstart getätigt werden. Hier wird zwischen Hardware- (HW) und Software- (SW) Investitionen unterschieden, welche zusammen die Investitionssumme ergeben:

$$\begin{aligned} Invest_{HW} &= Invest_{BtH400} + Invest_{HochTief} + Invest_{Verdichter} + Invest_{Betankung} \\ &+ Invest_{Speicher} = 3,9 \text{ [M€]} \end{aligned}$$

Zu den Betriebskosten zählen die Ausgaben für die Wartung und Bedienung der Anlage sowie deren Mietplatzgebühren und Lizenzen (z.B. Genehmigung, TÜV, etc.).

$$\begin{aligned} Kosten_{Betrieb} &= Kosten_{Wartung} + Kosten_{Lizenzen} + Kosten_{Miete} + Kosten_{Bedienung} \\ &+ Kosten_{Sonstiges} = 302 \left[\frac{k\text{€}}{a} \right] \end{aligned}$$

Zu den Betriebskosten zählen außerdem der Biogas- und Strompreis, die variabel sein können. Bei der Berechnung geht man von einer Produktionsmenge von 400 kg Wasserstoff pro Tag aus. Mit einem Biogasbedarf von ca. 10 m³/kgH₂ und einem Biogaspreis von 0,35 €/m³ können die Biogaskosten bei ca. 75 % Volllaststunden pro Jahr (6500 h/a) berechnet werden.

$$\begin{aligned} Kosten_{Biogas} &= Bedarf_{Biogas} \left[\frac{m^3}{kg} \right] \cdot Volllast \left[\frac{h}{a} \right] \cdot Erzeugung_{H_2} \left[\frac{kg}{h} \right] \cdot Preis_{Biogas} \left[\frac{\text{€}}{m^3} \right] \\ &= 379 \left[\frac{k\text{€}}{a} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Kosten_{Strom} &= Produktion_{H_2} \left[\frac{t}{a} \right] \cdot Preis_{Strom} \left[\frac{\text{€}}{kWh} \right] \cdot \left(Strombedarf_{BtX} \left[\frac{kWh}{kg} \right] \right. \\ &\quad \left. + Strombedarf_{Verdichter} \left[\frac{kWh}{kg} \right] \right) = 58,5 \left[\frac{k\text{€}}{a} \right] \end{aligned}$$

Der Umsatz wird aus der produzierten Wasserstoffmenge unter Berücksichtigung der THG-Quote berechnet:

$$\begin{aligned} \text{Umsatz}_{H_2} &= \text{Erzeugung}_{H_2} \left[\frac{kg}{h} \right] \cdot \text{Volllast} \left[\frac{h}{a} \right] \cdot \left(\text{Preis}_{H_2} \left[\frac{€}{kg} \right] + \text{Quote}_{THG} \left[\frac{€}{kg} \right] \right) \\ &= 1541,7 \left[\frac{k€}{a} \right] \end{aligned}$$

Für die Berechnung der Annuität wird ein Zinssatz von 5% und eine Abschreibung über 10 Jahre angenommen:

$$\begin{aligned} \text{Annuität} &= (1 - \text{Invest}_{\text{Förderung}}) \cdot \text{Invest}_{\text{Gesamt}} \cdot \left(\frac{\text{Zins} \cdot (1 + \text{Zins})^{\text{Abschreibung}}}{(1 + \text{Zins})^{\text{Abschreibung}} - 1} \right) \left[\frac{1}{a} \right] \\ &= 578 \left[\frac{k€}{a} \right] \end{aligned}$$

Durch die Verrechnung der Summe aller jährlichen Kosten und der Annuität mit dem jährlichen Umsatz erhält man schließlich den jährlichen Gewinn der Anlage:

$$\begin{aligned} \text{Gewinn}_{BtH400} &= \text{Umsatz}_{H_2} - \text{Annuität} - \text{Kosten}_{\text{Betrieb}} - \text{Kosten}_{\text{Biogas}} - \text{Kosten}_{\text{Strom}} \\ &= 134 \left[\frac{k€}{a} \right] \end{aligned}$$

Bei einem Regelbetrieb der Anlage kann folglich von einem Gewinn von 134.000€ pro Jahr ausgegangen werden.

Im weiteren Verlauf des Projekts werden gezielte Aufrüstungen an der Anlage vorgenommen, um die Bedienung vor Ort zu erleichtern und eine Fernsteuerung zu ermöglichen. Dazu werden unter anderem zusätzliche Magnetventile installiert sowie weitere technische Optimierungen umgesetzt.

Zudem wird die ursprünglich geplante Wasserstofftankstelle umgerüstet und eine Abfüllanlage für 300-Bar-Wasserstoffbündel realisiert. Diese Entscheidung basiert auf einer wirtschaftlichen und praktischen Abwägung: Während eine Betankung technisch möglich wäre, erfordert eine Tankstelle einen großen Zwischenspeicher, was mit erheblichen zusätzlichen Investitionen verbunden wäre. Die Abfüllanlage stellt eine effizientere und wirtschaftlich sinnvollere Lösung dar, um den erzeugten Wasserstoff flexibel für verschiedene Anwendungen bereitzustellen.

Die Erkenntnisse aus BioH2Ref zeigen, dass die dezentrale Wasserstoffproduktion aus Biogas eine vielversprechende Technologie zur Reduktion von Treibhausgasemissionen darstellt und wirtschaftlich tragfähig sein kann. Das Projekt hat seine gesetzten Ziele im Zeit- und Kostenplan sowie fachlich erreicht. Die im Projekt betrachtete Technologie wurde in die Marktreife überführt und derzeit skaliert. Eine positive Aussicht auf die gezielte Verwertung ist zum Zeitpunkt der Berichterstattung gegeben.

5 Publikationen und Vorträge im Rahmen des Projektes

- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *19th Conference – Fuels of The Future*; 24.01.22; Online
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas – Ein Pilotprojekt; *EIC Congress – Eco Innovations from Biomass*; 18.03.22; Online
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *DECHEMA - Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Energieverfahrenstechnik, Gasreinigung, Hochtemperaturtechnik, Rohstoffe*, 30.03.22; Bamberg
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *BBV-Vortragsreihe „Klima am Dienstag“*, 24.05.22; Online
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *Wunsiedler Wasserstofftage*, 30.06.22; Wunsiedel
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *Zukunftsforum Bio2020Plus*, 28.09.22; Online
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *DWA-Kongress – Wasserstoff in der Wasserwirtschaft*, 05.10.22; Sonneberg
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *„Bayern –Fit for Partnership“ mit Marokko*, 05.10.22; Online
- Gradel, A.: Impulsvortrag - Wasserstoff aus biogenen Reststoffen; *Präsenztreffen BMWK Netzwerk Wasserstoff*, 11.10.22; Berlin
- Hilger, J.: Grüner Wasserstoff aus Biogas – Motivation, Grundlagen und Perspektive, *„BtX Praxistagung - Aus Biogas wird Wasserstoff“*, 20.10.22; Hof
- Müller-Noell, L.: Genehmigung eines Biogasreformers am landwirtschaftlichen Hof, *BtX Praxistagung - Aus Biogas wird Wasserstoff*, 21.10.22; Hof
- Hilger, J.: Grüner Wasserstoff aus Biogas, *„KTB-Tagung der Landwirtschaftskammer NRW“*, 24.10.22; Kleve
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *„Produktion von grünem Wasserstoff und Derivaten aus Biomasse in Brasilien“*, 27.10.22; Online
- Müller-Noell, L.: Green hydrogen from slurry – CO₂-negative fuel from the agricultural sector, *Fuels of the future – 20th International Conference on Renewable Mobility*, 24.01.23; Berlin
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *„Bayerischer Wasserstoffgipfel“*, 27.01.23; Straubing
- Müller-Noell, L.: Grüner Wasserstoff als Zukunftsoption für Biogas, *C.A.R.M.E.N.-Fachgespräch „Statusseminar Wasserstoff und Power-to-X – Fokus Biogas & Landwirtschaft“*, Straubing, 13.06.23
- Gradel, A.: Plessing, T.: „Wasserstoff aus biogenen Reststoffen – Aktuelle Praxisprojekte und regulatorischer Rahmen“, *Energieforschung vernetzt - 1. Symposium der Forschungsnetzwerke*, Berlin, 14.06.23
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus biogenen Reststoffen, *Technik in Bayern*, 04/2023
- Gradel, A.; Plessing, T.: „Wasserstoff aus biogenen Reststoffen – Wasserstoff aus Biomasse – Status quo“, *31. C.A.R.M.E.N.-Symposium „Energie- und Ressourcenwende: von der Strategie zu Best Practice“*, Würzburg, 04.07.23
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *„Treffpunkt Wasserstoff“*, 17.07.23; Kulmbach
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas; *Roadshow Wasserstoff*, 22. bis 23.09.22, Kulmbach
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; *FNR/KTBL-KONGRESS Biogas in der Landwirtschaft - Stand und Perspektiven*, 10.09.23, Bonn
- Gretsche, L.: Grüner Wasserstoff aus Biogas - Erfahrungen im Pilotprojekt BioH₂Ref, *Bayerischer Biogas-Branchentreff*, 14.09.23, Straubing
- Müller-Noell, M.: Wasserstoff aus Biogas - Projektfortschritt und Erkenntnisse im Projekt BioH₂Ref (FKZ-Nr. 03EI5440), *Statuskonferenz Bioenergie*, 20.09.23, Leipzig

- Gradel, A.; Pauletto, G.; Mach, U.; Birth-Reichert, T.; Hanke, J.: Wasserstoff aus biogenen Reststoffen – der dezentrale Turbo für den Hochlauf der Wasserstoffwirtschaft, gwf Gas + Energie 10, 2023
- Müller-Noell, M.: BioH2Ref – Wasserstoff aus Biogas am landwirtschaftlichen Betrieb, 5. Praxistagung Wasserstoff aus Biomasse und Biogas, Krefeld, 09.11.23
- Wünning, J.G.: Wasserstoff aus Biogas mit Gas beheizten Dampfreformern, 5. Praxistagung Wasserstoff aus Biomasse und Biogas, Krefeld, 09.11.23
- Wünning, C.: Verwertungsmöglichkeiten für abgeschiedenes CO₂ als Senke, 5. Praxistagung Wasserstoff aus Biomasse und Biogas, Krefeld, 09.11.23
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; Besuch der tschechischen Wasserstoffdelegation in Wunsiedel, 25.01.24; Wunsiedel
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; DVGW Crashkurs Wasserstoff, 31.01.24; online
- Müller-Noell L., Schleupen B., Wünning, C.: Wasserstoff aus Biogas, Besuch Agrobusiness Niederrein e.V., 23.02.2024, Krefeld
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; Aufbau einer regionalen Gas- und Wasserstoffwirtschaft, 07.03.24; Ruhlsdorf
- Wünning, C.: Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung, Jahrestreffen der DECHEMA-Fachgruppe "Hochtemperaturtechnik" 19.-20.03.2024, :metabolon, Lindlar
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas; Netzwerktreffen der Plattform H₂ Kommunal, 11.04.24; online
- Gradel, A.: „Ist biogener Wasserstoff Grün?“, Hypos-Dialog, Freiberg, 16.04.2024
- Gradel, A.: Green Hydrogen from Biogas; AICHEMA, 10.06.24; Frankfurt
- Gretsche, L. Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas - Erfahrungen im Pilotprojekt BioH2Ref, Niersverband Viersen; 17.05.24; Online
- Gretsche, L., Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas, Auftakttreffen der Wasserstoffregion Bayern-Böhmen (HyBaBo); 18.06.24; Hof
- Gradel, A.: Von der Kuh in den Tank - Grüner Wasserstoff aus Biogas; Tag der offenen Tür zur WOCHEN DES WASSERSTOFFS, 18.06.24; Krefeld
- Wünning, C.: Wasserstoff in der Landtechnik, Agri Idea Sprout, Open Session, 29.08.24, Lengerich
- Wünning, C.: Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung, 2.HeavyDutyCongress, 24.09.24, Duisburg
- Gradel, A.: „Ist biogener Wasserstoff Grün?“, Wasserstoff aus biogenen Quellen, FAU Erlangen-Nürnberg, 21.11.2024
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas – Die H₂-Tankstelle auf dem Hof, Fuels of the future, 21.01.25, Berlin
- Gradel, A.: Wasserstoff aus Biogas – Wie die Landwirtschaft der Großindustrie den Rang ablaufen könnte, vlf Unternehmerseminar, 29.01.25, Bad Alexandersbad
- Gradel, A.: BioH2Ref - Dezentrale Wasserstoffaufbereitung von Biogas durch Dampfreformierung, Bioenergietalk, 13.02.25, Online
- Gradel, A.: Grüner Wasserstoff aus Biogas, Netzwerktreffen Nachhaltige Landwirtschaft (Wasserstoffallianz Westfalen); 19.03.25; Holzwickede

6 Presseberichterstattung

- <https://fuelcellsworld.com/subscribers/germany-three-hydrogen-projects-are-gasing-up-with-biogas/>
- <https://www.wiesentbote.de/2022/01/26/hofer-firma-btx-energy-gmbh-in-startet-projekt-bioh2ref-in-krefeld/>
- https://www.lkz.de/lokales/landkreis-ludwigsburg_artikel,-auf-dem-hemminger-haldenhof-ideen-know-how-und-mist-als-antrieb-__arid,708045.html
- <https://h2-news.eu/energieversorgung/gruener-wasserstoff-aus-quelle-und-mist-verbund-um-btx-energy-gmbh-nimmt-pilotanlage-in-betrieb/>
- <https://www.energie-und-management.de/nachrichten/gas/detail/pilotanlage-erzeugt-gruenen-wasserstoff-aus-quelle-und-mist-167361>
- <https://www.staatsanzeiger.de/nachrichten/wirtschaft/wasserstoff-in-hemmingen-entsteht-treibstoff-aus-quelle-und-mist/>
- <https://www.topagrar.com/energie/news/wasserstoff-aus-quelle-biogas-erste-pilotanlage-in-betrieb-13224442.html>
- <https://www.ee-news.ch/de/article/49815/btx-energy-erste-gruene-wasserstofferzeugung-aus-gulle-und-mist-direkt-auf-dem-landwirtschaftlichen-hof&page=>
- <https://www.hyplus.de/news/details/pilotanlage-produziert-gruenen-wasserstoff-aus-quelle-und-mist>
- <https://www.hydrogendialogue.com/erste-gruene-wasserstofferzeugung-aus-quelle-und-mist-verbund-um-hofer-startup-nimmt-pilotanlage-in-betrieb/>
- <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/energie/green-innovation-week-wasserstoff-aus-mist-und-quelle-biogasanlagen-koennten-gegen-knappheit-helfen/28789042.html>
- <https://www.energie.de/et/news-detailansicht/nsctrl/detail/News/erste-gruene-wasserstofferzeugung-aus-quelle-und-mist>
- <https://www.energate-messenger.de/news/227709/btx-energy-stellt-anlage-zur-wasserstofferzeugung-aus-quelle-vor>
- <https://www.profi.de/aktuell/aktuelle-meldungen/wasserstoff-aus-biogas-30053.html>
- https://www.energiesystem-forschung.de/news/bioh2ref_eroeffnung
- https://www.regatrace.eu/biogas-to-hydrogen-container-unit-launched-in-germany/?utm_source=rss&utm_medium=rss&utm_campaign=biogas-to-hydrogen-container-unit-launched-in-germany
- <https://gwf-gas.de/maerkte-und-unternehmen/gruener-wasserstoff-aus-quelle-und-mist-verbund-um-btx-energy-gmbh-nimmt-pilotanlage-in-betrieb/>
- <https://www.frankenpost.de/inhalt.wasserstoff-pionier-gradel-spricht-bei-aiwanger-vor.b696742e-6841-457f-8067-d2406e0624af.html>
- <https://www.ardmediathek.de/video/lokalzeit-aus-duesseldorf/lokalzeit-aus-duesseldorf-oder-23-02-2024/wdr-duesseldorf/Y3JpZDovL3dkci5kZS9CZWl0cmFnLXNvcGhvcmEtNzc5MWY0YmEtNmU0Ny00NDU0LThjOGItNWQ3ZmJjNmI0NGVh>
- <https://www.wiesentbote.de/2023/11/24/gruener-wasserstoff-aus-biomasse-im-gespraech-bei-staatsminister-hubert-aiwanger/>

- <https://www.pnp.de/lokales/landkreis-passau/wir-koennten-die-gewinner-der-energieewende-sein-15620332>
- <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/greentech-serie-wie-quelle-sonnenlicht-und-algen-gegen-den-mangel-an-gruenem-wasserstoff-helfen/100017049.html>
- https://efahrer.chip.de/news/neue-einkommensquelle-fuer-bauern-wie-aus-kuhmist-wasserstoff-entsteht_1018561
- <https://h2-news.de/wirtschaft-unternehmen/biogasreformer-erhaelt-erste-zulassung-deutschlands-fuer-gruenen-wasserstoff/>
- <https://www.mainwelle.de/erster-zugelassener-gruener-wasserstoff-deutschlands-kommt-von-oberfraenkischer-firma-629355/>
- <https://www.tvö.de/aus-quelle-und-mist-produziert-erster-zugelassener-gruener-wasserstoff-deutschlands-kommt-aus-hof-691084/>
- <https://www.fr.de/wirtschaft/versorgen-energieewende-neue-technologie-kann-den-gesamten-busverkehr-in-deutschland-mit-treibstoff-zr-92984712.html>
- <https://hydrogen-central.com/quantum-whitepaper-and-waste-to-hydrogen-technology/>
- <https://www.zielnull.de/erster-zugelassener-gruener-wasserstoff-deutschlands-kommt-aus-quelle-und-mist/>
- <https://gwf-gas.de/forschung-entwicklung/erster-zugelassener-gruener-wasserstoff-deutschlands-kommt-aus-quelle-und-mist/>
- <https://www.agrarzeitung.de/nachrichten/wirtschaft/energie-gruener-wasserstoff-im-hochlauf-112770>
- https://rp-online.de/nrw/staedte/krefeld/krefeld-durchbruch-fuer-gruenen-wasserstoff-aus-biogas_aid-110358569
- <https://taz.de/Gruener-Wasserstoff-aus-Biogas/!6002876/>
- <https://gas.info/presse/detailseite-news/detail/news-erster-zugelassener-gruener-wasserstoff-deutschlands-kommt-aus-quelle-und-mist-481962?cHash=55bd3a5a9256f151b1fdde82e46f1aec>
- <https://prozesswaerme.net/stahl/erster-zugelassener-gruener-wasserstoff-deutschlands/>
- <https://www.agrarzeitung.de/nachrichten/wirtschaft/energie-gruener-wasserstoff-im-hochlauf-112770>
- https://rp-online.de/nrw/staedte/krefeld/lefkeshof-in-krefeld-offene-tuer-zur-woche-des-wasserstoffs_aid-113458709
- <https://www.agrobusiness-niederrhein.de/aktuelles/presse/wasserstoff-aus-biogas-lefkeshof-agropole-innovates>
- <https://h2-news.de/wirtschaft-unternehmen/technologischer-durchbruch-wasserstoff-aus-quelle-und-mist-erreicht-99999-reinheit/>
- <https://www.zielnull.de/sauberer-wasserstoff-aus-quelle-und-mist-ein-99999-iger-erfolg/>
- <https://www.youtube.com/watch?v=TCCc2LFZv4I>

7 Literaturverzeichnis

- [1] **BMWK:** Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland, 09.2024
- [2] **Smolinka, T.; Wiebe, N.; Sterchele, P.; Palzer, A.; Lehner, F.; Jansen, M.; Kiemel, S.; Mieke, R.; Wahren, S.; Zimmermann, F.:** Studie IndWEDe: Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme, 2018
- [3] **BMWi:** Zahlen und Fakten Energiedaten, 2020
- [4] **Fachverband Biogas,** Branchenzahlen 2019 und Prognose der Branchenentwicklung 2020, 2020
- [5] **Daniel-Gromke, J.; Rensberg, N.; Denysenko, V.; Trommler, M.; Reinholz, T.; Völler, K.; Beil, M.; Beyrich, W.:** Anlagenbestand Biogas und Biomethan–Biogaserzeugung und -nutzung in Deutschland, 2017
- [6] **Kost, C.; Müller, P.; Schweiger, J.; Fluri, V.; Thomsen, J.:** Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien, Fraunhofer ISE, 2024
- [7] **Deutsch, M.:** Die Zukunft strombasierter Brennstoffe: Verwendung, Kosten, Nachhaltigkeit, Berliner Energietage, Berlin
- [8] **RICHTLINIE (EU) 2018/2001 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES** vom 11. Dezember 2018 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen, 2018
- [9] **Robert Leinfelder:** Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung und Shift-Reaktion an Anoden oxidkeramischer Brennstoffzellen; 2004
- [10] **WaStrak NRW:** „Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserbeseitigung“ - Phase II, Band II: Kompendium Wasserstoff, 2018
- [11] **Bolle, F.-W.:** WaStrak NRW „Einsatz der Wasserstofftechnologie in der Abwasserbeseitigung“ - Phase I, Band I: Kompendium Wasserstoff, 2012
- [12] **Zech, K.; Grasemann, E.; Oehmichen, K.; Kiendl, I.; Schmersahl, R.; Rönsch, S.; Seiffert, M.; Mueller-Langer, F.; Weindorf, W.; Funke, S.; Michaelis, J.; Wietschel, M.:** Hy-NOW - Evaluierung der Verfahren und Technologien für die Bereitstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse - Endbericht, DBFZ, 2014
- [13] **Albrecht, U.; Altmann, M.; Barth, F.; Bünger, U.; Fraile Montoro, D.; Lanoix, J.; Schoberer, E.; Vanhoudt, W.; Weindorf, W.; Zerta, M.; Zittel, W.:** Study on hydrogen from renewable resources in the EU - Final Report, 2015
- [14] **Nitzsche, J.; Krause, H.; Thieme, S.; Deichsel, F.:** Dampfreformierung von Biogas für die Anwendung in PEM-Brennstoffzellen, enertec Internationale Fachmesse für Energie, Leipzig
- [15] **Marchisio, L.:** Advanced direct biogas fuel processor for robust and cost-effective decentralised hydrogen production - BioRoburPLUS, 2017
- [16] **Projektseite:** BioRoburplus, <https://www.bioroburplus.org/pages/home.aspx>
- [17] **Projektseite:** BioTech2, https://www.fh-muenster.de/legacy/egu/fue/fue_gebiete/abwasser--und-umwelttechnik/biotech20.php
- [18] **Projektseite:** BiogasGoesHydrogen, <https://www.evt.tf.fau.de/forschung/schwerpunktekarl/ag-thermochemische-stoffwandlung/bmwi-projekt-biogasgoeshydrogen/>
- [19] **VNG:** Abschlussbericht zur Veröffentlichung: BioHydroGen – Entwicklung eines Wasserstoff-Generators für Biogas
- [20] **EUROPEAN STANDARD (EN 17124:2022):** Wasserstoff als Kraftstoff – Produktfestlegung und Qualitätssicherung für Wasserstoffbetankungsanlagen zur Abgabe gasförmigen Wasserstoffs – Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Fahrzeuge, März 2022
- [21] **Kee, Robert J., Michael E. Coltrin, and Peter Glarborg.** Chemically reacting flow: theory and practice. John Wiley & Sons, 2005.