

ABSCHLUSSBERICHT

Auswirkungen von Wasserstoff auf die Emissionen von Erdgas-BHKW vor dem Hintergrund der TA Luft Novellierung

Auftraggeber (AG): Gaswirtschaftlicher Beirat der DBI-GTI gGmbH Freiberg

Auftragnehmer (AN): DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg
Halsbrücker Straße 34
D-09599 Freiberg


Projektleitung: Dr.-Ing. Jörg Nitzsche
DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg
Fachgebiet: Gasverfahrenstechnik
Halsbrücker Straße 34
D-09599 Freiberg

Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. Burkhard Lohöfener
Tel.: +49 3731 4195-320
Fax: +49 3731 4195-309
E-Mail: burkhard.lohoefener@dbi-gruppe.de

Projektlaufzeit: 01.04.2017 bis 14.12.2017

Berichtszeitraum: 01.04.2017 bis 14.12.2017

Freiberg, 14.12.2017



Unterschrift Dr. Jörg Nitzsche



Unterschrift Burkhard Lohöfener

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	IV
1. Motivation und Zielsetzung	1
2. Stand der Technik	2
2.1 Emissionen in motorischen BHKWs	2
2.2 Emissionsminderung durch Primärmaßnahmen	5
2.3 Emissionsminderung durch Sekundärmaßnahmen	7
2.4 Recherchen zum H ₂ -Einfluss auf motorische Anwendungen	9
3. Theoretische Untersuchung	14
3.1 Einfluss von H ₂ auf das Verbrennungsverhalten.....	14
3.2 Einfluss von H ₂ auf die Emissionen	17
4. Fazit	22
5. Bereitstellungsmöglichkeiten von H₂	23
5.1 Zentrale Bereitstellung von H ₂	23
5.2 Dezentrale Bereitstellung von H ₂	25
5.3 Wasserstoffbeimischung in Abhängigkeit von der Motorleistung	30
6. Zusammenfassung und Ausblick	33
Literaturverzeichnis	34

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bildung von NO_x in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis λ und der Temperatur T [11]	4
Abbildung 2: Schadstoffemissionen für Methan in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis und der adiabaten Verbrennungstemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht, Bezugssauerstoff 5 %	6
Abbildung 3: Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Abgasemissionen und den Wirkungsgrad von Biogas betriebenen BHKWs in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis λ [19]	10
Abbildung 4: Abgasemissionen eines 4-Takt Einzelzylinder-Motors in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ und unterschiedlichen H_2 -Anteil im Erdgas [20]	11
Abbildung 5: Thermischer Wirkungsgrad eines 6 Zylinder-Motors in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis λ und dem H_2 -Anteil im Erdgas [20].....	12
Abbildung 6: Abgasemissionen im Verbrennungsmotor in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ für H_2 -Anteil von 2 % (o. rechts), 10 % (u. links) und 25 % (u. rechts) im Vergleich zu Methan (o. links) [21]	12
Abbildung 7: CO für verschiedene Wasserstoff/Methan Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur, ($\lambda = 1,0$).....	17
Abbildung 8: Minderungspotential von CO in Abhängigkeit von dem H_2 -Anteil in Wasserstoff/Methan-Gemischen, ($\lambda = 1,0$)	18
Abbildung 9: NO_x für verschiedene Wasserstoff/Methan Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur, ($\lambda = 1,0$)	19
Abbildung 10: Minderungspotential von NO_x in Abhängigkeit von dem H_2 -Anteil in Wasserstoff/Methan-Gemischen, ($\lambda = 1,0$)	20
Abbildung 11: N_2 -Anteil in Abhängigkeit vom H_2 -Anteil im Methan	20
Abbildung 12: zentrale Synthesegasanlage (Bildquelle: Linde AG) [30]	24
Abbildung 13: Kreislauf des Energieparks Mainz (Bildquelle: Mainzer Stadtwerke AG) [31].....	25
Abbildung 14: dezentrale Dampfreformierungsanlage (Bildquelle: HYGEAR) [33]	26
Abbildung 15: dezentrale Hochtemperatur-Elektrolyse (Bildquelle: sunfire GmbH) [34].....	27
Abbildung 16: Belieferung von Druckgasflaschen (Bildquelle: Linde AG) [35]	28
Abbildung 17: Lkw-Trailer (Bildquelle: Linde AG) [36]	28
Abbildung 18: Blockheizkraftwerk (Bildquelle: © Petair - Fotolia.com).....	29
Abbildung 19: Bereitstellungskosten von Wasserstoff in Abhängigkeit von der Bereitstellungsmenge.....	31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Emissionsgrenzwerte gemäß TA Luft [3], [4]	1
Tabelle 2: Gegenüberstellung der Verbrennungseigenschaften von Wasserstoff und Methan [22]	14
Tabelle 3: Laminare Flammgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung	15
Tabelle 4: Löscharstand für ein stöchiometrisches Brennstoff/Luft-Gemisch [25]	16
Tabelle 5: Adiabate Verbrennungstemperatur in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung ($\lambda = 1,0$)	16
Tabelle 6: Bereitstellungsmöglichkeit für Wasserstoff in Abhängigkeit von der Motorleistung bezogen auf den Brennwert von Methan, H ₂ -Anteil von 10 Vol.-%	30

Abkürzungsverzeichnis

A-EL	Alkalische Elektrolyse
BHKW	Blockheizkraftwerk
BMUB	Bundesumweltministerium
BVT	beste verfügbare Technik
C-POX	katalytisch partielle Oxidation
DR	Dampfreformierung
HT-EL	Hochtemperaturelektrolyse
PEM-EL	Membranelektrolyse
POX	Partielle Oxidation
SCR	Selective Catalytic Reaction
TA	Technische Anleitung
THT	Tetrahydrothiophen
T-POX	Thermisch Partielle Oxidation

1. Motivation und Zielsetzung

Das Bundesumweltministerium (BMUB) plant eine zeitnahe Verschärfung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft). Anlass für die geplante Novellierung ist der fortgeschrittene Stand der Technik, wie er in den europäischen BVT-Merkblättern beschrieben wird. Auf der Grundlage der europäischen Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen [1] lässt sich im sogenannten Sevilla-Prozess [2] ein europaweiter Maßstab über die beste verfügbare Technik (BVT) entwickeln, welcher bindende Anforderungen an den Umweltschutz setzt.

Die bevorstehende Novellierung der TA Luft ist, neben der Erweiterung zahlreicher Anlagenarten, in erster Linie mit einer Verschärfung der Emissionsgrenzwerte verbunden. Dabei sind u.a. auch motorische Verbrennungsanlagen in einem Leistungsbereich < 50 MW betroffen. In Tabelle 1 sind die Emissionsgrenzwerte der bestehenden TA Luft den Emissionsgrenzwerten der novellierten Fassung für motorische Verbrennungsanlagen < 50 MW gegenübergestellt.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Emissionsgrenzwerte gemäß TA Luft [3], [4]

			TA Luft 2002	TA Luft 2016 (Entwurf)
Kohlenstoffmonoxid	CO	mg/m ³	300	100
Stickoxide	NO _x	mg/m ³	250 – 500	100
Schwefeloxide	SO _x	mg/m ³	10	10
Ammoniak	NH ₃	mg/m ³	-	10
Formaldehyd	CH ₂ O	mg/m ³	60	30
org. Verbindungen	C	mg/m ³	-	300 – 1.300

*Gültigkeit für Motoren in der Leistungsklasse bis 50 MW; Bezugssauerstoffgehalt 5%

Aus dem Entwurf der Novellierung der TA Luft für motorische Verbrennungsanlagen geht hervor, dass neben den bekannten Emissionen wie Kohlenmonoxid CO, Stick- NO_x und Schwefeloxide SO_x sowie Formaldehyd CH₂O erstmalig eine Obergrenze für Ammoniak NH₃ und organische Kohlenstoffverbindungen HC eingeführt werden soll. Die Entstehung von NH₃ und HC in Erdgas-Großmotoren stellt, wie in der Literatur [5] beschrieben, ein Problem für unsere Umwelt dar. Inwieweit sich diese Emissionen gegebenenfalls durch zusätzliche Maßnahmen vermindern lassen und ob eine Lösung zur Emissionsminderung die Beimischung von Wasserstoff zum Erdgas darstellt, soll in diesem Bericht näher betrachtet werden. Ziel der Untersuchungen ist es, neben der Auflistung der bereits bekannten Primär- (λ-Regelung) und Sekundärmaßnahmen (Oxidationskatalysatoren) zur Emissionsminderung, den Einfluss von Wasserstoff auf das Verbrennungsverhalten sowie das Emissionsminderungspotential in motorischen Anwendungen zu untersuchen.

2. Stand der Technik

2.1 Emissionen in motorischen BHKWs

Je nach Anwendungsfall und Hersteller unterscheiden sich Erdgas betriebene Verbrennungsmotoren hinsichtlich des Brennstoff/Luft-Gemisches, der Brennraumtopologie und dem Zündverfahren. Die in einem Erdgas betriebenen BHKW am häufigsten verwendeten Verbrennungsmotoren arbeiten nach dem Otto-Verfahren [5], bei dem Erdgas und Luft vorgemischt der Brennkammer zugeführt werden. Als Zündverfahren kommt größtenteils der Fremdzündmechanismus zum Einsatz. [5], [6] Um den Einfluss von Wasserstoff auf die Emissionen in motorischen BHKWs beurteilen zu können, muss zunächst der Bildungsmechanismus der einzelnen Emissionen näher betrachtet werden.

Im Allgemeinen stellt die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen eine schnell ablaufende Oxidationsreaktion von Kohlenwasserstoffen dar, bei der in zahlreichen Nebenreaktionen Schadstoffemissionen wie bspw. Kohlenmonoxid CO , unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC, Formaldehyd CH_2O und Stickoxide NO_x entstehen können. Um die Schadstoffemissionen zu minimieren wird eine vollständige Oxidationsreaktion angestrebt.

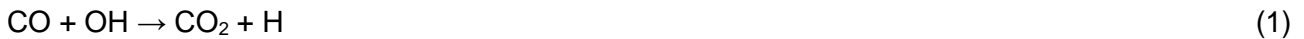
Neben den zuvor aufgezählten Schadstoffemissionen entstehen während des Verbrennungsprozesses weitere Komponenten wie bspw. Kohlendioxid CO_2 . Da Kohlendioxid grundsätzlich nicht schädlich für den menschlichen Organismus ist, wird dieser nicht als Schadstoffemission gehandelt. Vielmehr wird Kohlendioxid als ein klimaschädlicher Stoff verstanden, dessen Auswirkungen den Treibhauseffekt nachweislich beeinflussen, sodass der CO_2 -Anteil im Abgas ebenfalls reduziert werden sollte. Allerdings kann CO_2 nur in Abhängigkeit des Brennstoffverbrauchs oder des eingesetzten Brennstoffs reduziert werden, weshalb diese Komponente nicht näher betrachtet wird. [7]

Nachfolgend werden die einzelnen Bildungsmechanismen der Schadstoffemissionen Kohlenmonoxid CO , Formaldehyd CH_2O , unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC, Schwefel- SO_x und Stickoxide NO_x betrachtet.

Kohlenmonoxid CO

Im Allgemeinen beschreibt Kohlenmonoxid eine chemische Verbindung aus Kohlenstoff und Sauerstoff, die während eines unvollständigen Verbrennungsprozesses entstehen kann. Die Bildung von Kohlenmonoxid ist überwiegend von der Stöchiometrie des Brennstoff/Luft-Gemisches abhängig. Bei einer fetten Brennstoff/Luft-Zusammensetzung können nicht alle Brennstoffmoleküle vollständig mit einem Luftsauerstoffmolekül reagieren, da sich mehr Brennstoff- als Luftsauerstoffmoleküle im Gemisch befinden. Demnach kann keine vollständige Oxidationsreaktion gewährleistet werden. Zu-

sätzlich begünstigen niedrige Verbrennungstemperaturen die Kohlenmonoxidbildung, da die sogenannte Afoxidation von Kohlenmonoxid und Hydroxidion zu Kohlendioxid und atomarem Wasserstoff gemäß Gleichung (1) gehemmt wird.



Formaldehyd CH₂O

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen kann infolge einer unvollständigen Reaktion, bedingt durch kalte Bereiche bis ca. 950 K [8], Formaldehyd als stabiles Zwischenprodukt entstehen. Aus reaktionskinetischer Betrachtung kann dieses Zwischenprodukt erst ab einer Temperatur größer 1.200 K umgesetzt werden. Verbrennungsmotoren weisen aufgrund ihrer Brennraumtopologie unterschiedliche Temperaturbereiche auf, wodurch in einigen Bereichen keine vollständige Verbrennungsreaktion gewährleistet werden kann. Demnach entsteht in Verbrennungsmotoren gesundheitsschädliches Formaldehyd, welches im Abgas nachgewiesen werden kann. [9] Formaldehyd besitzt durch das Einatmen in hohen Konzentrationen eine krebserregende Wirkung auf den menschlichen Organismus und wurde deshalb mit in den novellierten Entwurf der TA Luft aufgenommen.

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe zählen zu den typischen Schadstoffemissionen, die oftmals aufgrund einer unvollständigen Verbrennungsreaktion bzw. Oxidationsreaktion im Abgas enthalten sind. Dabei handelt es sich im Allgemeinen um unveränderte Bestandteile des eingesetzten Brennstoffes. Bei Gasmotoren können diese Emissionen insbesondere durch Spülvorgänge oder den sogenannten Methanschlupf begünstigt werden.

Der Methanschlupf tritt in erster Linie infolge von Ventilüberschneidungen während des Verbrennungsprozesses auf. Dabei ist sowohl das Einlass- als auch Auslassventil geöffnet, wodurch unverbrannte Kohlenwasserstoffe in das Abgas freigesetzt werden können. [5]

Schwefeloxide SO_x

Der Schwefeloxidgehalt im Abgas hängt vom Schwefelgehalt des Brennstoffs ab, welcher durch das DVGW-Arbeitsblatt G 262 (A) reguliert wird. Demnach ist ein maximaler Gesamtschwefelgehalt ohne Odorierungsmittel von 30 mg/m³ zulässig. [10] Selbst bei maximal zulässiger Schwefelkonzentration im Brennstoff, sind die darauf resultierenden SO_x-Emissionen niedriger als der Grenzwert nach dem Entwurf zur Novellierung der TA Luft.

Stickoxide NO_x

Als Stickoxide NO_x werden alle gasförmigen Oxide des Stickstoffs bezeichnet, die während eines Verbrennungsprozesses entstehen können. Dabei treten am häufigsten die Oxide Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO₂ auf. Die Bildung von NO_x wird wie folgt unterschieden:

- Thermisches NO_x
- Brennstoff NO_x
- Promptes NO_x

In nachfolgender Abbildung sind die einzelnen Bildungsmechanismen von Stickoxiden in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis λ dargestellt.

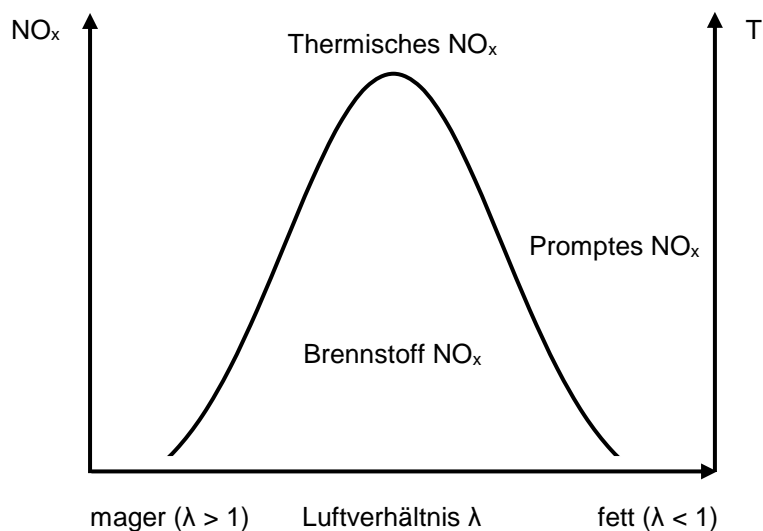
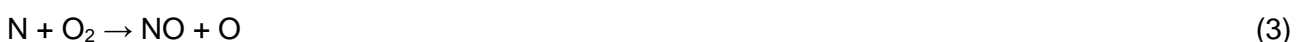


Abbildung 1: Bildung von NO_x in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis λ und der Temperatur T [11]

Insbesondere bei mageren Verbrennungsbedingungen und hohen Temperaturen überwiegt die Bildung von Stickoxiden. Gemäß der Literatur [12] entsteht thermisches NO_x in relevanten Mengen bei einer Flammentemperatur $T > 1.800$ K. Die dabei ablaufenden Elementarreaktionen lassen sich mit dem Zeldovich-Mechanismus beschreiben:



Zunächst wird der Stickstoff aus der Verbrennungsluft mit atomarem Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid und atomarem Stickstoff umgesetzt (Gleichung (2)), welcher in einer nachfolgenden Reaktion zu

Stickstoffmonoxid und elementare Sauerstoff oxidiert (vgl. Gleichung (3)). Bei der Verbrennung entstehen unter Sauerstoffmangel sogenannte Hydroxid-Radikale die ebenfalls mit atomaren Stickstoff zu Stickstoffmonoxid und Wasserstoff reagieren (vgl. Gleichung 4).

Ein weiterer Bildungsmechanismus der Stickoxide ist auf den eingesetzten Brennstoff zurückzuführen. Im Fall, dass sich zusätzlich Stickstoff im Brennstoff befindet, entstehen nach Gleichung (2) weitere Stickoxide. Dieser Bildungsmechanismus kann jedoch vernachlässigt werden, da in den meisten motorischen BHKWs stickstofffreier Brennstoff wie Erdgas oder Biogas eingesetzt wird. Ebenso kann der dritte Bildungsmechanismus, das sogenannte prompte NO_x vernachlässigt werden, da dieses vorwiegend bei fetten Gemischen ($\lambda < 1$) entsteht. Wie bereits erwähnt, werden motorische BHKWs mit einem mageren Gemisch betrieben.

Zur Reduktion der Schadstoffemissionen sind bereits unterschiedliche Verfahren bekannt. Im Allgemeinen unterscheiden sich diese in zwei Kategorien:

- Primärmaßnahmen (z.B.: λ -Regelung)
- Sekundärmaßnahmen (z.B.: Oxidationskatalysatoren)

Primärmaßnahmen zielen darauf ab, bereits die Entstehung von Emissionen zu unterbinden, wohingegen Sekundärmaßnahmen die bei der Verbrennung entstandenen Emissionen vermindern sollen. Grundsätzlich können die Emissionen bereits primär maßgeblich beeinflusst werden, so bspw. durch die Veränderung der Zusammensetzung des Brennstoff-Luft-Gemisches. In den folgenden Kapiteln werden die Methoden zur konventionellen Emissionsminderung dargestellt.

2.2 Emissionsminderung durch Primärmaßnahmen

λ -Regelung

In der Verbrennungstechnik beschreibt die Luftzahl λ das Verhältnis zwischen dem zugeführten Sauerstoffgehalt eines Brennstoff/Luft-Gemisches und dem stöchiometrischen Mindestsauerstoffgehalt, der bei einer vollständigen Verbrennung benötigt wird. Liegt ein Luftverhältnis von $\lambda = 1$ vor, so handelt es sich um eine stöchiometrische Verbrennung, d.h. in der Theorie reagieren alle Moleküle des Brennstoffes mit dem jeweiligen Sauerstoffmolekül. Weiterhin wird in ein überstöchiometrisches ($\lambda > 1$) und in ein unterstöchiometrisches ($\lambda < 1$) Luftzahlverhältnis unterschieden. Bei Verbrennungsprozessen lässt sich über das Luftverhältnis die Temperatur des Abgases regeln. Je höher das Luftverhältnis ist, umso geringer sind die adiabate Verbrennungstemperatur und damit auch die Temperatur des Abgases. Dies lässt sich auf den erhöhten Luftsauerstoff und –stickstoff im Brennstoff/Luft-Gemisch zurückführen, die den Verbrennungsprozess kühlen.

Gemäß der Literatur [11] werden nahezu alle Schadstoffemissionen (Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide) maßgeblich durch das Luftverhältnis λ beeinflusst. In Abbildung 2 sind die

Schadstoffemissionen in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ und der adiabaten Verbrennungstemperatur T_{adiabat} für reines Methan im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt.

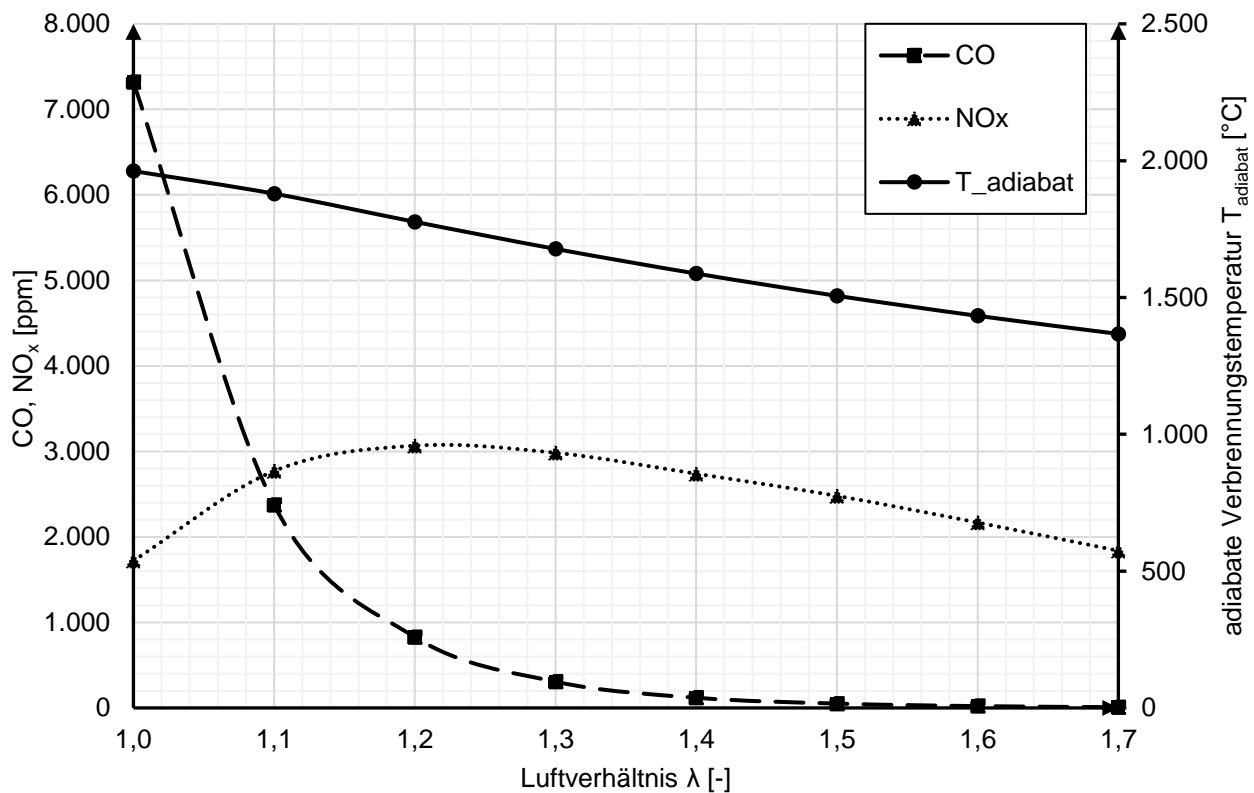


Abbildung 2: Schadstoffemissionen für Methan in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis und der adiabaten Verbrennungstemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht, Bezugssauerstoff 5 %

Grundsätzlich ist mit steigendem Luftverhältnis λ eine Abnahme der adiabaten Verbrennungstemperatur zu erkennen. Dies ist auf den Luftüberschuss und den damit steigenden inerten Anteil im Brennstoff/Luft-Gemisch, welcher nicht an der Verbrennungsreaktion beteiligt ist, zurückzuführen. Zu erkennen ist, dass die Schadstoffemissionen ebenfalls mit zunehmenden Luftverhältnis abnehmen, jedoch unterscheiden sich hierbei die Stickoxide. Die Stickoxidemissionen steigen zunächst bis zu einem Luftverhältnis von $\lambda = 1,2$ an und nehmen anschließend mit zunehmenden Luftverhältnis wieder ab. Das Maximum der Stickoxide liegt bei $\lambda = 1,2$. Der Grund für den Anstieg der Stickoxide liegt, wie zuvor beschrieben, in der Verbrennungsreaktion. Es liegen bei einem überstöchiometrischen Luftverhältnis ($\lambda > 1,3$) mehr Sauerstoffmoleküle vor, als theoretisch mit dem Brennstoff umgesetzt werden können. Diese stehen für die Oxidation von Luftstickstoff zu Stickoxiden zur Verfügung. Der anschließende Abfall der Stickoxide lässt sich mithilfe der sinkenden adiabaten Verbrennungstemperatur begründen, d. h. es entsteht weniger thermisches NO_x.

Wie im Kapitel 2.1 beschrieben, werden für Erdgas-BHKWs überwiegend Magermotoren eingesetzt. Magermotoren zeichnen sich durch ihre brennstoffärmere Betriebsweise aus und werden in einem

Bereich von $\lambda = 1,05 - 1,3$ betrieben. Dies führt aus rein verbrennungstechnischer Sicht, wie in Abbildung 2 ersichtlich zu einer drastischen Reduzierung an Kohlenmonoxid, jedoch zur Erhöhung der Stickoxide. Dennoch werden Magermotoren mit überstöchiometrischen Luftverhältnis betrieben, da diese ihren maximalen mechanischen Wirkungsgrad bei der höchsten Stickoxidkonzentration besitzen. [13] Im Vergleich zu Fettmotoren ($\lambda = 0,85 - 0,95$) besitzen Magermotoren einen höheren Wirkungsgrad und geringere unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC, allerdings emittieren diese mehr CO und NO_x auf.

Brennstoffaufbereitung

Eine weitere Möglichkeit zur primären Emissionsreduzierung stellt die Brennstoffaufbereitung dar. Erdgas besteht in Abhängigkeit von seiner Herkunft zu 79,8 – 87,0 Vol.-% (L-Gas) bzw. 87,0 – 99,1 Vol.-% (H-Gas) aus Methan und höheren Kohlenwasserstoffen wie Ethan, Propan und Butan sowie Stickstoff und Kohlendioxid. [14] Als Sicherheitsmaßnahme wird Erdgas ein leichtflüchtiges, nach Schwefelverbindungen riechendes Odoriermittel gemäß dem DVGW-Arbeitsblatt G 280-1 (A) [15] zugemischt. Das verwendete Odoriermittel besteht meist aus 10 mg/m³ Tetrahydrothiophen (Mindestkonzentration) und 3 mg/m³ Merkaptane (Mindestkonzentration). [15] Bei der Verbrennung derart odorierten Erdgas entstehen zusätzlich zu den bereits oben aufgezählten Emissionen (Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide) Schwefeloxide, die ebenfalls in der TA Luft als Schadstoffemission deklariert sind (max. 10 mg/m³). [3], [4] Um die zusätzlichen Schadstoffemissionen zu vermeiden, kann das Erdgas in einem vorgeschalteten Prozessschritt entschwefelt werden. Großtechnisch wird in der Regel auf eine Entschwefelung des Brennstoffes verzichtet, da die resultierenden SO_x Emissionen tolerierbar sind.

2.3 Emissionsminderung durch Sekundärmaßnahmen

3-Wege-Katalysator

Im Allgemeinen beschreibt ein Katalysator einen Stoff, der durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion begünstigt, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. [16] Die Aufgabe des 3-Wege-Katalysators besteht darin, Schadstoffe wie Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide mittels Oxidation und Reduktion aus dem Abgas zu entfernen. Dabei werden Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert und Stickoxide mit Kohlenmonoxid zu Stickstoff und Kohlendioxid reduziert.



Um einen hohen Umwandlungsgrad der Schadstoffe zu gewährleisten, muss das Abgas in einer stöchiometrischen Zusammensetzung ($\lambda = 1$) dem Katalysator zugeführt werden, da bei Luftüberschuss ($\lambda > 1$) sich das Gleichgewicht der Reduktion (vgl. Gleichung (7)) auf die Seite der Edukte und bei Luftmangel ($\lambda < 1$) sich das Gleichgewicht der Oxidation (vgl. Gleichung (5) und (6)) ebenfalls auf die Seite der Edukte verschiebt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei Luftüberschuss die Reduktion von Stickoxiden verhindert und bei Luftmangel die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen eingeschränkt werden.

Unter der Verwendung von 3-Wege-Katalysatoren können Stickoxide bis zu 99 %, Kohlenmonoxid bis zu 95 % und Kohlenwasserstoffe bis zu 70 % gegenüber dem Betrieb ohne Katalysator reduziert werden. [6] Das Hauptproblem dieser Methode besteht in der Alterung des Katalysators, die aufgrund von äußeren Einflüssen wie bspw. sogenannte Katalysatorgiften (u.a. Schwermetalle, Schwefel-, Arsen-, Halogen- und Phosphorverbindungen) begünstigt wird. Eine Katalysatorvergiftung entsteht durch die chemische Bindung von Heteroelementen (z.B. S, As) an den aktiven Zentren des Katalysators, welche diesen blockieren und die Aktivität herabsetzen. Zu den weiteren Deaktivierungs- und Alterungsprozessen zählen die thermische Deaktivierung, welche durch die Überhitzung des Katalysators und die Verschmutzung, welche durch Ablagerungen am Katalysator entsteht. Aufgrund der zahlreichen Gefahren der Deaktivierung und Alterung des Katalysators verliert diese Technologie zunehmend an Bedeutung. [17]

Oxidationskatalysator

Im Gegensatz zum 3-Wege-Katalysator findet bei Oxidationskatalysatoren nur die Oxidation von Kohlenmonoxid CO und Kohlenwasserstoffen HC zu Kohlendioxid CO₂ und Wasser H₂O statt. Stickoxide NO₂ werden nicht zu Stickstoff N₂ und Kohlendioxid CO₂ reduziert. Daraus ergibt sich ein wesentlicher Vorteil der Oxidationskatalysatoren gegenüber 3-Wege-Katalysatoren. Oxidationskatalysatoren können mit nahezu beliebig hohem Luftüberschuss überströmt werden, ohne dabei einen Verlust der Umwandlungsrate zu vermerken. [6] Deshalb finden Oxidationskatalysatoren häufig bei Mager- bzw. Dieselmotoren zur Reduktion von Emissionen Anwendung. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, verringert sich mit steigendem Luftanteil im Brennstoff-Luft-Gemisch die Verbrennungstemperatur und damit der Anteil an thermisch entstehenden Stickoxiden NO_x. Bei einer motorischen Verbrennung entstehen 90-95 % an Stickoxiden NO_x aufgrund hoher Temperaturen. [7] Die Empfindlichkeit gegenüber Vergiftungen ist bei Oxidationskatalysatoren im Vergleich zu 3-Wege-Katalysatoren wesentlich geringer.

SCR-Katalysator (Selective Catalytic Reaction)

Ein weiteres katalytisches Verfahren zur Reduktion von Emissionen stellt das SCR-Verfahren dar. Unter der Zugabe von Ammoniak oder Harnstoff zum Abgas können Stickoxide NO_x mithilfe eines SCR-Katalysators zu Stickstoff N_2 und Wasser H_2O reduziert werden. In Kombination mit Oxidationskatalysatoren können so theoretisch nahezu alle Schadstoffemissionen aus dem Abgas motorischer Verbrennungen entfernt werden. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens ist jedoch aufgrund des auftretenden Ammoniakschlupfes beim Start- und Stopp-Vorgang begrenzt. [6] Dieser Schlupf steigt mit zunehmender Reduktionsrate der Stickoxide NO_x an. Demzufolge können während der Start- und Stopp-Vorgänge nur begrenzt Stickoxide NO_x reduziert werden, ohne dabei eine große Menge an Ammoniak freizusetzen. Gemäß des Entwurfes zur Novellierung der TA Luft dürfen für Motoren in einer Leistungsklasse von maximal 50 MW nicht mehr als 10 mg/m^3 Ammoniak im Abgas enthalten sein. [4] Demnach werden SCR-Katalysatoren immer weniger zur Reduktion von Schadstoffemissionen in Magermotoren eingesetzt. [18]

2.4 Recherchen zum H_2 -Einfluss auf motorische Anwendungen

Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über Untersuchungen zum Einfluss von Wasserstoff auf den Wirkungsgrad η und die entstehenden Emissionen (CO , NO_x , SO_x , CH_2O , HC) in motorischen Anwendungen gegeben. Da derzeit nur wenige Informationen zum H_2 -Einfluss auf die Emissionen in BHKWs existieren, stellte sich die Recherche als besonders schwierig heraus. Deshalb wurden allgemein Verbrennungsmotoren analysiert.

EICHERT und JARNOVICS [19] haben experimentell an einem Motorprüfstand den Einfluss von H_2 auf die Emissionsbildung und den Wirkungsgrad eines mit Biogas betriebenen Gasmotors untersucht. Dabei wurden dem Biogas unterschiedliche H_2 -Anteile (3 %, 6 % und 9 %) zugeführt. Ausgangspunkt für die experimentellen Untersuchungen stellten konstante Versuchsbedingungen wie eine Nenndrehzahl von 1.500 min^{-1} und eine thermische Leistung von 83 kW dar. Im Experiment wurde das Luftverhältnis λ in einem Bereich von 1,2 bis 1,6 variiert. Wie in Abbildung 3 ersichtlich, konnte im Allgemeinen nachgewiesen werden, dass sich unter der H_2 -Beimischung zum Biogas die Stickoxidemissionen bei gleichem Luftverhältnis aufgrund der zunehmenden Verbrennungstemperatur erhöhen. Die Bildung von Formaldehyd dagegen wird bereits unter moderater H_2 -Beimischung maßgeblich gehemmt und der Wirkungsgrad steigt an. Demnach können die Emissionen von CH_2O bei einer H_2 -Beimischung von 9 % zum Biogas um bis zu 12 % reduziert werden. Der effektive Wirkungsgrad konnte unter diesen Bedingungen um 2,7 % (absolut 1 %) gesteigert werden. Hierbei ist anzumerken, dass sich der eigentliche Arbeitsbereich des Gasmotors in einem Luftverhältnis λ von $< 1,4$ nach $> 1,5$ verschiebt.

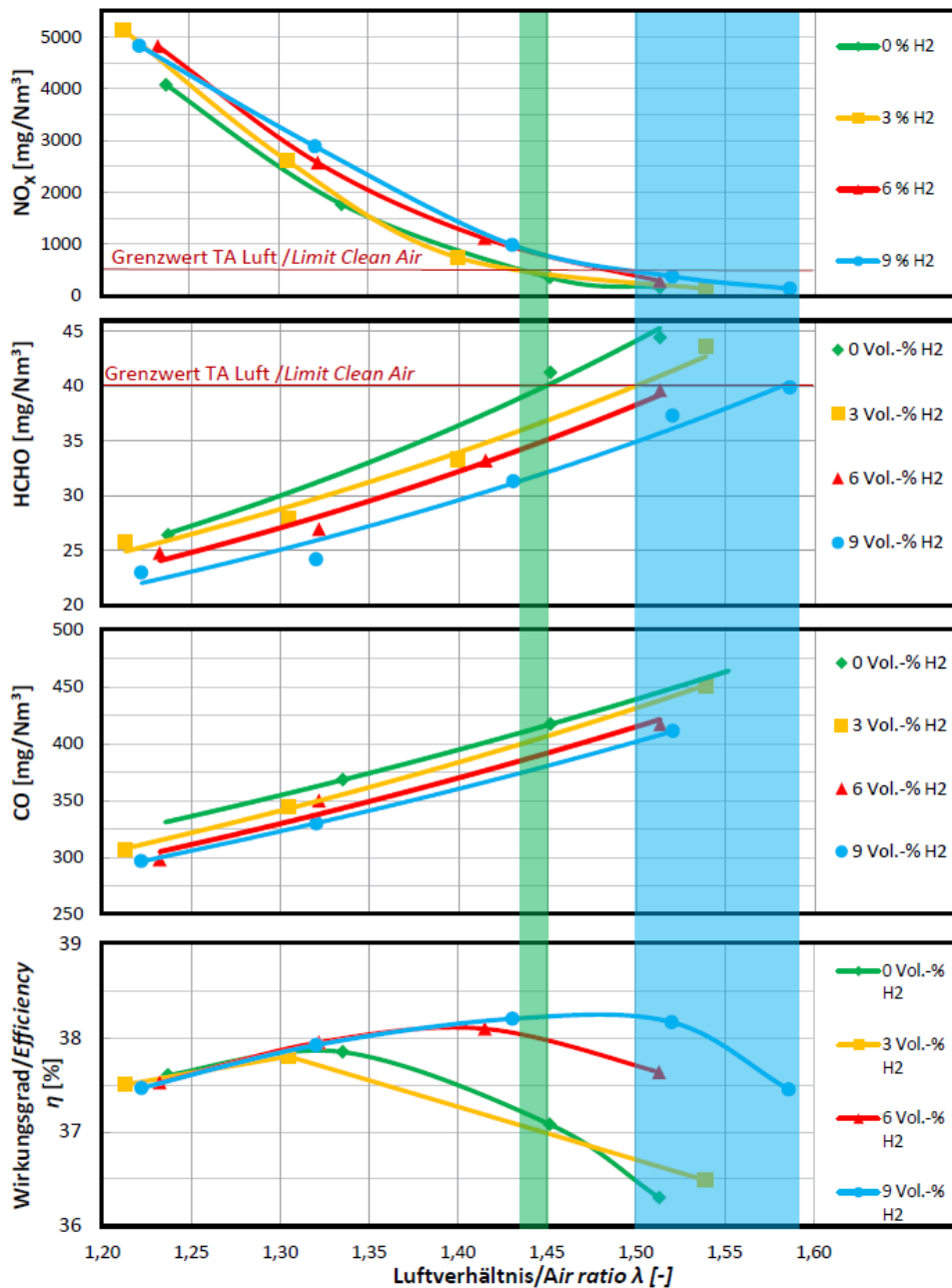


Abbildung 3: Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Abgasemissionen und den Wirkungsgrad von Biogas betriebenen BHKWs in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis λ [19]

MEHRA et al. [20] haben ebenfalls die Emissionsbildung in Abhängigkeit des H_2 -Anteil und des Luftverhältnisses λ experimentell untersucht. Im Vergleich zu EICHERT und JARNOVICS handelt es sich um einen mit reinem Erdgas betriebenen 4-Takt Einzelzylinder-Motor, der hinsichtlich der Emissionen CO , NO_x , HC und CO_2 für unterschiedliche Luftverhältnisse λ untersucht wurde. Die Versuchsbedingungen sind ähnlich gewählt (Nenn Drehzahl $n = 1.400 \text{ min}^{-1}$), sodass sich die Ergebnisse miteinander vergleichen lassen. Wie in Abbildung 4 zu erkennen, steigen die Stickoxidemissionen mit zunehmenden H_2 -Anteil im Erdgas. Im Gegensatz dazu sinken die CO - und HC -Emissio-

nen mit steigendem H_2 -Anteil. Auch der CO_2 -Anteil im Abgas kann unter H_2 -Beimischung maßgebend verringert werden. Da CO_2 nicht schädlich für den menschlichen Organismus erscheint, jedoch nachgewiesen den Treibhauseffekt beeinflusst, wurde dieser Aspekt mit betrachtet.

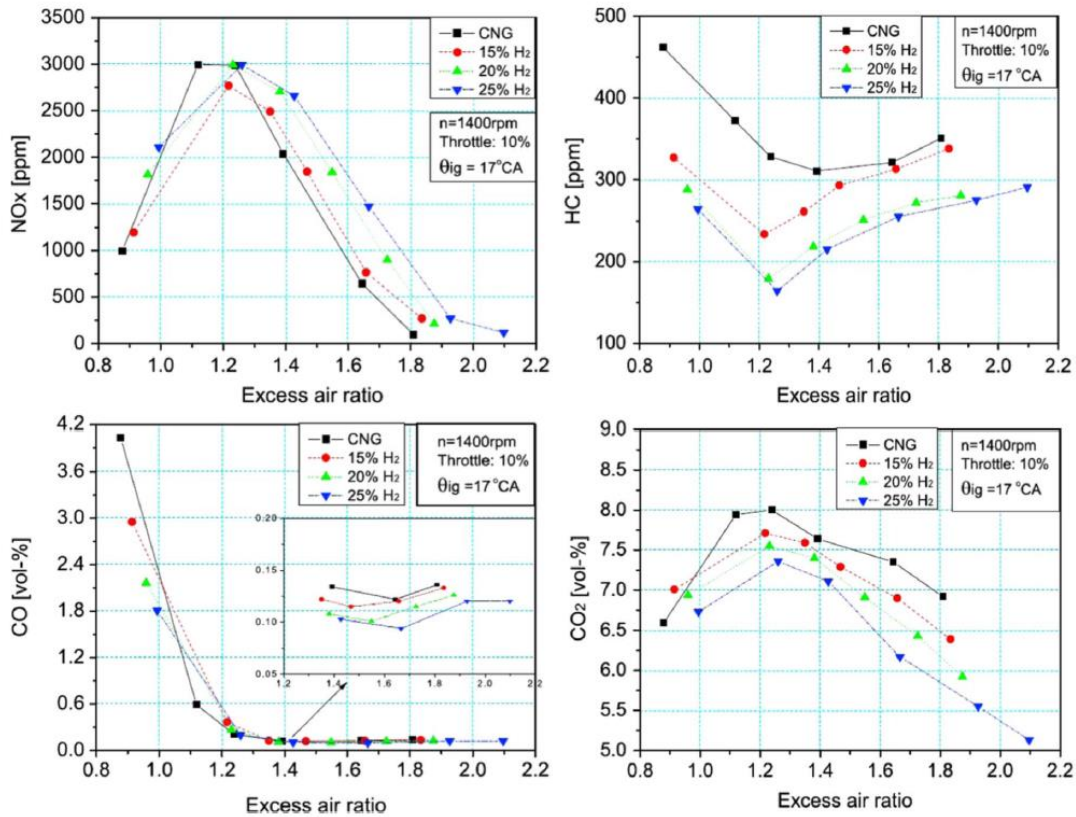


Abbildung 4: Abgasemissionen eines 4-Takt Einzelzylinder-Motors in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ und unterschiedlichen H_2 -Anteil im Erdgas [20]

In einer weiteren Untersuchung an einem 6 Zylinder-Motor mit einem Volumen von 11 l wurde die Auswirkung von Wasserstoff auf den Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ betrachtet. Wie auch in der experimentellen Untersuchung von EICHERT und JARNOVICS kann eine Wirkungsgradsteigerung in Abhängigkeit des H_2 -Anteils im Erdgas nachgewiesen werden. Abbildung 5 stellt den thermischen Wirkungsgrad η_{th} in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ und dem H_2 -Anteil im Erdgas dar. Zu erkennen ist, dass sich der maximale Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom H_2 -Anteil in Richtung $\lambda > 1,7$ verschiebt und erhöht.

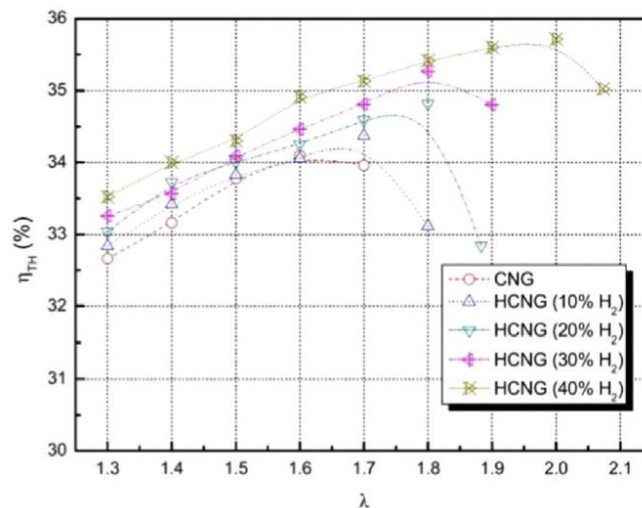


Abbildung 5: Thermischer Wirkungsgrad eines 6 Zylinder-Motors in Abhängigkeit von dem Luftverhältnis λ und dem H₂-Anteil im Erdgas [20]

SKALLA [21] hat in seiner Dissertation den Einfluss von Wasserstoff/Methan-Gemischen in Pkw-Anwendungen hinsichtlich der Gemischbildung und der Verbrennung experimentell untersucht. Im Gegensatz zu den oben genannten Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen hat SKALLA, wie in Abbildung 6 ersichtlich, in einem Verbrennungsmotor mit unterschiedlichen H₂-Anteil im Methan eine Verringerung der Stickoxidemissionen nachweisen können.

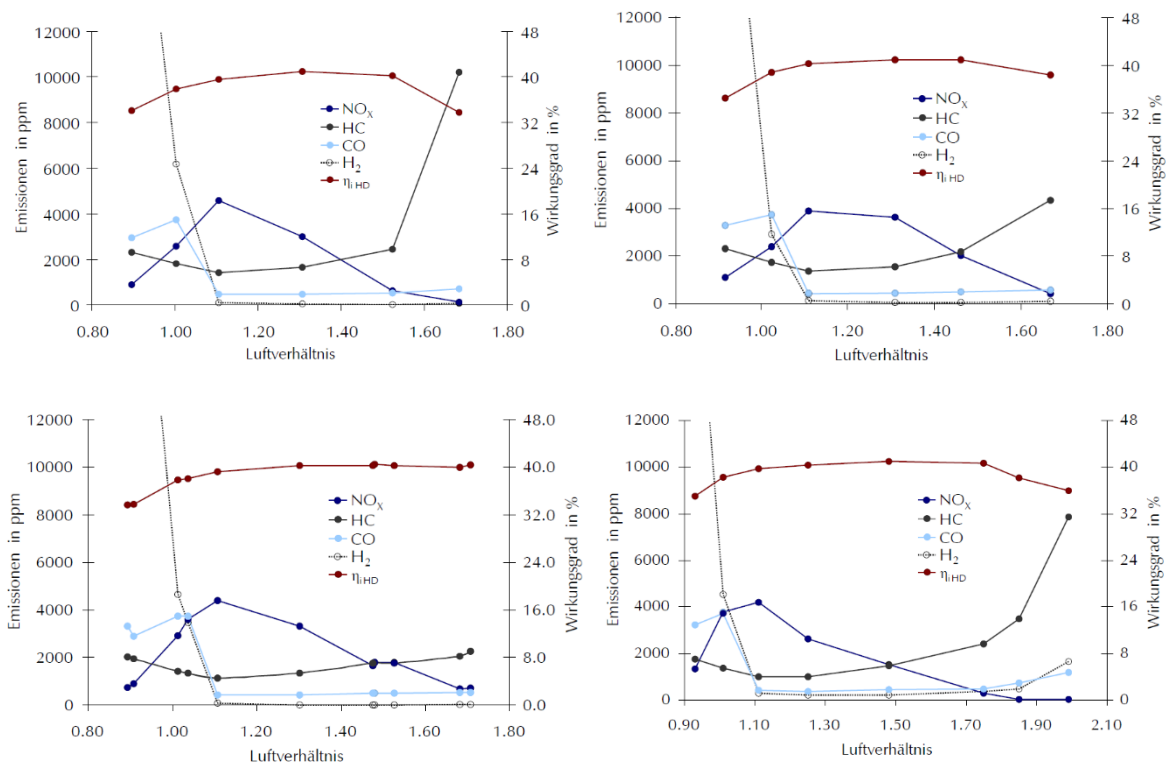


Abbildung 6: Abgasemissionen im Verbrennungsmotor in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ für H₂-Anteil von 2 % (o. rechts), 10 % (u. links) und 25 % (u. rechts) im Vergleich zu Methan (o. links) [21]

Zwar steigt zunächst der NO_x -Anteil bei geringer H_2 -Beimischung von 2 % an, verringert sich jedoch mit zunehmendem H_2 -Anteil. Das Maximum der Stickoxid-Emissionen liegt für alle H_2 -Anteile bei einem Luftverhältnis $\lambda = 1,1$ und nimmt mit zunehmenden Luftverhältnis λ ab. Ebenfalls widersprüchlich zu den bereits vorherigen experimentellen Untersuchungen ist die Erkenntnis zu den Emissionen an Kohlenwasserstoffen. Dabei wurde zunächst mit zunehmendem H_2 -Anteil im Methan eine Verringerung des HC-Anteils nachgewiesen. Diese Verringerung konnte bei einem H_2 -Anteil von 25 % im Bereich $\lambda > 1,5$ nicht nachgewiesen werden. Hierbei wirkt sich der zusätzliche H_2 -Anteil im Methan positiv auf die Kohlenwasserstoffbildung aus, sodass es zu einem Anstieg der Emissionen führt.

Darüber hinaus existieren weitere Untersuchungen zum H_2 -Einfluss auf motorische Anwendung, deren Einbeziehung jedoch den Umfang dieses Berichtes unnötig ausweiten würde. Bei den bereits vorgestellten Studien konnte durchgehend ein positiver Effekt auf den Wirkungsgrad η und teilweise auch auf die entstehenden Emissionen nachgewiesen werden. Um diese Erkenntnisse wissenschaftlich zu belegen, sollen nachfolgend die Auswirkungen von Wasserstoff im Brennstoff auf das Verbrennungsverhalten sowie die dabei entstehenden Emissionen theoretisch betrachtet werden.

3. Theoretische Untersuchung

3.1 Einfluss von H₂ auf das Verbrennungsverhalten

Im Allgemeinen stellt eine Verbrennung eine chemische Reaktion in Verbindung mit thermodynamischen und strömungstechnischen Vorgängen dar. Wie in Kapitel 2 beschrieben, sind technische Verbrennungsprozesse grundsätzlich von den vorliegenden Randbedingungen abhängig. Demzufolge erscheint es zunächst sinnvoll, eine rein thermodynamisch-chemische Betrachtung über das Verbrennungsverhalten von Wasserstoff/Erdgas-Gemischen durchzuführen. Um Überlagerungen mit anderen chemischen Komponenten wie bspw. höheren Kohlenwasserstoffen zu vermeiden beruht die Betrachtung auf der Verbrennung von reinem Methan.

In Tabelle 2 sind die wesentlichen Verbrennungseigenschaften von reinem Methan und Wasserstoff einander gegenübergestellt. Zu sehen sind der Heiz- und Brennwert, die Dichte, der Sauerstoffbedarf, die obere und untere Explosionsgrenze, die adiabate Verbrennungstemperatur, die Flammgeschwindigkeit bei einer stöchiometrischen Verbrennung, die Mindestzündenergie, die Zündtemperatur und der Diffusionskoeffizient in Luft.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der Verbrennungseigenschaften von Wasserstoff und Methan [22]

Eigenschaft	Einheit	Wasserstoff	Methan
Heizwert	kWh/m ³	3,0	10,0
Brennwert	kWh/m ³	3,5	11,0
Dichte	kg/m ³	0,72	0,09
Sauerstoffbedarf	m ³ /kWh	0,17	0,20
obere Explosionsgrenze	Vol.-%	77	17
untere Explosionsgrenze	Vol.-%	4,0	4,4
adiabate Verbrennungstemperatur	°C	2.050	1.950
Flammgeschwindigkeit (stöchiometrisch)	m/s	2,40	0,37
Mindestzündenergie	mJ	0,02	0,29
Zündtemperatur	°C	560	595
Diffusionskoeffizient in Luft	m ² /s	6,84·10 ⁻⁵	1,9·10 ⁻⁵

Wasserstoff verfügt über wesentlich andere Verbrennungseigenschaften als Erdgas. Einige dieser Verbrennungseigenschaften sind für die Senkung der Schadstoffbildung im Motor nutzbar. Im Gegensatz zu Methan besitzt Wasserstoff für ein stöchiometrisches Gemisch eine höhere Verbrennungstemperatur, welche jedoch aufgrund des geringen Infrarotanteils zu keiner Wärmeentwicklung

um die Flamme herum führt. [5], [22] Bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen wie Methan entsteht eine hohe Hitzeabstrahlung infolge der Festkörperstrahlung von Rußpartikeln. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei der Verbrennung von reinem Wasserstoff in Luft keine Emissionen wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffe entstehen, da es keinen Kohlenstoff im Brennstoff gibt.

Die Zündtemperatur für reinen Wasserstoff liegt bei ca. 560 °C. Im Vergleich zu Methan befindet sich diese nur geringfügig unterhalb von Methan. Der wesentliche Unterschied von Wasserstoff gegenüber Methan liegt in der Mindestzündenergie sowie der höheren laminaren Flammgeschwindigkeit. Für ein stöchiometrisches Wasserstoff/Luft-Gemisch liegt die Mindestzündenergie um den Faktor 10 niedriger als bei Methan. Weiterhin weist Wasserstoff eine geringere untere Explosionsgrenze als Methan vor. Die Flammgeschwindigkeit einer laminaren Wasserstoffflamme beträgt für ein stöchiometrisches Wasserstoff/Luft-Gemisch ca. 2,4 m/s. [23] Im Gegensatz dazu erreicht reines Methan bei einem stöchiometrischen Methan/Luft-Gemisch nur eine Flammgeschwindigkeit von 0,38 m/s. Unter Berücksichtigung der Turbulenzen, die oftmals von der Flamme selbst erzeugt werden, fällt die Flammgeschwindigkeit höher aus. Allgemein führt eine hohe Flammgeschwindigkeit in Verbindung mit einem hohen Diffusionskoeffizienten zu einem verbesserten Ausbrand und dadurch zu einer geringeren Bildung von den Schadstoffemissionen CO, HC und CH₂O. [24] In Tabelle 3 sind die laminaren Flammgeschwindigkeiten für verschiedene Methan/Wasserstoff-Gemische dargestellt.

Tabelle 3: Laminare Flammgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung

Methangehalt	%	100	98	90	80	60	0
Wasserstoffgehalt	%	0	2	10	20	40	100
Flammgeschwindigkeit	cm/s	38,39	38,87	40,92	44,27	54,42	240

*Randbedingungen: $\lambda = 1,0$, $T_{\text{ein}} = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$

Einen weiteren Einfluss auf den Ausbrand einer Verbrennungsreaktion und die damit verbundenen Schadstoffemissionen besitzt der Löschabstand. Dieser beschreibt den Abstand zwischen der Reaktionszone und einer festen Wand. Unterhalb des Löschabstandes kommt es zu Quenchvorgängen bei denen die Verbrennungsreaktion unterbunden wird. Voraussetzung für dieses Verhalten stellt eine hohe Wärmeabfuhr an die Wand dar, welche durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit begünstigt wird. Demzufolge kann in Öffnungen, die kleiner sind als der Löschabstand selbst, kein vollständiger Ausbrand gewährleistet werden. [25], [11] Dieser Effekt wurde bereits bei Grubenlampen ausgenutzt und wird oftmals bei Flammensperren eingesetzt. Hierbei wird die Ausbreitung der Flammenfront durch die thermisch hohe Masse des Flammenschutzgitters verhindert.

Wie in Tabelle 4 dargestellt, besitzt Wasserstoff im Vergleich zu Methan einen etwa 3,4-fach kleineren Löscharabstand. Daraus kann man schlussfolgern, dass die Beimischung von Wasserstoff zum Methan den Ausbrand im Spalt zwischen Zylinder und Kolben begünstigt und somit effektiv zur Minderung der Schadstoffemissionen beiträgt.

Tabelle 4: Löscharabstand für ein stöchiometrisches Brennstoff/Luft-Gemisch [25]

Brennstoff	Formel	Löscharabstand
Wasserstoff	H ₂	0,6 mm
Methan	CH ₄	2,0 mm

Neben den zuvor genannten Verbrennungseigenschaften beeinflusst die Beimischung von Wasserstoff zum Erdgas weiterhin die Verbrennungsreaktion. In Tabelle 5 sind die wesentlichen thermodynamisch-chemischen Stoffwerte unterschiedlicher Wasserstoff/Methan-Gemischen dargestellt. Zu sehen sind die adiabate Verbrennungstemperatur, der Heiz- und Brennwert (sowohl volumetrisch als auch massenspezifisch), der Mindestluftbedarf bei einer stöchiometrischen Verbrennung sowie die Dichte.

Tabelle 5: Adiabate Verbrennungstemperatur in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung ($\lambda = 1,0$)

Methangehalt	%	100	98	90	80	60
Wasserstoffgehalt	%	0	2	10	20	40
adiabate Verbrennungstemp. T	°C	1.962	1.963	1.967	1.973	1.986
Heizwert H _u	kWh/m ³	9,95	9,81	9,25	8,97	7,17
	kWh/kg	13,89	13,94	14,16	14,50	15,51
Brennwert H _o	kWh/m ³	11,04	10,89	10,29	9,54	8,04
	kWh/kg	15,42	15,48	15,75	16,17	17,41
Mindestluftbedarf I _{min}	m ³ _L /m ³ _B	9,52	9,38	8,81	8,10	6,67
Dichte ρ (im Normzustand)	kg/m ³	0,72	0,70	0,65	0,55	0,43

Wie in Tabelle 5 ersichtlich, führt eine moderate Wasserstoffbeimischung zum Methan nur zu einer geringen Veränderung des volumetrischen Energieinhaltes (sowohl Heiz- als auch Brennwert) des Brenngases. Dies lässt sich auf die geringe Dichte von Wasserstoff zurückführen. Grundsätzlich lässt sich erkennen, dass mit zunehmenden Wasserstoffanteil im Methan der volumetrische Energieinhalt abnimmt. Dies bedeutet, dass unter Wasserstoffbeimischung mehr Brennstoff gegenüber reinem Methan dem Verbrennungsvorgang zugeführt werden muss, um die ursprüngliche Brennerleistung zu halten. Eine Möglichkeit stellt bspw. die Erhöhung des Brennstoffvolumenstroms dar.

Massebezogen betrachtet steigt der Heiz- und Brennwert mit zunehmendem Wasserstoffanteil an. 10 Vol.-% Wasserstoff entsprechen nur 1,38 Massen-%. Die adiabate Verbrennungstemperatur weist ebenfalls einen positiven Trend mit steigendem Wasserstoffanteil im Gasgemisch auf. Da hohe Temperaturen die Emissionsbildung von Stickoxiden begünstigen, muss die Verbrennungstemperatur begrenzt werden. Dies kann bspw. durch die Erhöhung der Verbrennungsluftmenge erfolgen. Inwieweit sich der Wasserstoff im Brennstoff auf die Emissionsbildung von Wasserstoff/Methan-Gemischen auswirkt, soll nachfolgend näher betrachtet werden.

3.2 Einfluss von H₂ auf die Emissionen

Um eine Aussage über den Einfluss der H₂-beimischung zu Methan in Bezug auf die entstandenen Emissionen treffen zu können, wurde ein thermodynamisches Berechnungsmodell aufgestellt, welches den Gleichgewichtszustand der ablaufenden Reaktionen darstellt. Das Modell basiert auf einer rein thermodynamischen Betrachtung und soll dazu dienen, allgemeingültige Aussagen von Wasserstoff/Methan-Verbrennungsprozessen zu erlangen. In Abbildung 7 sind die theoretisch berechneten minimalen CO-Emissionen für unterschiedliche Zusammensetzungen und Temperaturen dargestellt.

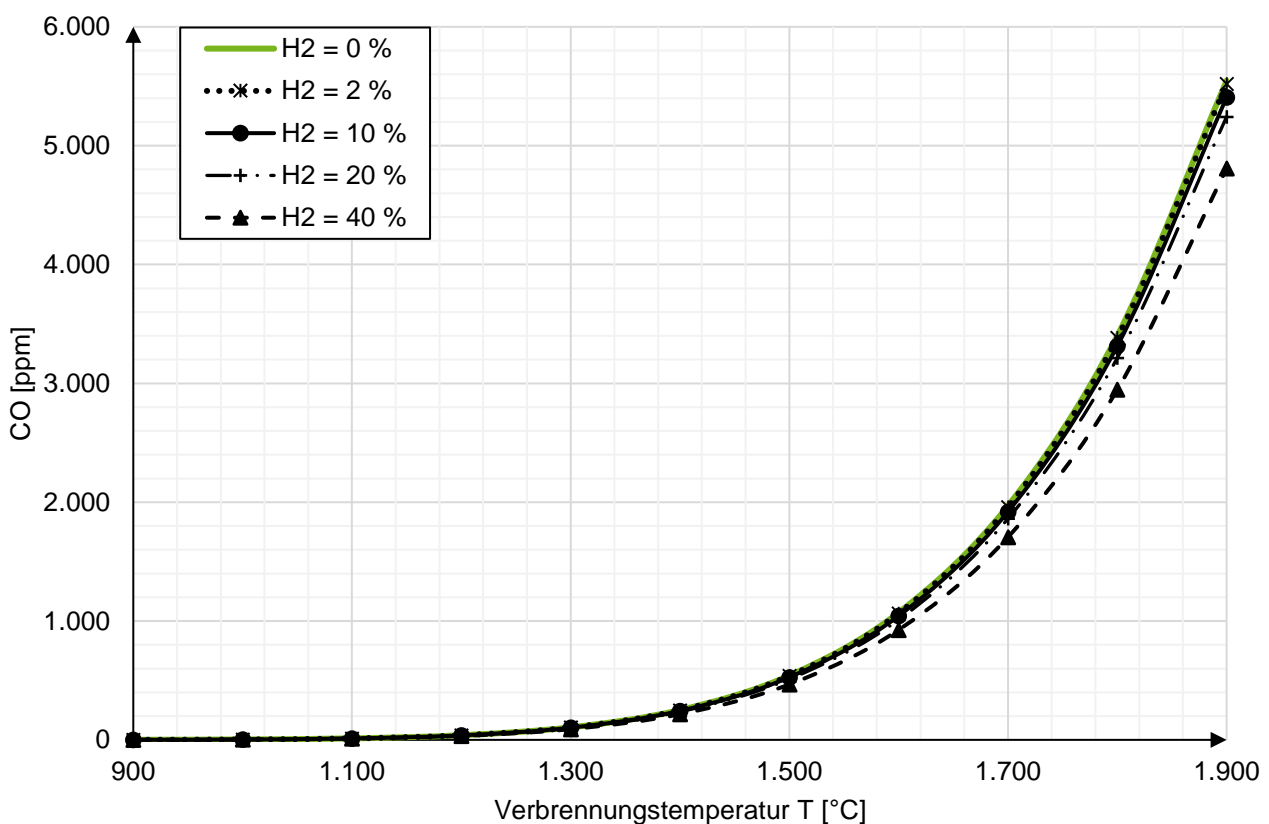


Abbildung 7: CO für verschiedene Wasserstoff/Methan Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur, ($\lambda = 1,0$)

Zu erkennen ist, dass in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur die CO-Emissionen im thermodynamischen Gleichgewicht zunehmen. Dies ist jedoch in einem Bereich von 900 – 1.300 °C nahezu vernachlässigbar (< 100 ppm). Die maximale CO-Emission von ca. 5.546 ppm liegt bei einer adiabaten Verbrennungstemperatur von 1.900 °C und reinem Methan (Wasserstoffgehalt im Methan 0 %) vor. Da in Abbildung 7 der Einfluss von Wasserstoff im Methan nur schwer erkennbar ist, soll die nachfolgende Abbildung 8 das Emissionsminderungspotential von CO in Abhängigkeit des H₂-Anteils im Wasserstoff/Methan-Gemisch darstellen.

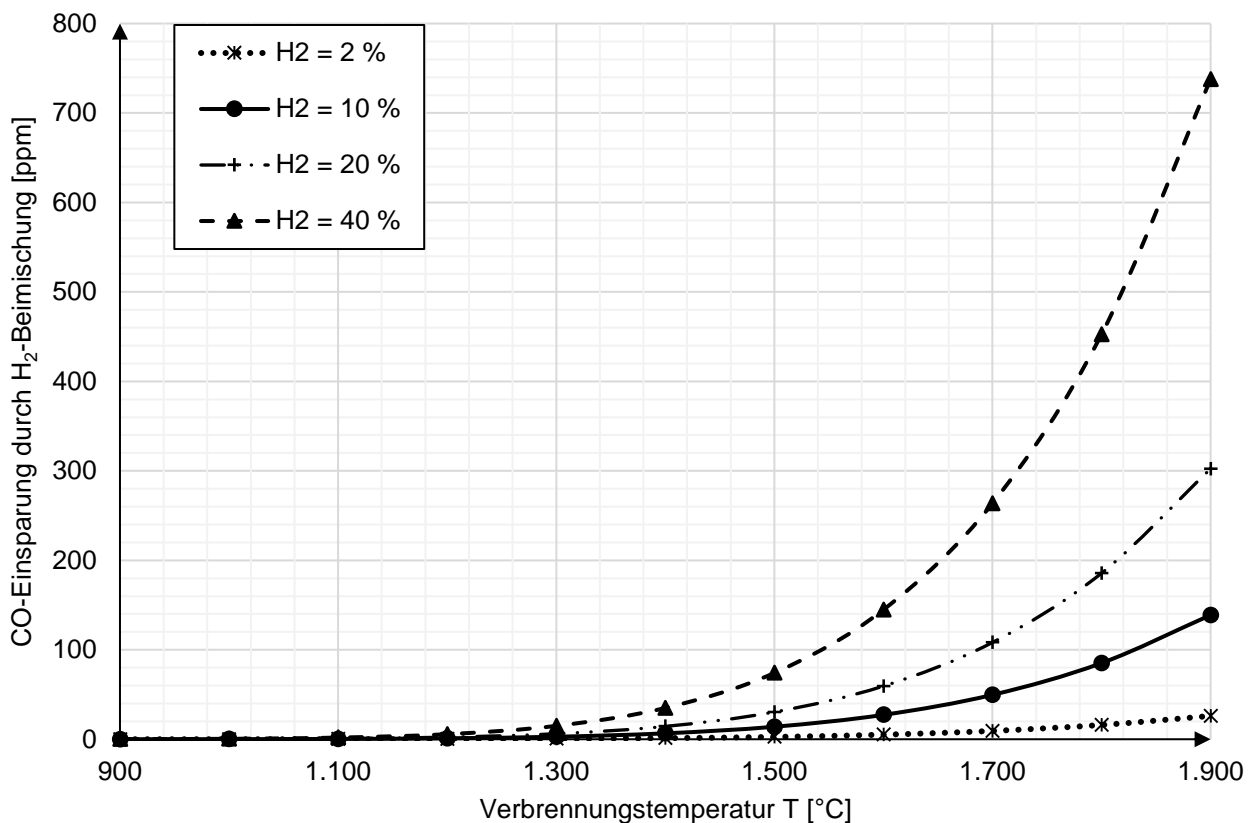


Abbildung 8: Minderungspotential von CO in Abhängigkeit von dem H₂-Anteil in Wasserstoff/Methan-Gemischen, ($\lambda = 1,0$)

Allgemein ist zu erkennen, dass unter konstanten Prozessbedingungen mit steigender adiabaten Verbrennungstemperatur das Emissionsminderungspotential von Kohlenmonoxid steigt. Eine moderate Beimischung von Wasserstoff zum Methan führt jedoch nur zu leichten Veränderungen der CO-Emissionen. Mit zunehmendem H₂-Anteil im Methan kommt es zu einer erhöhten Reduzierung der CO-Emissionen. Bei einem H₂-Anteil von 40 % im Wasserstoff/Methan-Gemisch können gegenüber Verbrennungsprozessen von reinem Methan die CO-Emissionen bei gleicher Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht um bis zu 730 ppm reduziert werden. Dies ist auf den geringeren Kohlenstoffgehalt im Brenngas und die thermodynamisch günstigere Kohlenstoffoxidation (vgl. Kapitel 2.1) zurückzuführen.

In nachfolgender Abbildung sind die theoretisch berechneten minimalen NO_x -Emissionen für unterschiedliche Zusammensetzungen und Temperaturen dargestellt.

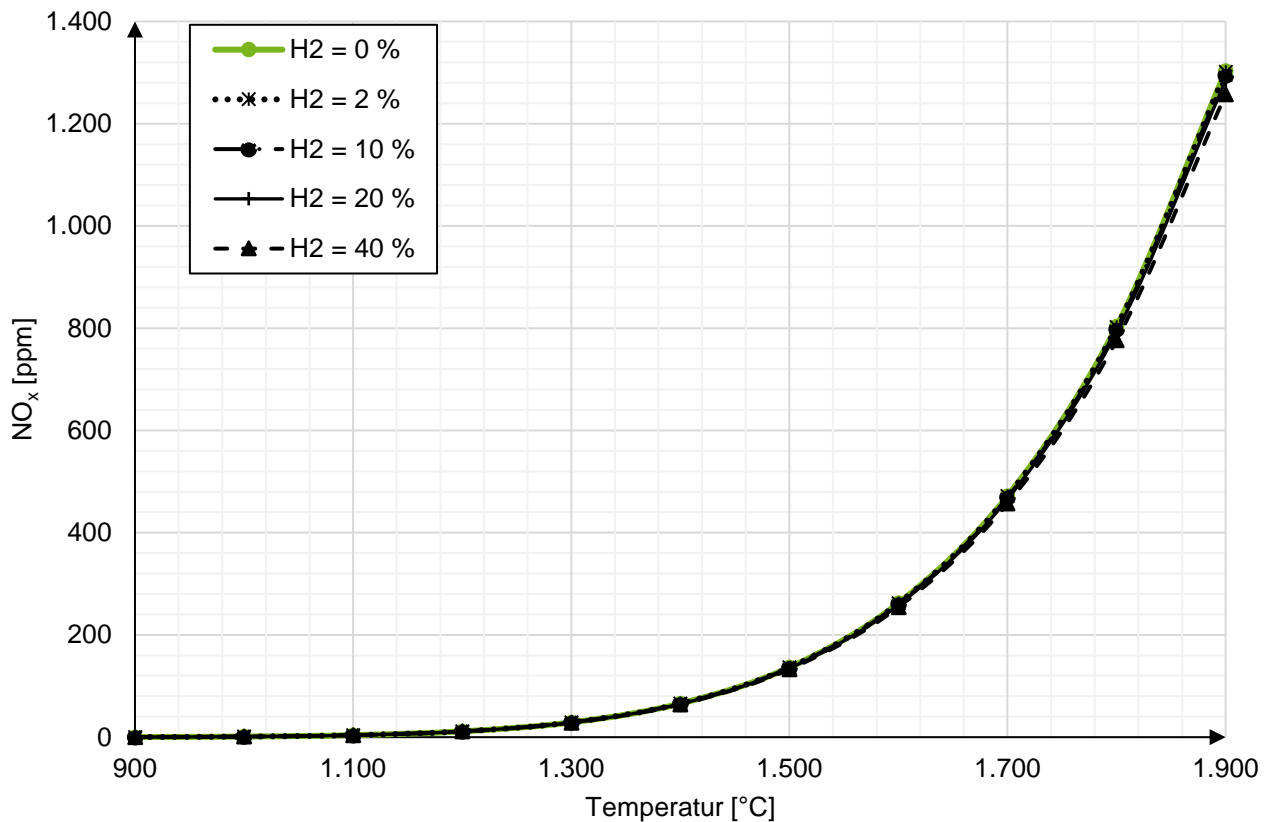


Abbildung 9: NO_x für verschiedene Wasserstoff/Methan Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur, ($\lambda = 1,0$)

In Abbildung 9 ist ein ähnlicher Verlauf wie bei den Kohlenmonoxid-Emissionen zu verzeichnen. Mit steigender adiabaten Verbrennungstemperatur nehmen die NO_x -Emissionen zu. Im Gegensatz zu den CO -Emissionen ist bei den NO_x -Emissionen nur eine geringfügige Veränderung in Abhängigkeit vom H_2 -Anteil im Methan zu erkennen. Dies ist auf den Bildungsmechanismus der Stickoxide zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1). Da auch in dieser Abbildung die Unterschiede nur schwer erkennbar sind soll Abbildung 10 einen Überblick über das Emissionsminderungspotential der Stickoxide darstellen. Im Vergleich zu den CO -Emissionen ist zu erkennen, dass das Emissionsminderungspotential von NO_x unter rein thermodynamischer Betrachtung erst ab Temperaturen > 1.600 °C nennenswerte Ergebnisse liefert. So können bspw. bei einem H_2 -Anteil von 40 % und einer adiabaten Verbrennungstemperatur von 1.500 °C nur ca. 4 ppm und jedoch bei einer adiabaten Verbrennungstemperatur von 1.600 °C schon ca. 8 ppm eingespart werden. Maximal können bei einem H_2 -Anteil von 40 % und adiabaten Verbrennungstemperatur von 1.900 °C ca. 45 ppm NO_x eingespart werden.

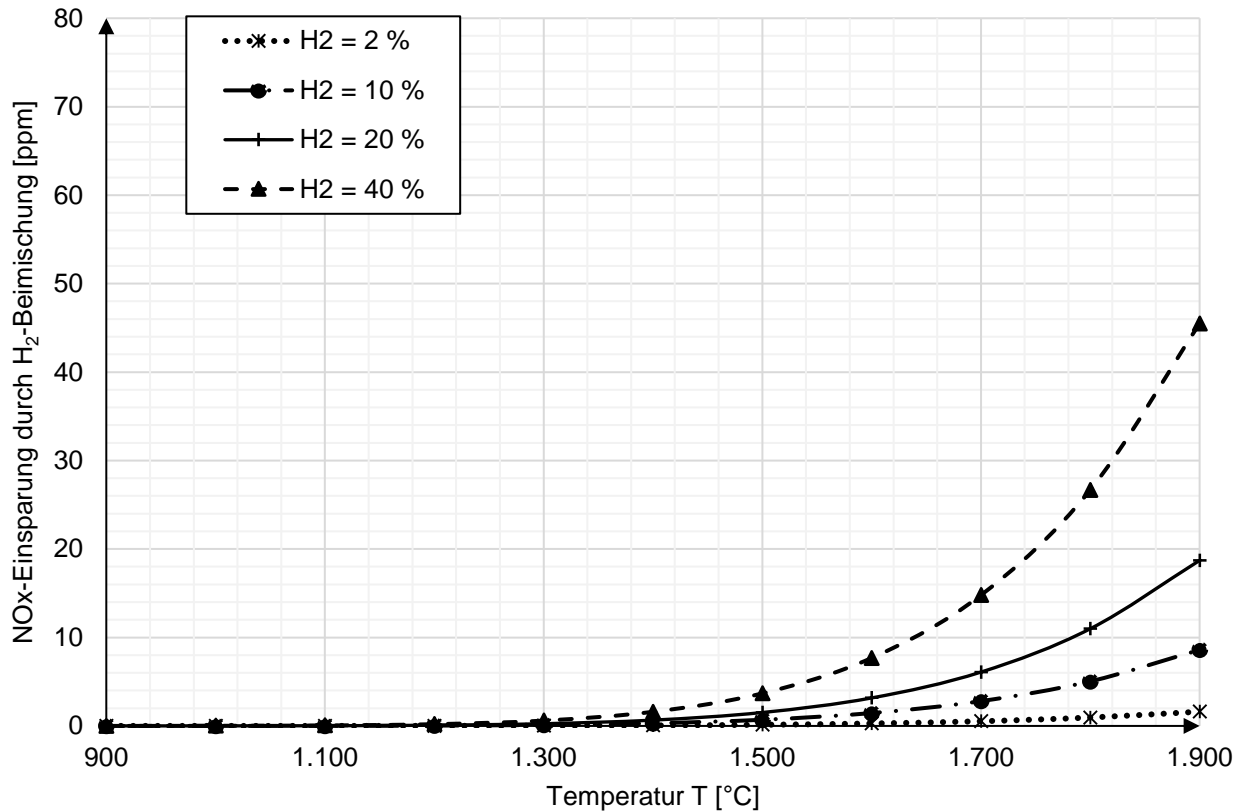


Abbildung 10: Minderungspotential von NO_x in Abhängigkeit von dem H₂-Anteil in Wasserstoff/Methan-Gemischen, ($\lambda = 1,0$)

Das geringe Emissionsminderungspotential ist auf den Bildungsmechanismus, wie er in Kapitel 2.1 beschrieben wird, zurückzuführen. Unter der Betrachtung des Partialdrucks von Stickstoff N₂ nimmt dieser, wie in Abbildung 11 ersichtlich, mit steigendem H₂-Anteil im Methan bei gleichbleibender Temperatur ab. Grund dafür ist die Gleichgewichtskonstante K_p , welche sich aus den Partialdrücken berechnet und für eine Temperatur immer konstant vorliegt.

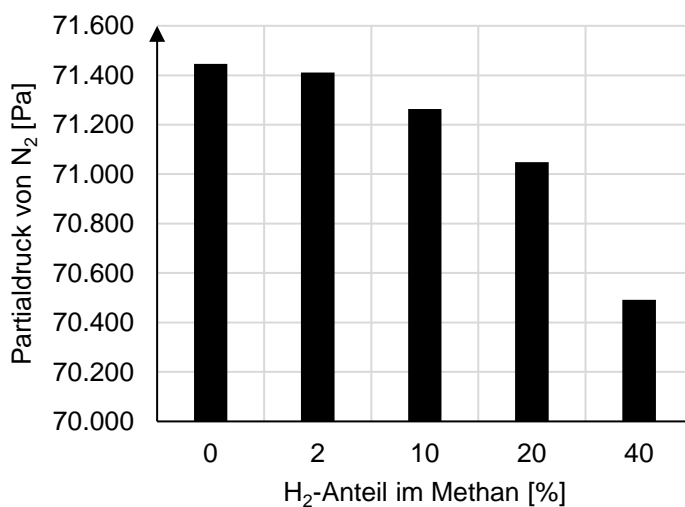


Abbildung 11: N₂-Anteil in Abhängigkeit vom H₂-Anteil im Methan

Aus rein thermodynamischer Sicht stellt die NO-Bildung eine molbildende Oxidationsreaktion dar. Mit zunehmender H₂-Beimischung zum Methan sinkt der N₂-Anteil im Edukt und dadurch unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstante die NO-Emissionen.

Um allgemeingültige Aussagen von Wasserstoff/Methan-Verbrennungsprozessen zu erlangen wurde die Oxidationsreaktion von reinem Methan im thermodynamischen Gleichgewicht untersucht. Deshalb können keine Aussagen über die HC- und CH₂O-Emissionen in Abhängigkeit von der H₂-Beimischung zum Methan getroffen werden. Außerdem stellt die HC- und CH₂O-Emissionsbildung einen sehr komplexen Prozess unter dem Vorhandensein langkettiger Kohlenstoffverbindungen dar.

4. Fazit

Wie in der Literaturrecherche (Kapitel 2.4) und den theoretischen Untersuchungen (Kapitel 3) dargestellt, beeinflusst die H₂-Beimischung zum Methan positiv die Verbrennungseigenschaften motorischer Anwendungen und die dabei entstehenden Schadstoffemissionen.

Zusammenfassend sind folgende Aussagen zur H₂-Beimischung zum Methan möglich:

- Die laminare Flammgeschwindigkeit von Methan-Wasserstoff-Mischungen nimmt in Abhängigkeit des H₂-Anteils im Methan zu. Dies ist auf die unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften zurückzuführen. Wasserstoff besitzt eine 5,2-fach so hohe laminare Flammgeschwindigkeit wie Methan.
- Allgemein führt eine hohe Flammgeschwindigkeit in Verbindung mit einem hohen Diffusionskoeffizienten zu einem verbesserten Ausbrand und dadurch zu einer geringeren Bildung von Schadstoffemissionen.
- Der Löschabstand von Wasserstoff ist 3,4-fach kleiner als beim Methan. Ein geringer Löschabstand begünstigt ebenfalls den Ausbrand und verringert die Schadstoffemissionen.
- Die Emissionen Kohlenmonoxid CO, Kohlendioxid CO₂, unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC und Formaldehyd CH₂O nehmen mit zunehmendem H₂-Anteil bei konstanter Luftzahl ab.
- Der thermische Wirkungsgrad η_{th} kann bei konstanter Luftzahl λ mit zunehmendem H₂-Anteil gesteigert werden.
- Die Zündgrenzen des Gasgemisches werden mit zunehmendem H₂-Anteil erweitert. Allgemein gilt: je größer die Zündgrenzen des Gasgemisches, umso geringer die notwendige Zündenergie.
- Nachteilig können die Stickoxide NO_x mit zunehmendem H₂-Anteil, bedingt durch die höheren Verbrennungstemperaturen, ansteigen.

Aus diesen Erkenntnissen kann darauf geschlossen werden, dass Wasserstoff das Potential besitzt, Schadstoffemissionen insbesondere die HC- und CH₂O-Emissionen einzusparen. Deshalb ist es in Anbetracht der Verschärfung der TA Luft sinnvoll, die alternativen Möglichkeiten zur Bereitstellung von Wasserstoff aufzuzeigen. Nachfolgend sollen die wesentlichen Bereitstellungsmöglichkeiten für Wasserstoff vorgestellt und in Abhängigkeit von der erforderlichen Wasserstoffmenge erörtert werden.

5. Bereitstellungsmöglichkeiten von H₂

Wasserstoff wird hauptsächlich großtechnisch in den Kerngebieten der chemischen Industrie mit einer zugehörigen Infrastruktur hergestellt. Dabei wird der weltweite Wasserstoffverbrauch auf etwa 76 Mio. m³(i.N.)/h geschätzt. [26] Die Erzeugung von Wasserstoff basiert auf unterschiedlichen Verfahren und reicht von konventionellen Reformierungsprozessen fossiler Energieträger bis hin zur Elektrolyse mit regenerativen Energiequellen. Je nach Anwendung erfolgt die Herstellung von Wasserstoff zentral oder dezentral. Nachfolgend werden verschiedenste Wasserstoffbereitstellungstechnologien vorgestellt und miteinander gegenübergestellt.

5.1 Zentrale Bereitstellung von H₂

Katalytische Reformierungsprozesse

Die **Dampfreformierung** von Erdgas beschreibt ein katalytisch unterstütztes Verfahren zur Herstellung eines wasserstoff- und kohlenmonoxidreichen Synthesegases. Als Oxidationsmittel wird Wasserdampf dem Reformierungsprozess zugeführt. Die endotherme Reaktion findet bei einer Temperatur von 800 – 900 °C statt. [26], [27] Dabei entsteht neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid, welches in einer nachfolgenden Reaktion mit Wasser (Wassergas-Shift-Reaktion) teilweise zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt werden kann. Das Verfahren zählt zu einem der am weitesten verbreiteten Technologie zur industriellen Erzeugung von Wasserstoff. [28], [29] Nach EICHLSEDER et al. [29] kann mit der Dampfreformierung die höchste Wasserstoffkonzentration im Vergleich zu den anderen Reformierungsverfahren erzeugt werden.

Ein weiteres Reformierungsverfahren zur Erzeugung eines wasserstoffhaltigen Synthesegases stellt die **partielle Oxidation** dar. Im Gegensatz zur Dampfreformierung wird als Oxidationsmittel Sauerstoff dem Reformierungsprozess zugeführt. Die partielle Oxidation wird in zwei Verfahren unterschieden: die C-POX und die T-POX. Der Unterschied beider Verfahren besteht darin, dass die C-POX ein katalytisch unterstütztes Verfahren und die T-POX ein rein thermisches Verfahren darstellt. Aufgrund der fehlenden katalytischen Komponente benötigt die T-POX gegenüber der C-POX eine wesentlich höhere Reaktionstemperatur. Die T-POX findet bei Temperaturen von 1.350 – 1.500 °C statt. Hingegen benötigt die C-POX nur eine Temperatur von 600 – 800 °C. [26], [27] Ein wesentlicher Vorteil der partiellen Oxidation ist die exotherme Reaktion, die im Gegensatz zur Dampfreformierung keine Wärmezufuhr benötigt.

Durch die Kombination beider Verfahren entsteht ein drittes Reformierungsverfahren zur Erzeugung eines wasserstoffhaltigen Synthesegases – die sogenannte **autotherme Reformierung**. Bei der autothermen Reformierung (ATR) laufen die Reaktionen der endothermen Dampfreformierung und

exothermen partiellen Oxidation gleichzeitig ab. Dabei werden die Verfahren so miteinander kombiniert, dass die Vorteile beider Reaktionen bestmöglich ausgenutzt werden. So kann bspw. die benötigte Reaktionswärme der Dampfreformierung mithilfe der partiellen Oxidation bereitgestellt werden. Typische Reformierungstemperaturen sind 1.000 – 1.100 °C. [26] Gegenüber der partiellen Oxidation weist die autotherme Reformierung eine höhere Wasserstoffausbeute vor.

In Abbildung 12 ist eine zentrale Synthesegasanlage der Linde AG dargestellt.



Abbildung 12: zentrale Synthesegasanlage (Bildquelle: Linde AG) [30]

Power-to-Gas (PtG)

Eine weitere Möglichkeit Wasserstoff zentral bereitzustellen stellt das „Power-to-Gas“-Verfahren dar. Ziel des Verfahrens ist es, regenerativ erzeugten Strom in Wasserstoff umzuwandeln und anschließend in das öffentliche Erdgasnetz bis zu 9,9 Vol.-% einzuspeisen. Je nach Bedarf kann aus überschüssigen Windstrom in einem Elektrolyseverfahren „grüner“ Wasserstoff erzeugt werden. Somit kann überschüssiger Strom effizient gespeichert werden. In Abbildung 13 ist der Kreislauf des Energieparks Mainz dargestellt.



Abbildung 13: Kreislauf des Energieparks Mainz (Bildquelle: Mainzer Stadtwerke AG) [31]

5.2 Dezentrale Bereitstellung von H₂

Neben der großtechnischen zentralen Wasserstoffproduktion, mit einer zugehörigen Infrastruktur in den Kerngebieten der chemischen Industrie, existiert abseits dieser Strukturen eine Vielzahl von Verbrauchern im verarbeitenden Gewerbe, wie bspw. Schutzgasanwendungen in der Ofentechnik, die Wasserstoff für ihre Anwendungen benötigen. Neue Anwendungsgebiete ergeben sich vor allem im Transportsektor, im Bereich dezentraler KWK-BZ-Anlagen und zunehmend für Speichertechnologien von überschüssigen regenerativen Strom aus Wind- und Solarkraftwerken. Um einerseits den Bedarf an Wasserstoff abseits der ausgebauten Infrastruktur decken und andererseits überschüssigen regenerativen Strom speichern zu können, gibt es aktuell unterschiedliche Anlagen zur Vor-Ort Wasserstofferzeugung.

Dampfreformierung (DR) von Erdgas

Im Vergleich zur großtechnischen zentralen Bereitstellung von Wasserstoff auf Basis der Dampfreformierung existieren zahlreiche Kompaktdampfreformeranlagen in einem Leistungsbereich von bis zu $100 \text{ m}^3 \text{ (i.N.) / h}$ [32]. Das Verfahren gleicht dabei der großtechnischen Produktion, wurde jedoch auf den speziellen Leistungsbereich optimiert. Die DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH forscht gemeinsam mit Partnern aus dem Anlagenbau und der Forschung hierzu an einem durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördertes Projekt namens HydroGIn (**Hydrogen Generator für die Industrie**) im Rahmen des Förderprogramms KMU-innovativ mit dem Schwerpunkt Energieeffizienz / Klimaschutz. Ziel des Projektes ist es, eine effiziente Demonstrationsanlage für die dezentrale Wasserstoffherzeugung aus Erdgas in einem Leistungsbereich von 100 (i.N.) / h zu entwickeln. In Abbildung 14 ist eine Dampfreformierungsanlage zur dezentralen Erzeugung von Wasserstoff als Containerlösung der Fa. HYGEAR dargestellt.



Abbildung 14: dezentrale Dampfreformierungsanlage (Bildquelle: HYGEAR) [33]

Elektrolyseure

Die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff stellt eines der verfahrenstechnisch einfachsten, aber gleichzeitig auch mit hohem Energieaufwand verbundenen Verfahren dar. Basierend auf dem

elektrochemischen Prinzip kann elektrische Energie verbraucht (Elektrolyse) oder erzeugt (Brennstoffzelle) werden. Ein wesentlicher Vorteil der Elektrolyse ist die Erzeugung von reinem Wasserstoff, sodass eine aufwendige Nachbehandlung des entstehenden Synthesegases, wie es bspw. bei der Dampfreformierung von Erdgas notwendig ist, entfällt. Je nach Art des ionenleitenden Elektrolyten und der vorliegenden Betriebstemperatur unterteilen sich die Elektrolyseverfahren in:

- Alkalische Elektrolyse (A-EL)
- Membranelektrolyse (PEM-EL)
- Hochtemperaturelektrolyse. (HT-EL)

Die alkalische Elektrolyse stellt eine der am weitesten verbreiteten Technologie mit einem Wirkungsgrad von bis zu 70% bezogen auf den oberen Heizwert von Wasserstoff dar. [32]



Abbildung 15: dezentrale Hochtemperatur-Elektrolyse (Bildquelle: sunfire GmbH) [34]

Druckgasflaschen und -bündel

Die einfachste Bereitstellungsmöglichkeit von Wasserstoff stellt die Druckgasflaschen- und -bündel Belieferung dar. Dabei wird Wasserstoff mithilfe eines der zuvor genannten Verfahren zentral oder dezentral hergestellt und in Druckgasflaschen abgefüllt. Die Druckgasflaschen werden zu einem

oder mehreren Bündeln zusammengefasst und mithilfe von Lkws zum jeweiligen Standort transportiert. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahren ist auf die Länge der Transportstrecke begrenzt.



Abbildung 16: Belieferung von Druckgasflaschen (Bildquelle: Linde AG) [35]

Trailer

Eine weitere Möglichkeit Wasserstoff bereitzustellen, stellt die sogenannte Trailer-Belieferung dar. Dabei wird Wasserstoff ebenfalls mit einem der zuvor genannten Verfahren zentral oder dezentral hergestellt und anschließend in sogenannte Lkw-Trailer, wie in Abbildung 17 ersichtlich, abgefüllt. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist auf die Länge der Transportstrecke begrenzt.



Abbildung 17: Lkw-Trailer (Bildquelle: Linde AG) [36]

Biologische H₂-Erzeugung

Ausgangsmaterial für die biologische Erzeugung von Wasserstoff stellt die Restbiomasse aus Biogasanlagen mit einem Wassergehalt von 95 % [32] dar. Zu Beginn des Prozesses wird das flüssige Gemisch aus Biomassereste zerkleinert und auf einen hohen Betriebsdruck verdichtet. Nachdem das komprimierte Gemisch erwärmt und durch einen Reaktor geleitet wird, entsteht bereits nach kurzen Verweilzeiten ein gasförmiges Produkt. Dabei oxidiert ohne Zugabe von Sauerstoff Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff wird freigesetzt. Dieses Gas wird in einem nachfolgenden

Hochdruckwäscher gereinigt und Kohlendioxid von Wasserstoff getrennt. Als Ausgangsmaterial eignen organische Abfälle (z.B. Klärschlamm), Abfallbiomasse (z.B. Gülle) oder Energiepflanzen (z.B. Mais, Raps oder Algen). [32]

Thermochemische Rekuperation TCR

Die thermochemische Rekuperation stellt einen effizienten Umwandlungsprozess von nicht nutzbarer Wärmeenergie aus dem Abgas z.B. eines motorischen BHKWs in elektrische Energie dar. Durch die Integration einer endothermen Dampfreformierungsstufe in den Abgasstrang eines Biogasmotors kann ein geringer Teil des Biogases in ein H₂- und CO-haltiges Synthesegas umgewandelt werden. Das entstandene Synthesegas kann dem Gasmotor direkt zugeführt werden, wodurch sich der elektrische Wirkungsgrad erhöht. Da oftmals an den Standorten von Biogas betriebenen BHKWs keine ausreichende Wärmesenke existiert, kann dadurch die Enthalpie des Abgases zusätzlich in elektrische Energie umgewandelt werden. [37]



Abbildung 18: Blockheizkraftwerk (Bildquelle: © Petair - Fotolia.com)

5.3 Wasserstoffbeimischung in Abhängigkeit von der Motorleistung

Um eine Aussage über die Menge der Wasserstoffbeimischung zum Erdgas treffen zu können, müssen neben der Motorleistung, die den Erdgasverbrauch widerspiegelt, zunächst die aktuellen Rahmenbedingungen der Gasbeschaffenheit des Erdgasnetzes betrachtet werden. Das DVGW-Arbeitsblatt G 262 (A) [10] beinhaltet die max. zulässige Einspeisung von Gasen wie bspw. Wasserstoff in das Erdgasnetz und regelt die Anforderungen an die Beschaffenheit von Brenngasen der öffentlichen Gasversorgung. Demnach wird ein Wasserstoffgehalt im einstelligen Prozentbereich im Erdgas als unkritisch erachtet. Jedoch besteht laut DIN 51624 für Tanks in Erdgasfahrzeugen ein Grenzwert von 2 Vol.-% Wasserstoff im Erdgas. Aufgrund der Widersprüchlichkeiten werden aktuell zahlreiche Untersuchungen zum max. möglichen Wasserstoffgehalt im Erdgasnetz durchgeführt [10].

In Tabelle 6 sind die Bereitstellungsmöglichkeiten für netzgebundenen Wasserstoff in Abhängigkeit von der Motorleistung (bezogen auf den unteren und oberen Heizwert) für einen max. Wasserstoffgehalt von 9,9 Vol.-% im Erdgas dargestellt. Für die netzungebundene H₂-Bereitstellung können wesentlich höhere H₂-Anteile zum Erdgas zugemischt werden.

Tabelle 6: Bereitstellungsmöglichkeit für Wasserstoff in Abhängigkeit von der Motorleistung bezogen auf den Brennwert von Methan, H₂-Anteil von 10 Vol.-%

Motorleistung MW	Brennwert MJ/m ³	Erdgas m ³ /h	Wasserstoff m ³ /h	Bereitstellungsmöglichkeit
0,01	39,819	9	1	TCR, Druckgasflaschen, Trailer
0,05	39,819	45	4	TCR, Druckgasflaschen, Trailer
0,1	39,819	90	9	TCR Druckgasflaschen, Trailer
0,5	39,819	452	45	TCR, Trailer, dezentrale DR / EL
1	39,819	904	90	TCR, dezentrale DR / EL
2	39,819	1.808	179	TCR, dezentrale DR / EL
5	39,819	4.520	448	TCR, dezentrale EL
10	39,819	9.041	895	TCR, zentrale DR / EL
20	39,819	18.082	1.790	TCR, zentrale DR / EL
30	39,819	27.123	2.685	TCR, zentrale DR / EL
40	39,819	36.164	3.580	TCR, zentrale DR / EL
50	39,819	45.205	4.475	TCR, zentrale DR / EL

Wie zu erkennen ist, kann der Wasserstoff über den gesamten Leistungsbereich für motorische Anwendungen durch die Thermochemische Rekuperation (TCR) bereitgestellt werden, da mit zunehmender Motorleistung auch die Abwärmeleistung des BHKWs steigt. Im Bereich kleinerer Motorleistungen von bis zu 0,1 MW eignet sich die Wasserstoffbereitstellung von Druckgasflaschen- bzw. Trailer-Belieferungen. Diese Bereitstellungsmethode stellt neben der TCR für kleine Motorleistungen die einzige wirtschaftliche Lösung dar. In einem Leistungsbereich von 0,5 – 5 MW eignet sich eine dezentrale Bereitstellung von Wasserstoff über eine A-EL, PEM-EL oder DR. Ab einer Motorleistung > 10 MW ist die erforderliche Wasserstoffmenge so groß, dass die Bereitstellung nur zentral stattfinden kann. Im Allgemeinen sind in Tabelle 6 die Wasserstoffmengen in Abhängigkeit von der Motorleistung für einen 10 %-igen H₂-Anteil dargestellt. Demnach könnte die Wasserstoffbereitstellung über eine Power-to-Gas (PtG) Anlage, welche bis zu 10 Vol.-% Wasserstoff in das öffentliche Erdgasnetz einspeist, für Motoren mit beliebiger Leistung gelten.

Um eine weitere Aussage über die Bereitstellungsmöglichkeit von Wasserstoff treffen zu können, soll die Abbildung 19 die Bereitstellungskosten von Wasserstoff quantitativ darstellen.

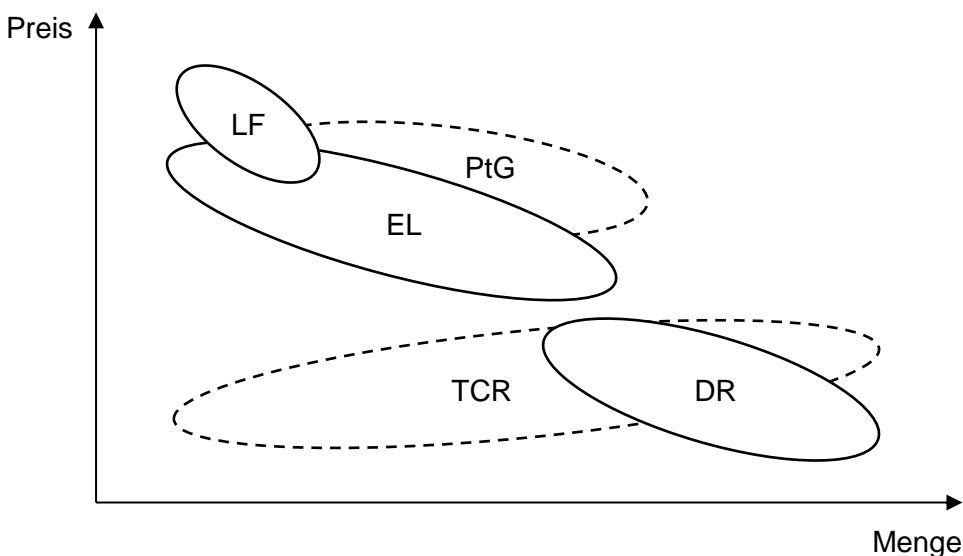


Abbildung 19: Bereitstellungskosten von Wasserstoff in Abhängigkeit von der Bereitstellungsmenge

Wie in Abbildung 19 zu erkennen, sind die Kosten pro m³ Wasserstoff für Lieferwasserstoff (LF) am höchsten. Dieser kann zwar großtechnisch sehr kostengünstig bereitgestellt werden, muss jedoch bis zum Endkunden transportiert werden. Die Transportkosten steigern den Bereitstellungspreis enorm. Etwas kostengünstiger kann Wasserstoff mittels der Elektrolyse bereitgestellt werden. Dabei belaufen sich die Kosten in Abhängigkeit vom Strompreis (9 ct/kWh) auf 64 ct/m³ [38]. Die kostengünstigste Bereitstellungsmethode stellt die Dampfreformierung (DR) dar. Aufgrund der aktuell niedrigen Erdgaspreise kann Wasserstoff zwischen 6 - 16 ct/m³ [39] bereitgestellt werden. Da sich die Thermochemische Rekuperation (TCR) noch aktuell in der Entwicklung und Erprobung befindet, können hierzu keine festen Zahlen angegeben werden. Dennoch kann davon ausgegangen werden,

dass die Investitionskosten mit zunehmender Bereitstellungsmenge an Wasserstoff steigen, da sich bspw. die Materialkosten der erforderlichen Wärmeübertrager erhöhen. Die TCR stellt aus Sicht der DBI - Gasthechnologisches Institut gGmbH eine kostengünstige Alternative zur DR dar. Für Power-to-Gas (PtG) Anlagen konnten ebenfalls keine Kosten kalkuliert werden. Da diese Technologie auf Basis von Elektrolyseuren beruht und für die Einspeisung in das öffentliche Erdgasnetz weitere Komponenten notwendig sind, kann davon ausgegangen werden, dass die PtG Anlagen in der Bereitstellungsmenge den Elektrolyseuren gleicht, jedoch die Bereitstellung mit höheren Kosten verbunden ist.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit wurde motiviert durch die bevorstehende Novellierung der TA Luft. Im Allgemeinen führt diese, wie in Kapitel 1 beschrieben, zu einer Verschärfung der Emissionsgrenzwerte. Im Kapitel 2 werden zunächst die Emissionen, die bei einer motorischen Verbrennung entstehen können beschrieben und anschließend vorhandene Primär- und Sekundärmaßnahmen zur Emissionsminderung an motorischen BHKWs erläutert. Darüber hinaus sind die Rechercheergebnisse zum H₂-Einfluss auf motorische Anwendungen in zusammenfassender Form dargestellt. Das Kapitel 3 enthält einerseits die theoretisch durchgeführten Untersuchungen zum H₂-Einfluss auf den Verbrennungsprozess und andererseits die Berechnungen der theoretisch minimalen Emissionen für verschiedene Zusammensetzungen und Temperaturen. Kapitel 4 fasst die Vor- und Nachteile der H₂-Beimischung zum Erdgas zusammen. In Kapitel 5 sind zentrale und dezentrale Bereitstellungsmöglichkeiten für Wasserstoff beschrieben und in Abhängigkeit von der Motorleistung sowie den Kosten zur Bereitstellung und der erforderlichen Wasserstoffmenge miteinander gegenüber gestellt.

Im Allgemeinen wirkt sich die Beimischung von Wasserstoff zum Erdgas oder Biogas positiv auf das Emissionsverhalten von Gasmotoren aus. Wasserstoff verändert durch seine thermodynamischen Eigenschaften das Verbrennungsverhalten im Motor und besitzt dadurch das Potential zur Emissionsminderung. Wie in der Literaturrecherche dargestellt wurden bereits zahlreiche praktische Untersuchungen durchgeführt die eine Emissionsminderung in motorischen Anwendungen mit zunehmenden H₂-Anteil im Erdgas oder Biogas belegen. Die DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg hat hierzu theoretische Berechnungen durchgeführt die wegweisend den erforderlichen Wasserstoffgehalt zur Emissionsminderung darstellen.

Die Ergebnisse dieses Berichtes bilden eine Grundlage, neben bereits bekannten Primärmaßnahmen (bspw. λ -Regelung), zur Emissionsminderung Wasserstoff in motorischen Anwendungen einzusetzen. Da nach aktuellem Stand der Termin zur Novellierung der TA Luft auf die kommende Legislaturperiode verschoben wurde, könnten weiterführende praktische Untersuchungen an Erdgas-BHKWs zum Wasserstoffeinfluss auf das Verbrennungsverhalten durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] EUROPÄISCHE PARLAMENT (Hrsg.): *Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung)*. 2010
- [2] UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.): *Wegweiser Beste Verfügbare Techniken Made in Germany : Machen Sie Ihre Umwelttechnik zum europäischen Maßstab!* 2015
- [3] BUNDESUMWELTMINISTERIUM (BMU) (Hrsg.): *Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft*. 2002
- [4] BUNDESUMWELTMINISTERIUM (BMU) (Hrsg.): *Entwurf zur Anpassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz : Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft*
- [5] KAMMERSTÄTTER, S.: *Verbrennungsablauf und Schadstoffbildung in Erdgas-Großmotoren mit Vorkammerzündung*. München, 2012
- [6] LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTENBERG (Hrsg.): *Blockheizkraftwerke : Technik, Ökologie, Ökonomie*. 1. Aufl. Karlsruhe, 2001
- [7] MERKER, G. ; SCHWARZ, Chr. ; STIESCH, G. ; OTTO, F.: *Verbrennungsmotoren : Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung*. 2., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 2004
- [8] GRAF, N.: *Einsatz der Laserinduzierten Fluoreszenz organischer Moleküle zur Visualisierung von Gemischbildungs- und Verbrennungsprozessen*. Dissertation. Universität Heidelberg, 2003
- [9] BAUER, M. ; WACHTMEISTER, G.: *Formaldehydbildung - Wirkmechanismen : Untersuchung der Zusammenhänge zur innermotorischen Beeinflussung der Formaldehyd-Bildung und Darstellung der Einflussparameter*. Heft R547. Frankfurt am Main, 2008
- [10] DVGW DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E.V. (Hrsg.): *Technische Regeln - Arbeitsblatt G 262 (A) : Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung*. Bonn, 2011
- [11] JOOS, F.: *Technische Verbrennung : Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Berlin : Springer-Verlag, 2007
- [12] TURNS, S. R.: *An Introduction to Combustion : Concepts and Applications*. 3. ed. Boston : McGraw-Hill, 2011
- [13] TESTO SE & CO. KGAA: *Knowledge to go Basic : Anwendungsbeschreibung Blockheizkraftwerk - BHKW*. URL <https://media.testo.com/media/51/e0/fff3f3771b9d/350-Knowledge-Anwendungsbeschreibung.pdf> – Überprüfungsdatum 2017-10-10
- [14] BAERNS, M. ; BEHR, A. ; BREHM, A. GMEHLING, J. ; HOFMANN, H. ; ONKEN, U. ; RENKEN, A.: *Technische Chemie*. 3. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012
- [15] DVGW DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E.V. (Hrsg.): *Technische Regeln - Arbeitsblatt G 280-1 (A)*. Bonn, 2012
- [16] RESCHETILOWSKI, Wladimir: *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Berlin Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015
- [17] HERDIN, G. ; HERDIN, R.: *Grundlagen Gasmotoren*. 2012

- [18] UMWELTBUNDESAMT: *Motoranlagen und Blockheizkraftwerke : Umweltprobleme*. URL <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/industrieverbrennungsanlagen/motoranlagen-blockheizkraftwerke#textpart-2>. – Aktualisierungsdatum: 2013-07-29 – Überprüfungsdatum 2017-10-24
- [19] EICHERT, H. ; JARNOVIC, R.: *Wasserstoff als Zusatz für biogas-betriebene Blockheizkraftwerke*. Zwickau, 2013
- [20] MEHRA, R. K. ; DUAN, H. ; JUKNELEVIČIUS, R. ; MA, F. ; LI, J.: *Progress in hydrogen enriched compressed natural gas (HCNG) internal combustion engines - A Comprehensive Review*. 2017
- [21] SKALLA, C.: *Gemischbildung und Verbrennung von Wasserstoff / Methan-Gemischen in Pkw-Anwendungen*. Graz, 2011
- [22] BUNDESUMWELTMINISTERIUM (BMUB) (Hrsg.): *Anwendung der Wasserstoff-Technologie - Eine Bestandsaufnahme*. SFK-GS-37. 2002
- [23] KOROLL, G. W. ; KUMAR, R. K. ; BOWLES, E. M.: *Burning velocities of hydrogen-air mixtures*. Combustion & Flame, 94:330-340, 1993
- [24] ECKART, S. ; PENKE, C. ; VOSS, S. ; KRAUSE, H.: *Laminar burning velocities of low calorific and hydrogen containing fuel blends*. Freiberg, 2017
- [25] DITTMAYER, R. ; KEIM, W. ; KREYSA, G. ; OBERHOLZ, A.: *Chemische Technik : Prozesse und Produkte*. [5. Aufl.]. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006
- [26] SCHNÖDEL, N.: *Industrial Hydrogen and Syngas Production - State of the Art & New Development*. In: *Erdöl Erdgas Kohle* 132 (2016), Nr. 2, S. 70–75
- [27] ROSTRUP-NIELSEN, J. ; CHRISTIANSEN, L. ; HUTCHINGS, G. J.: *Concepts in Syngas Manufacture: Catalytic Science Series - Vol. 10*. London : Imperial College Press, 2011
- [28] LINDE AG: *Dampfreformierung: Die Dampfreformierung ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Erzeugung von wasserstoffreichen Synthesegas aus Kohlenwasserstoffen*. URL http://www.linde-engineering.de/de/process_plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/steam_reforming/index.html – Überprüfungsdatum 2017-10-13
- [29] EICHLSEDER, Helmut ; KLELL, Manfred: *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik : Erzeugung, Speicherung, Anwendung*. 3., überarb. Aufl. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2012 (Aus dem Programm Kraftfahrzeugtechnik)
- [30] LINDE AG: *Gasprodukte*. URL https://www.linde-engineering.com/de/process_plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_products/index.html – Überprüfungsdatum 2017-12-14
- [31] MAINZER STADTWERKE AG: *Energiepark Mainz : Kreislauf Energiepark Mainz*. URL <http://www.energiepark-mainz.de/projekt/energiepark/> – Überprüfungsdatum 2017-12-14
- [32] SCHNURNBERGER, W. ; JANSEN, H. ; WITTSTADT, U.: *Methoden der Wasserstofferzeugung*. 2004
- [33] HYGEAR: *HY.GEN : One-site Hydrogen Production*. URL <http://hygear.com/technologies/hy-gen/> – Überprüfungsdatum 2017-12-14
- [34] SUNFIRE GMBH: *Sauber und Kostengünstig - Wasserstoff für die Industrie*. URL <http://www.sunfire.de/de/anwendungen/wasserstoff> – Überprüfungsdatum 2017-12-14
- [35] LINDE AG: *Transporthinweise : Gase sicher und im Einklang mit den einschlägigen Bestimmungen transportieren*. URL http://www.linde-gas.at/de/sicherheit_und_qualitaet/sicherheitsdokumente/transporthinweise/index.html – Überprüfungsdatum 2017-12-14

- [36] LINDE AG: *Lieferung im Tankwagen & Tanks : Tankwagen-Versorgung mit tiefkalt verflüssigten Gasen*. URL http://www.linde-gas.de/de/products_and_supply/supply_modes/tank_truck_supply.html – Überprüfungsdatum 2017-12-14
- [37] SPITTA, C. ; SPIEKER, C. ; KAISER, S. ; WIEMANN, S.: *Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades von BHKW durch thermochemische Rekuperation*. URL <http://www.ingenieur.de/BWK/2015/Ausgabe-12/Energie-Forum/Steigerung-des-elektrischen-Wirkungsgrades-von-BHKW-durch-thermochemische-Rekuperation> – Überprüfungsdatum 2017-10-10
- [38] BOHNENSCHÄFER, W. ; GANSLER, J.: *HYPOS HYDROGEN POWER STORAGE & SOLUTIONS EAST GERMANY*. Präsentation. Leipziger Institut für Energie. 2013
- [39] MÜLLER-LANGER, F. ; VOGEL, A. ; KALIES, M. ; THRÄN, D. ; KALTSCHMITT, M.: *Assessment of the Pathways for the Production of Hydrogen in Europe at the 2020 Horizon and Beyond*. Institut für Energetik und Umwelt. Leipzig, 2004