Energie mit Zukunft.
Umwelt und Verantwortung.

Praxistest – Auswirkungen von H_2-Beimischung auf Formaldehyd-Emissionen von Erdgas-BHKW vor dem Hintergrund der neu implementierten 44. BImSchV

Gaswirtschaftlicher Beirat

Impressum

Abschlussbericht

Praxistest – Auswirkungen von H_2-Beimischung auf Formaldehyd-Emissionen von Erdgas-BHKW vor dem Hintergrund der neu implementierten 44. BImSchV

Erstellt im Auftrag von

Gaswirtschaftlichen Beirat

Dr.-Ing. Jörg Nitzsche
Halsbrücker Straße 34
D-09599 Freiberg

T +49 (0) 3731 4195-331
F +49 (0) 3731-4195-319

joerg.nitzsche@dbi-gruppe.de
www.dbi-gruppe.de

Durchführung

Projektleitung

Dipl.-Ing. Burkhard Lohöfener
burkhard.lohöfener@dbi-gruppe.de
T +49 3731 4195-320

Kontakt

DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg
Halsbrücker Straße 34
D-09599 Freiberg

www.dbi-gruppe.de

Laufzeit

01.04.2019 bis 01.11.2019

Inhalt

Abbildungsverzeichnis 4

Tabellenverzeichnis 5

Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis 6

1 Einleitung 7

2 Technische Grundlagen 8

2.1 Entstehung von Formaldehyd 8

2.2 Möglichkeiten der Formaldehyd-Emissionsminderung 9

2.3 Einfluss von Wasserstoff auf die Formaldehyd-Emissionen 11

3 Emissionsmessung 12

3.1 Messgeräte 12

3.2 Emissionsmessung BHKW 1 13

3.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung 13

3.2.2 Messergebnisse 16

3.2.3 Bewertung der Ergebnisse 19

3.3 Emissionsmessung BHKW 2 24

3.3.1 Versuchsaufbau und –durchführung 24

3.3.2 Messergebnisse 26

3.3.3 Bewertung der Ergebnisse 28

4 Wirtschaftlichkeitsanalyse zur H_2-Beimischung 30

5 Zusammenfassung 32

Literaturverzeichnis 33

Anhang 34

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Formaldehyd – Wirkmechanismus [2] 8

Abbildung 2: Reaktionsablauf im SCR-Katalysator [3] 10

Abbildung 3: motorisches Erdgas-BHKW der Firma Jenbacher Energie, A 6200 212 GS-N 13

Abbildung 4: Messaufbau am motorischen BHKW eines KMU 14

Abbildung 5: Probeentnahme mit Gasbeutel 15

Abbildung 6: CO-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile vor dem 3-Wege-Katalysator 20

Abbildung 7: CO-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile nach dem 3-Wege-Katalysator 20

Abbildung 8: NO_x-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile vor dem 3-Wege-Katalysator 21

Abbildung 9: NO_x-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile nach dem 3-Wege-Katalysator 21

Abbildung 10: CH_2O-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile vor dem 3-Wege-Katalysator 22

Abbildung 11: NH_3-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile vor dem 3-Wege-Katalysator 22

Abbildung 12: NH_3-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile nach dem 3-Wege-Katalysator 23

Abbildung 13: CH_4-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteil vor dem 3-Wege-Katalysator 24

Abbildung 14: CH_4-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteil nach dem 3-Wege-Katalysator 24

Abbildung 15: Messaufbau am motorischen BHKW am DBI-GTI 25

Abbildung 16: CO-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile in Volllast 28

Abbildung 17: NO_x-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile in Volllast 29

Abbildung 18: CH_2O-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile in Volllast 29

Abbildung 19: CH_4-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile in Volllast 30

Abbildung 20: H_2-Anteil im Brenngas in Abhängigkeit vom H_2-Preis 31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte für Verbrennungsmotoranlagen [1] 7

Tabelle 2: Vergleich der Verbrennungseigenschaften von Wasserstoff und Methan [4] 11

Tabelle 3: kalibrierte Gaskomponenten des FTIR-Gasanalysators (Gasmet DX4000) 12

Tabelle 4: Überprüfung der Einhaltung der Anforderungen des DVGW-Arbeitsblattes G260 15

Tabelle 5: Emissionswerte bei einen Wasserstoffanteil von 0,0 Vol.-% im Erdgas 16

Tabelle 6: Emissionswerte bei einen Wasserstoffanteil von 6,0 Vol.-% im Erdgas 17

Tabelle 7: Emissionswerte bei einen Wasserstoffanteil von 9,0 Vol.-% im Erdgas 18

Tabelle 8: Emissionswerte bei einen Wasserstoffanteil von 10,0 Vol.-% im Erdgas 18

Tabelle 9: Überprüfung der Einhaltung der Anforderungen des DVGW-Arbeitsblattes G260 (Standort: Freiberg) 25

Tabelle 10: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 0,0 Vol.-% im Erdgas 26

Tabelle 11: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 10,0 Vol.-% im Erdgas 26

Tabelle 12: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 20,0 Vol.-% im Erdgas 27

Tabelle 13: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 30,0 Vol.-% im Erdgas 27

Tabelle 14: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 40,0 Vol.-% im Erdgas 27

Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis

BImSchV:	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BImSchG:	Bundes-Immissionsschutzgesetz
EVU:	Energieversorgungsunternehmen
H_u:	Heizwert
$K_{Katalysator}$:	Kosten für Katalysatorwechsel
$K_{Wasserstoff}$:	Kosten für Wasserstoff
P:	Motorleistung
SCR:	Selective Catalytic Reaction
T:	Jahresvolllaststunden
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
$\dot{V}_{Brenngas}$:	Brenngasbedarf
$\dot{V}_{Erdgas}$:	Erdgasbedarf
$\dot{V}_{Wasserstoff}$:	Wasserstoffbedarf
X_{H_2}:	Wasserstoffanteil im Brenngas

1 Einleitung

In Anlehnung an die europäischen Vorgaben (MCP-Richtlinie, EU 2015/2193) zur Minderung von Emissionen, insbesondere Kohlenstoffmonoxid CO, Stickoxiden NO_x, Schwefeloxiden SO_x, Staub C_{ges} und Formaldehyd CH_2O, hat der Bundesrat in seiner 973. Sitzung am 14.12.2018 beschlossen, der Einführung der Verordnung über mittelgroße Feuerungs- Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen sowie der Änderung der Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen zuzustimmen. Unter die 44. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) fallen Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen mit einer Feuerungswärmeleistung von 1 bis 50 MW, unabhängig davon, ob diese nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) genehmigungsbedürftig oder nicht genehmigungsbedürftig sind und ergänzt somit die bestehenden Verordnungen wie die Regelungen für Großfeuerungsanlagen ab 50 MW (13. BImSchV), für nicht genehmigungsbedürftige kleine und mittlere Feuerungsanlagen (1. BImSchV) und der TA Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft). Die 44. BImSchV ist am 20.06.2019 in Kraft getreten und besitzt Anwendungsvorrang gegenüber der TA Luft. In Tabelle 1 sind die Veränderungen der Emissionsgrenzwerte für genehmigungspflichtige und nicht genehmigungspflichtige Verbrennungsmotoranlagen dargestellt, da im Bericht ausschließlich Verbrennungsmotoranlagen betrachtet werden.

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte für Verbrennungsmotoranlagen [1]

Richtlinie	Leistungsbereich MW	CO mg/m³	NH_3 mg/m³	NO_x mg/m³	SO_x mg/m³	CH_2O mg/m³	HC mg/m³
44. BImSchV	1 bis 50	100	10	100	10	20**	300***
TA Luft 2002	> 3	300	-	500*	10	60	-

*ausgenommen sind Motoren mit Feuerungswärmeleistung < 3 MW (hier gilt: 1.000 mg/m³ NO_x)

**ausgenommen sind Bestandsanlagen (hier gilt seit dem 05.02.2019 für alle Bestandsanlagen: 30 mg/m³ CH_2O)

***ausgenommen sind Fremdzündmotoren im Magerbetrieb und Selbstzündungsmotoren (hier gilt: 1.300 mg/m³ HC)

Die Verschärfung der Emissionsgrenzwerte, insbesondere der Formaldehyd-Emissionen, stellt zukünftig die Energieversorgungsunternehmen (EVU) mit Bestandsanlagen vor erhebliche technisch-wirtschaftliche Herausforderungen. Die H_2-Beimischung zum Erdgas für motorisch betriebene Erdgas-BHKW offeriert eine Möglichkeit Emissionen zu mindern. Diese Möglichkeit wurde im Rahmen der Bearbeitung an einem motorischen Erdgas-BHKW praktisch untersucht. Dazu wurden in einem Feldversuch Wasserstoff in verschiedenen Volumenanteilen dem Erdgas beigemischt und die Veränderungen der Schadstoffemissionen Kohlenstoffmonoxid, Stickoxide, Formaldehyd und Methan gemessen. Im Bericht werden die Ergebnisse vor dem Hintergrund der 44. BImSchV bewertet sowie die Kosten der Wasserstoffverwendung mit konventionellen Emissionsminderungsmaßnahmen gegenübergestellt.

2 Technische Grundlagen

2.1 Entstehung von Formaldehyd

Je nach Anwendungsfall und Hersteller unterscheiden sich erdgasbetriebene Verbrennungsmotoren hinsichtlich Brennstoff/Luft-Verhältnis, Brennraumtopologie und Zündverfahren. Die am häufigsten verwendeten Verbrennungsmotoren arbeiten nach dem Otto-Verfahren, bei dem der Brennstoff und das Oxidationsmittel vorgemischt der Brennkammer zugeführt werden. Als Zündmechanismus wird konventionell die Fremdzündung eingesetzt. Diese Merkmale haben einen bedeutenden Einfluss auf die entstehenden Emissionen, da die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen verschiedene schnell ablaufende Oxidationsreaktion bewirkt, bei der im ungünstigen Fall und in Abhängigkeit von den Randbedingungen Temperatur, Druck und Durchmischung unerwünschte Nebenprodukte entstehen können.

Grundsätzlich kann bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen infolge einer unvollständigen Reaktion, u. a. bedingt durch kalte Bereiche bis ca. 950 K (Bsp. Zylinderspalt), Formaldehyd als stabiles Zwischen- oder Endprodukt, wie in Abbildung 1 dargestellt, entstehen. Aus reaktionskinetischer Betrachtung kann dieses Zwischenprodukt erst ab einer Temperatur größer 1.200 K mit entsprechender Verweilzeit umgesetzt werden. Sollte der Verbrennungsmotor aufgrund einer ungünstigen Brennraumtopologie unterschiedliche Temperaturbereiche aufweisen, kann dies in einigen Bereichen zu einer unvollständigen Verbrennung führen.

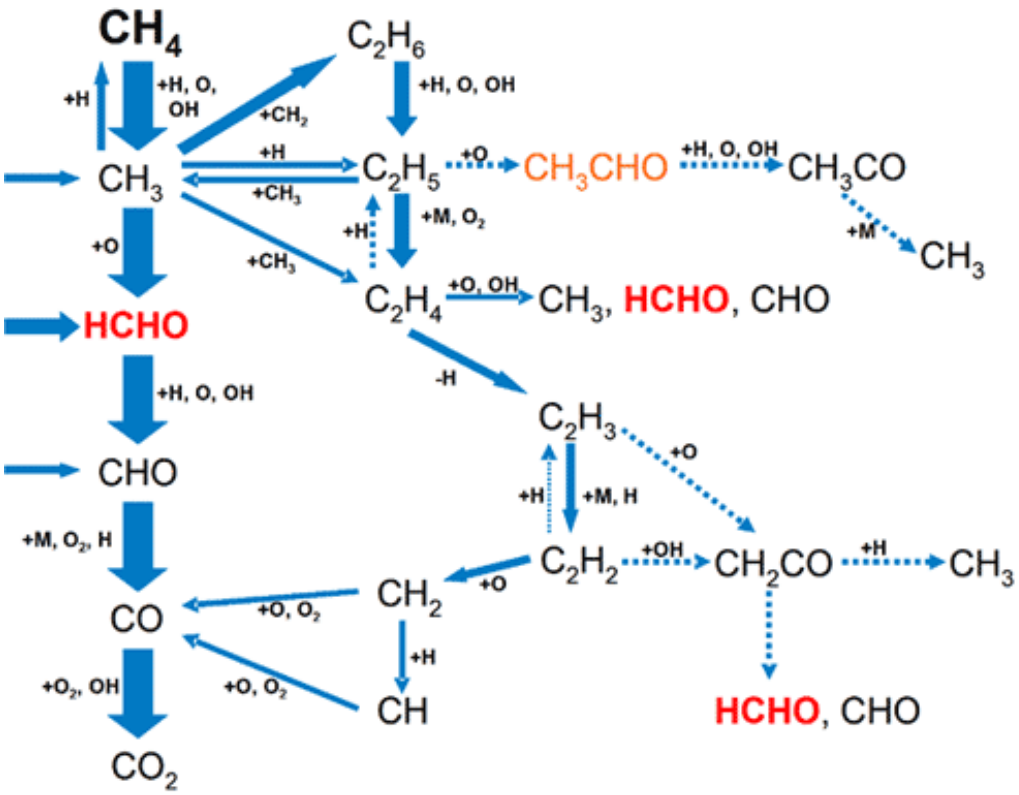

Abbildung 1: Formaldehyd – Wirkmechanismus [2]

2.2 Möglichkeiten der Formaldehyd-Emissionsminderung

Im Allgemeinen werden Emissionsminderungsmaßnahmen nach primären und sekundären Maßnahmen unterschieden. Primärmaßnahmen zielen darauf ab, Emissionen bereits bei der Entstehung zu unterbinden. Zu den am häufigsten angewandten Maßnahmen zählen hierbei die Lambda-Regelung und die Brennstoffaufbereitung. Sekundärmaßnahmen haben das Ziel, die bei der Verbrennung entstandenen Emissionen zu vermindern. Hierbei werden oftmals Katalysatoren eingesetzt. Im Allgemeinen beschreibt ein Katalysator einen Stoff, der an der Reaktion teilnimmt ohne dabei selbst verbraucht zu werden und die Geschwindigkeit der Reaktion durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie begünstigt. Zu den am häufigsten angewandten katalytisch-unterstützten Anwendungen zählen der SCR-Katalysator (*Selective Catalytic Reaction*), der Oxidationskatalysator und der 3-Wege-Katalysator. Mit dem Oxidationskatalysator bzw. 3-Wege-Katalysator können hohe Umsatzraten für Formaldehyd erzielt werden. Im Gegensatz zum Oxidationskatalysator senkt der SCR-Katalysator und 3-Wege-Katalysator zusätzlich die NO_x-Emissionen. In Abbildung 2 sind der Aufbau und der Reaktionsablauf einer typischen Abgasreinigungseinheit erdgasbetriebener motorischer BHKW dargestellt. Das Abgasreinigungssystem besteht aus drei Einheiten: einer Dosiereinheit, einem SCR-Katalysator und einem Oxidationskatalysator. Über die Dosiereinheit wird dem Abgas Harnstoff beigemischt und anschließend dem SCR-Katalysator zugeführt. Vor dem Katalysator reagiert der Harnstoff durch Thermolyse gemäß Gleichung (1) zu Ammoniak und Isocyansäure.

$$(NH_2)_2CO \rightarrow NH_3 + HNCO \tag{1}$$

Anschließend reagiert die Isocyansäure durch Hydrolyse mit Wasser zu weiterem Ammoniak und Kohlenstoffdioxid gemäß Gleichung (2).

$$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2 \tag{2}$$

Im Bereich des SCR-Katalysators werden bei Temperaturen oberhalb 250 °C in der Standard-SCR-Reaktion die Stickoxide mit Ammoniak und Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser entsprechend Gleichung (3) umgesetzt.

$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O \tag{3}$$

Parallel zu dieser Reaktion werden Stickstoffmonoxid, -dioxid und Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reduziert. Diese Reaktion (Gleichung 4) findet in einem Temperaturbereich von 170 – 300 °C statt und ist im Gegensatz zur Standard-Reaktion wesentlich schneller.

$$NO + 2\ NH_3 + NO_2 \rightarrow 2\ N_2 + 3\ H_2O \tag{4}$$

Der restliche Ammoniak wird mit Stickstoffdioxid zu Stickstoff und Wasser nach Gleichung (5) umgesetzt.

$$8\ NH_3 + 6\ NO_2 \rightarrow 7\ N_2 + 12\ H_2O \tag{5}$$

Im nächsten Schritt wird das stickoxidreduzierte Abgas über den Oxidationskatalysator geführt, bei dem einerseits Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und andererseits unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser gemäß Gleichung (6) und (7) umgesetzt werden.

$$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2 \tag{6}$$

$$2\ C_xH_y + 7O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 6\ H_2O \tag{7}$$

Das Ergebnis dieser konventionellen Abgasreinigung ist Reingas, bestehend aus Stickstoff, Wasser, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Der Kohlenstoffdioxidanteil im Reingas ist im Vergleich zum Motorabgas leicht erhöht. Der Vorteil einer sekundären Emissionsminderungsmaßnahme besteht darin, dass die motorische Verbrennung, insbesondere der Wirkungsgrad, nahezu unverändert bleibt. Lediglich leichte Druckverluste mindern die Effizienz der Motoren.

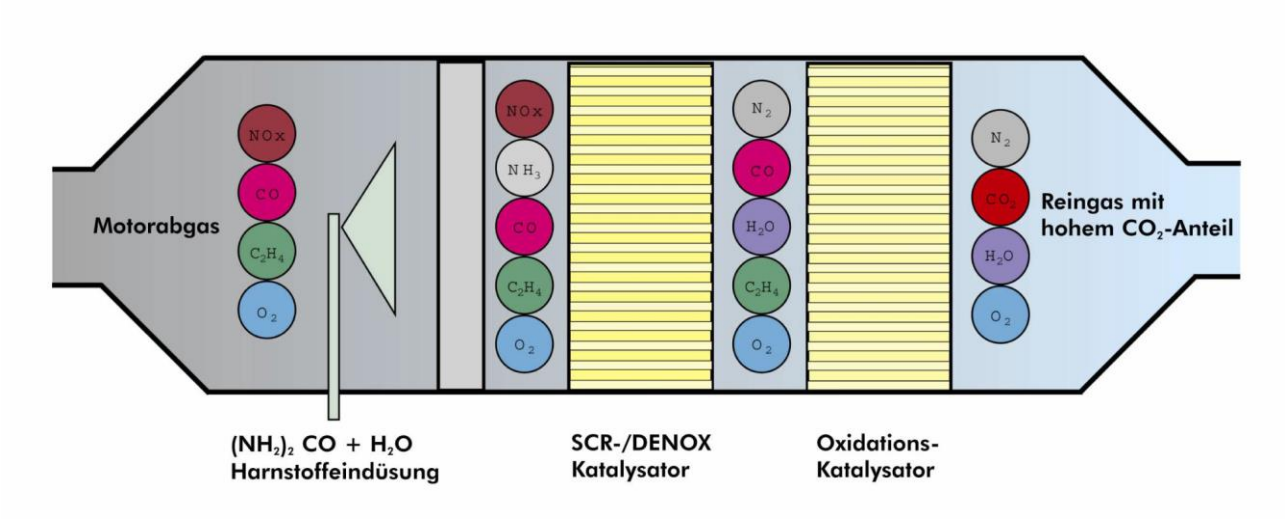

Abbildung 2: Reaktionsablauf im SCR-Katalysator [3]

Im Gegensatz zum SCR-Katalysator wird beim 3-Wege-Katalysator kein zusätzliches Edukt dem Abgas zugegeben. Die Aufgabe des 3-Wege-Katalysators besteht darin, Schadstoffe wie Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe (UHC) und Stickoxide mittels Oxidation und Reduktion aus dem Abgas zu entfernen. Dabei werden Kohlenmonoxid und UHC zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert und Stickoxide mit Kohlenmonoxid zu Stickstoff und Kohlendioxid reduziert.

$$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2 \tag{8}$$

$$2\ C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 6\ H_2O \tag{9}$$

$$2\ NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2\ CO_2 \tag{10}$$

Das Hauptproblem katalytische-unterstützter Maßnahmen besteht in der Alterung der Katalysatoren, die aufgrund von äußeren Einflüssen wie Katalysatorgiften (u. a. Schwermetalle, Schwefel-, Arsen-, Halogen- und Phosphorverbindungen) und Kohlenstoffablagerungen begünstigt wird. Eine Katalysatorvergiftung entsteht durch physisch-chemische Bindungen (Adsorption, Chemisorption) von Elementen wie Schwefel oder Arsen am Katalysator, wobei die aktiven Zentren des Katalysators blockiert werden und die Leistung des Katalysators abnimmt. Dieser Vorgang wird auch als Deaktivierung des Katalysators bezeichnet. Aufgrund des Alterungsprozesses besitzen Katalysator eine geringe Standzeit, weshalb diese je nach Betriebsdauer aller 1 – 2 Jahre bei permanentbetriebenen motorischen BHKW ausgetauscht werden müssen. Um die Mehrkosten für Investition und Wartung selektiver Abgasreinigungsverfahren zu reduzieren untersucht die DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg den Einfluss von Wasserstoff auf die entstehenden Emissionen (insbesondere Formaldehyd-Emissionen).

2.3 Einfluss von Wasserstoff auf die Formaldehyd-Emissionen

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 mit Luftsauerstoff mit ca. 2150 °C eine um etwa 200 K höhere Verbrennungstemperatur. Die Zündtemperatur für reinen Wasserstoff liegt bei ca. 530 °C, die von Methan bei 595 °C. Ein wesentlicher Unterschied von Wasserstoff gegenüber Methan liegt in der Mindestzündenergie sowie der höheren laminaren Flammengeschwindigkeit. Für ein stöchiometrisches Wasserstoff/Luft-Gemisch liegt die Mindestzündenergie um den Faktor 10 niedriger als bei Methan. Die Flammengeschwindigkeit einer laminaren Wasserstoffflamme beträgt für ein stöchiometrisches Wasserstoff/Luft-Gemisch ca. 2,4 m/s. Im Gegensatz dazu erreicht ein stöchiometrisches Methan/Luft-Gemisch eine Flammengeschwindigkeit von 0,38 m/s. Unter Berücksichtigung der Turbulenzen, die oftmals von der Flamme selbst erzeugt werden, fällt die Flammengeschwindigkeit somit deutlich höher aus. Allgemein führt eine hohe Flammengeschwindigkeit in Verbindung mit einem hohen Diffusionskoeffizienten zu einem verbesserten Ausbrand und dadurch zu einer geringeren Bildung von den Schadstoffemissionen wie Formaldehyd. Einen weiteren Einfluss auf den Ausbrand einer Verbrennungsreaktion und die damit verbundenen Schadstoffemissionen besitzt der Löschabstand. Dieser beschreibt den Abstand zwischen einer Flamme und einer Wand innerhalb dem keine Reaktion stattfinden kann. In diesem Bereich kommt es zu Quenchvorgängen bei denen die Verbrennungsreaktion unterbunden wird, verursacht durch Wärmeentzug der Wand. 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. In Tabelle 2 sind die Verbrennungseigenschaften von Wasserstoff und Methan gegenüber gestellt.

Tabelle 2: Vergleich der Verbrennungseigenschaften von Wasserstoff und Methan [4]

Eigenschaft	Einheit	Wasserstoff	Methan
Heizwert	kWh/m³	3,0	10,0
Brennwert	kWh/m³	3,5	11,0
Dichte	kg/m³	0,72	0,09
Sauerstoffbedarf	m³/kWh	0,17	0,20
obere Explosionsgrenze	Vol.-%	77	17
untere Explosionsgrenze	Vol.-%	4,0	4,4
adiabate Verbrennungstemperatur	°C	2.050	1.950
Flammengeschwindigkeit (stöchiometrisch)	m/s	2,40	0,37
Mindestzündenergie	mJ	0,02	0,29
Zündtemperatur	°C	560	595
Diffusionskoeffizient in Luft	m²/s	$6{,}84 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$

Im Allgemeinen führt die H_2-Beimsichung zum Erdgas in Verbrennungsmotoren zur:

- Verbesserung der Zündung aufgrund geringerer Zündenergie und breiterer Zündgrenzen,
- Verbesserung des Ausbrandes aufgrund höherer Flammengeschwindigkeit und Diffusionskoeffizient und
- Verkleinerung des Methan-Schlupfes aufgrund geringerem Löschabstand.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wird durch diese veränderten Verbrennungseigenschaften wie höhere Verbrennungstemperatur und geringerer Löschabstand die Emissionsbildung von Formaldehydemissionen gehemmt.

3 Emissionsmessung

3.1 Messgeräte

Zur Ermittlung der Emissionen wurden zwei Messgeräte, ein FTIR-Gasanalysator (Gasmet DX4000) und ein konventionelles Abgasanalysegerät ecom® J2KNpro verwendet. Als Messprinzip dient die Infrarotspektroskopie bei dem mittels Fourier-Transformation die Daten des Spektrometers ausgewertet werden. Hiermit können bis zu 50 Gaskomponenten parallel analysieren werden. Das gesamte System ist auf 180 °C temperiert und ermöglicht so die Bestimmung feuchter Gaszusammensetzungen. Für die Messungen wurde das Messgerät auf folgende Gaskomponenten kalibriert:

Tabelle 3: kalibrierte Gaskomponenten des FTIR-Gasanalysators (Gasmet DX4000)

Messgröße		Wert	Einheit
H_2O	bis	30	Vol.-%
CO_2	bis	30	Vol.-%
CO	bis	5.000	ppm
NO	bis	2.000	ppm
NO_2	bis	500	ppm
CH_4	bis	5.000	ppm
NH_3	bis	500	ppm
HF	bis	100	ppm
HCl	bis	1.000	ppm
SO_2	bis	1.000	ppm
CH_2O	bis	2.000	ppm

Zur Validierung der Messergebnisse des FTIR-Gasanalysators wurde ein konventionelles Abgasanalysegerät ecom® J2KNpro parallel eingesetzt. Dieses basiert auf zwei unterschiedlichen Messprinzipien und kann einerseits die Komponenten Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid und -dioxid sowie Schwefeldioxid elektrochemisch und andererseits Kohlenstoffdioxid über ein Infrarotspektrometer messen.

3.2 Emissionsmessung BHKW 1

3.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Emissionsmessung wurde an einem motorischen Erdgas-BHKW der Firma *Jenbacher Energie* vom Typ *A 6200 212 GS-N* vor und nach dem emissionsreduzierenden 3-Wege-Katalysator für verschiedene Wasserstoffvolumenanteile im Erdgas (0 – 10 Vol.-%) durchgeführt. Das Erdgas-BHKW besitzt eine Feuerungswärmeleistung von 688,9 kW und elektrische Leistung von 224,0 kW. In Abbildung 3 und Abbildung 4 ist der Messaufbau am motorischen Erdgas-BHKW dargestellt.

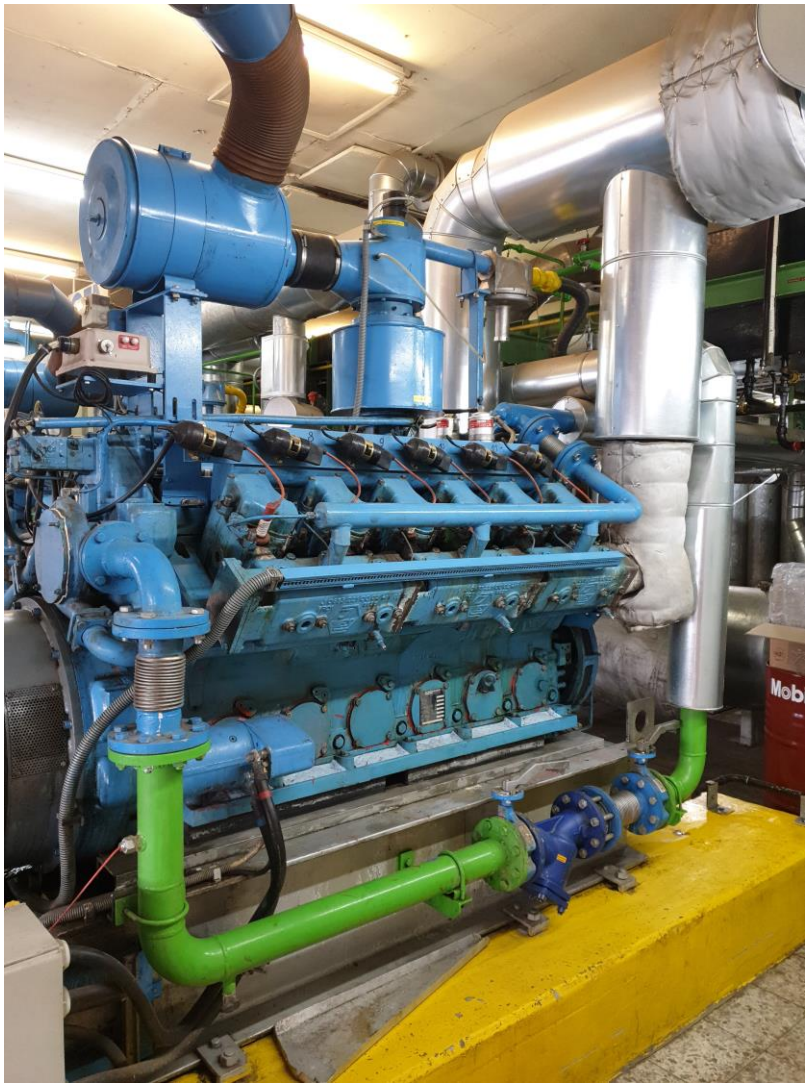

Abbildung 3: motorisches Erdgas-BHKW der Firma Jenbacher Energie, A 6200 212 GS-N

Wie in Abbildung 4 zu erkennen, wird das Abgas mithilfe einer Messgaspumpe aus dem Abgasrohr über den Probeentnahmeschlauch zum FTIR-Messgerät gesaugt und anschließend über einen Abgasrückführungsschlauch in den Abgasstrang geleitet. Vor der Messgaspumpe befindet sich ein T-Stück, welches eine zusätzliche Abgasanalyse mit dem Abgasmesskoffer ecom® J2KNpro ermöglicht.

Abbildung 4: Messaufbau am motorischen BHKW eines KMU

Da die Wasserstoffkonzentration im Erdgas nur über das Verhältnis der Volumenströme von Wasserstoff und Erdgas geregelt wird und sich keine Messeinheit zwischen Mischstelle und BHKW befindet, wurde vor jeder Messung eine Gasprobe entnommen, mittels geeigneter Probenahmebeutel (H_2-dicht) gespeichert und im Labor mit einem Gaschromatographen (GC) analysiert. In Abbildung 5 sind die Entnahmestelle sowie der wasserstoffgeeignete Probenahmebeutel für das Erdgas-Wasserstoff-Gemisch dargestellt.

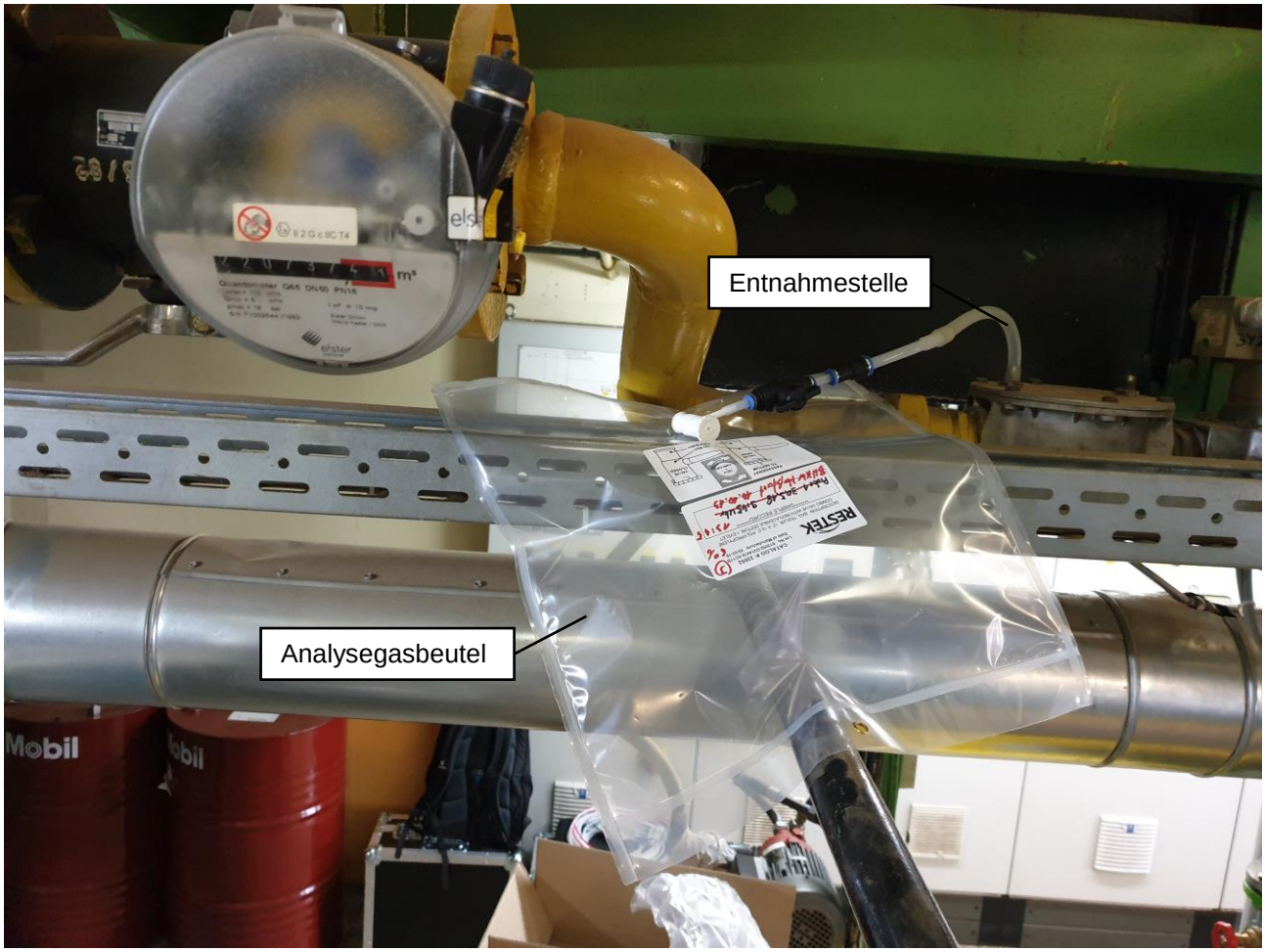

Abbildung 5: Probeentnahme mit Gasbeutel

Um die Rahmenbedingungen des Gesetzgebers gerecht zu werden, wurden die Anforderungen des DVGW-Arbeitsblattes G260 an die Gasbeschaffenheit des Erdgas-Wasserstoff-Gemisches überprüft. Gemäß dem DVGW-Arbeitsblatt G260 liegt die zulässige Schwankungsbreite für den

- Brennwert zwischen 8,4 – 13,1 kWh/m³, für die
- rel. Dichte zwischen 0,55 – 0,75 kg/m³ und für den
- Wobbe-Index zwischen 13,6 – 15,7 kWh/m³.

Auf Grundlage der vorhandenen Gasbeschaffenheit des Erdgases (siehe Anlage 1) ergeben sich in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis die in Tabelle 4 dargestellten Werte für den Brennwert, die Dichte, die relative Dichte und den Wobbe-Index.

Tabelle 4: Überprüfung der Einhaltung der Anforderungen des DVGW-Arbeitsblattes G260

Gaszusammensetzung		Brennwert	Dichte	rel. Dichte	Wobbe-Index
Erdgas	Wasserstoff				
Vol.-%	Vol.-%	kWh/m³	kg/m³	-	kWh/m³
100	0	11,35	0,794	0,614	14,48
99	1	11,27	0,787	0,609	14,44
98	2	11,19	0,780	0,604	14,41

97	3	11,11	0,773	0,598	14,37
96	4	11,04	0,766	0,593	14,34
95	5	10,96	0,759	0,587	14,30
94	6	10,88	0,752	0,582	14,26
93	7	10,80	0,745	0,576	14,23
92	8	10,72	0,737	0,571	14,19
91	9	10,65	0,730	0,565	14,16
90	10	10,57	0,723	0,560	14,12
89	11	10,49	0,716	0,554	14,09
88	12	10,41	0,709	0,549	14,05
87	13	10,33	0,702	0,544	14,02
86	14	10,25	0,695	0,538	13,98
85	15	10,18	0,688	0,533	13,94

Wie zu erkennen, kann bei der vorliegenden Erdgasbeschaffenheit bis zu 11 Vol.-% Wasserstoff eingespeist werden, ohne gegen Richtlinie des DVGW-Regelwerkes zu verstoßen.

3.2.2 Messergebnisse

Die Emissionsmessung wurde für Wasserstoffanteile zwischen 0 – 10 Vol.-% in definierten Schritten durchgeführt und die Ergebnisse auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 5 Vol.-% gemäß folgender Berechnungsvorschrift umgerechnet.

$$E_B = (21 - O_B) / (21 - O_M) \cdot E_M \qquad (11)$$

E_B … Massenkonzentration, bezogen auf den Bezugssauerstoffgehalt

E_M … gemessene Massenkonzentration

O_B … Bezugssauerstoffgehalt

O_M … gemessener Sauerstoff

Die Ergebnisse der Emissionsmessung vor und nach dem 3-Wege-Katalysator sind in den Tabellen 4 – 8 für unterschiedliche Wasserstoffanteile (0 Vol.-%, 6 Vol.-%, 9 Vol.-%, 10 Vol.-%) im Vergleich zum Emissionsgrenzwert gemäß der 44. BImSchV dargestellt.

Tabelle 5: Emissionswerte bei einen Wasserstoffanteil von 0,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	**Jenbacher Energie, A 6200 212 GS-N (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)**					
H_2-Anteil	0,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
vor 3-Wege-Katalysator						

Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	1.829	8.785	5.106	250
Kohlendioxid	CO_2	Vol.-%	17	19	18	-
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	3.265	4.730	3.866	100
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	1	58	27	100
Ammoniak	NH_3	mg/m³	2	12	4	30
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	43	70	51	20*/30**
Methan	CH_4	mg/m³	877	963	934	-
nach 3-Wege-Katalysator						
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	21	758	196	250
Kohlendioxid	CO_2	Vol.-%	18	19	19	-
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	7	2.479	469	100
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	0	35	11	100
Ammoniak	NH_3	mg/m³	23	364	106	30
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	0	1	0	20*/30**
Methan	CH_4	mg/m³	205	639	411	-

*Grenzwert für Formaldehyd bei Neuanlagen
**Grenzwert für Formaldehyd bei bestehenden Zündstrahl- und Magermotoren

Tabelle 6: Emissionswerte bei einen Wasserstoffanteil von 6,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	**Jenbacher Energie, A 6200 212 GS-N (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)**					
H_2-Anteil	6,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
vor 3-Wege-Katalysator						
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	3.823	8.692	6.666	250
Kohlendioxid	CO_2	Vol.-%	17	18	17	-
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	3.192	4.159	3.498	100
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	0	46	18	100
Ammoniak	NH_3	mg/m³	0	6	3	30
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	28	55	41	20*/30**
Methan	CH_4	mg/m³	888	1.008	953	-
nach 3-Wege-Katalysator						
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	8	372	116	250
Kohlendioxid	CO_2	Vol.-%	17	18	17	-
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	8	1.324	172	100
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	0	32	14	100

Ammoniak	NH_3	mg/m³	18	117	43	30
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	0	0	0	20*/30**
Methan	CH_4	mg/m³	324	735	563	-

*Grenzwert für Formaldehyd bei Neuanlagen
**Grenzwert für Formaldehyd bei bestehenden Zündstrahl- und Magermotoren

Tabelle 7: Emissionswerte bei einen Wasserstoffanteil von 9,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	**Jenbacher Energie, A 6200 212 GS-N (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)**					
H_2-Anteil	9,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
vor 3-Wege-Katalysator						
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	2.852	8.251	5.794	250
Kohlendioxid	CO_2	Vol.-%	17	18	17	-
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	3.426	4.751	3.839	100
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	0	49	24	100
Ammoniak	NH_3	mg/m³	2	5	3	30
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	41	61	49	20*/30**
Methan	CH_4	mg/m³	858	939	896	-
nach 3-Wege-Katalysator						
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	17	75	35	250
Kohlendioxid	CO_2	Vol.-%	18	18	18	-
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	9	20	13	100
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	3	38	22	100
Ammoniak	NH_3	mg/m³	18	58	32	30
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	0	0	0	20*/30**
Methan	CH_4	mg/m³	575	839	721	-

*Grenzwert für Formaldehyd bei Neuanlagen
**Grenzwert für Formaldehyd bei bestehenden Zündstrahl- und Magermotoren

Tabelle 8: Emissionswerte bei einen Wasserstoffanteil von 10,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	**Jenbacher Energie, A 6200 212 GS-N (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)**					
H_2-Anteil	10,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
vor 3-Wege-Katalysator						
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	5.176	8.792	6.797	250
Kohlendioxid	CO_2	Vol.-%	17	18	17	-

Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	3.288	4.022	3.632	100
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	2	44	25	100
Ammoniak	NH_3	mg/m³	1	6	2	30
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	37	61	46	20*/30**
Methan	CH_4	mg/m³	801	858	841	-
nach 3-Wege-Katalysator						
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	6	548	52	250
Kohlendioxid	CO_2	Vol.-%	18	19	19	-
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	12	2.398	212	100
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	0	26	6	100
Ammoniak	NH_3	mg/m³	16	89	29	30
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	0	0	0	20*/30**
Methan	CH_4	mg/m³	185	603	384	-

*Grenzwert für Formaldehyd bei Neuanlagen
**Grenzwert für Formaldehyd bei bestehenden Zündstrahl- und Magermotoren

Wie in den Tabellen 4 – 8 zu erkennen, schwanken die Messwerte für Kohlenmonoxid, -dioxid, Stickoxide, Ammoniak, Formaldehyd und Methan deutlich, weshalb über einen Zeitraum von ca. 10 min ein Mittelwert gebildet wurde. Die Schwankungsbreite der Emissionswerte ist auf einen unstetigen Regler des Brennstoff-Luft-Verhältnisses zurückzuführen, was bereits während der Messung aufgefallen war. Diese Unstetigkeit konnte jedoch über den gesamten Messzeitraum nicht abgestellt werden. Des Weiteren ist zu erkennen, dass keine Messwerte für einen H_2-Anteil im Erdgas von 3 Vol.-% vorliegen, da die Emissionsmessung aufgrund ungenauer Dosierung des Wasserstoffs abgebrochen werden musste. Hierbei konnte der vorhandene Massendurchflussregler den geringen Durchfluss nicht gleichmäßig dosieren.

3.2.3 Bewertung der Ergebnisse

Auf Grundlage der 44. BImSchV wurden die Emissionswerte bewertet. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass mit 3-Wege-Katalysator die Grenzwerte für Kohlenstoffmonoxid, -dioxid, Stickoxide, Ammoniak, Formaldehyd und Methan eingehalten werden können, es jedoch ohne 3-Wege-Katalysator und nur mit Wasserstoffeinspeisung nicht möglich ist, diese zu erreichen. Die Messwerte liegen bei allen Emissionen außer Ammoniak unterhalb des Grenzwertes gemäß der 44. BImSchV über mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen.

CO-Emissionen

In Abbildung 6 und Abbildung 7 sind die Messwerte für Kohlenstoffmonoxid vor und nach dem 3-Wege-Katalysator in Abhängigkeit vom H_2-Anteil im Erdgas dargestellt.

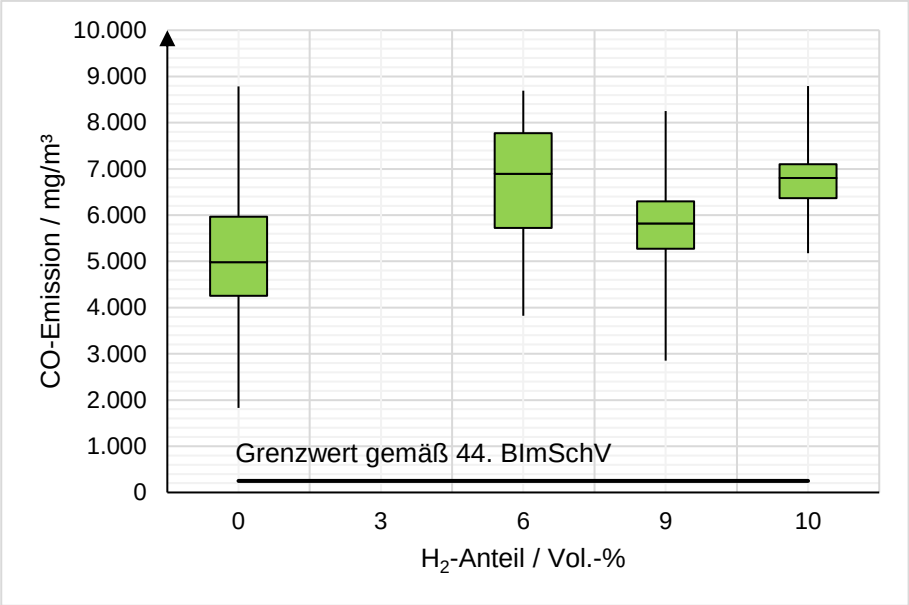

Abbildung 6: CO-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile vor dem 3-Wege-Katalysator

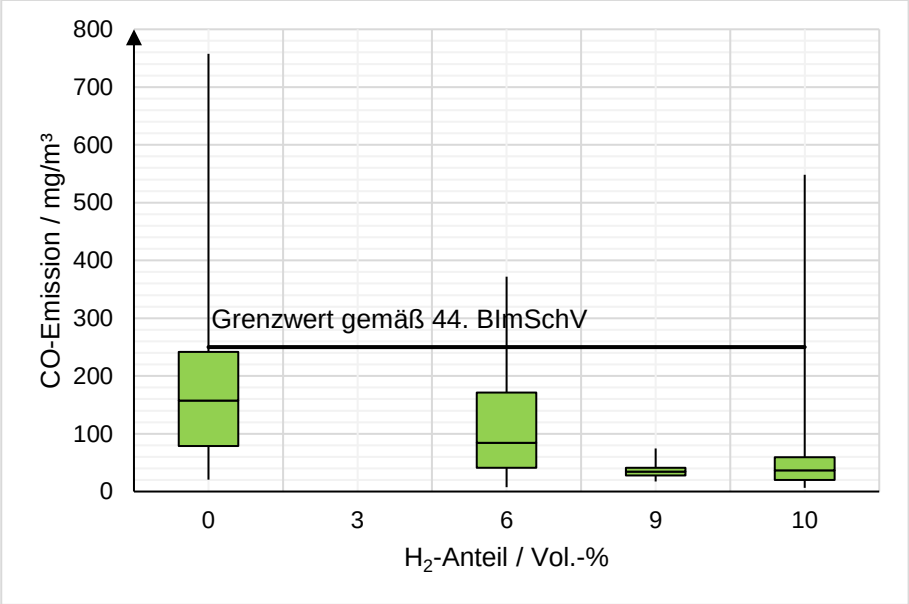

Abbildung 7: CO-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile nach dem 3-Wege-Katalysator

Wie zu erkennen, liegen die Emissionswerte für Kohlenmonoxid vor dem 3-Wege-Katalysator deutlich oberhalb und nach dem 3-Wege-Katalysator unterhalb des zulässigen Grenzwertes von 250 mg/m³ (Bezugssauerstoffgehalt: 5 Vol.-%). In Abbildung 6 ist zu erkennen, dass entgegen der theoretischen Betrachtungen die Emissionen für Kohlenstoffmonoxid mit steigendem H_2-Anteil im Erdgas vor dem 3-Wege-Katalysator steigen. Im Gegensatz dazu konnte jedoch ein positiver Einfluss der Wasserstoffbeimischung zum Erdgas nach dem 3-Wege-Katalysator nachgewiesen werden. Abbildung 7 zeigt eine deutliche Reduktion der CO-Emissionen mit steigendem H_2-Anteil im Erdgas. Dieses Phänomen kann auf eine sogenannte konkurrierende Verbrennung zurückgeführt werden. Dabei reagiert der reaktivere Wasserstoff (gegenüber CO) mit Sauerstoff, sodass Kohlenstoffmonoxid bis zum Ende der Reaktion durchoxidiert wird. Erst am Katalysator wird das durchoxidierte Kohlenstoffmonoxid umgesetzt. Deshalb nimmt dieser vor dem 3-Wege-Katalysator zu und nach dem 3-Wege-

Katalysator wieder ab.

NO_x-Emissionen

In Abbildung 8 und Abbildung 9 sind die Messwerte für Stickoxide vor und nach dem 3-Wege-Katalysator für verschiedene H_2-Anteile im Erdgas dargestellt.

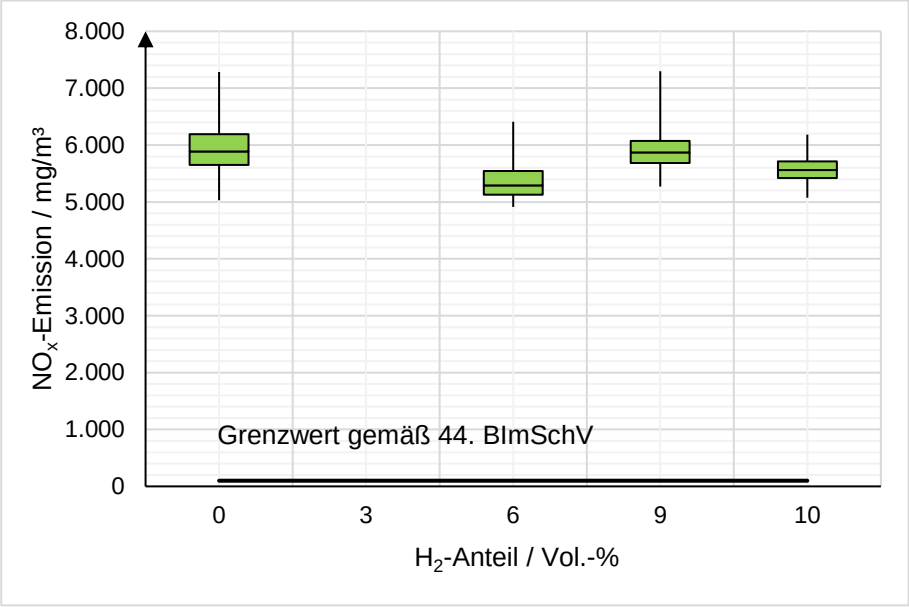

Abbildung 8: NO_x-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile vor dem 3-Wege-Katalysator

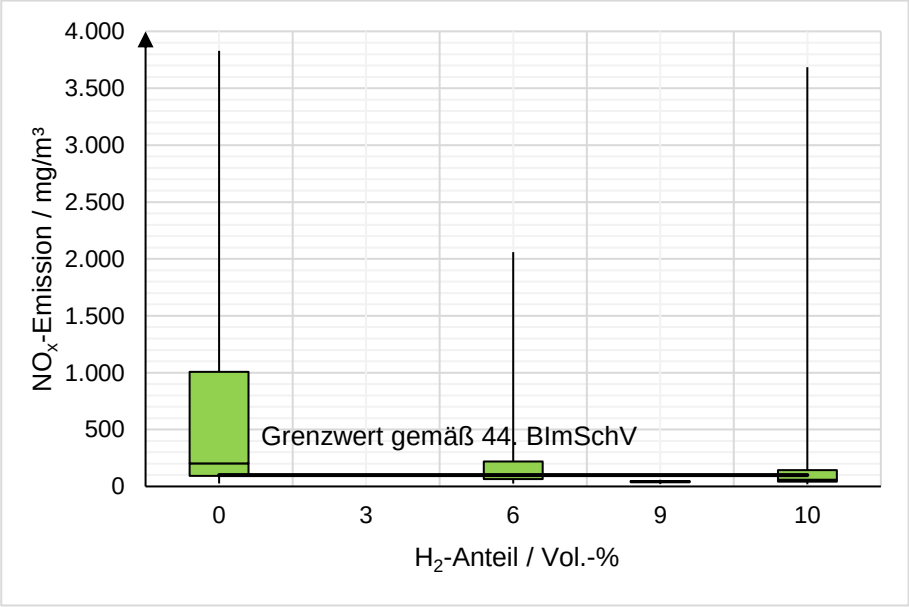

Abbildung 9: NO_x-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile nach dem 3-Wege-Katalysator

Wie zu erkennen, liegen die Messwerte sowohl vor als auch nach dem 3-Wege-Katalysator oberhalb des zulässigen Grenzwertes von 100 mg/m³ (Bezugssauerstoffgehalt: 5 Vol.-%).

CH_2O-Emissionen

In Abbildung 10 sind die Messwerte für Formaldehyd vor und nach dem 3-Wege-Katalysator für verschiedene H_2-Anteile im Erdgas dargestellt.

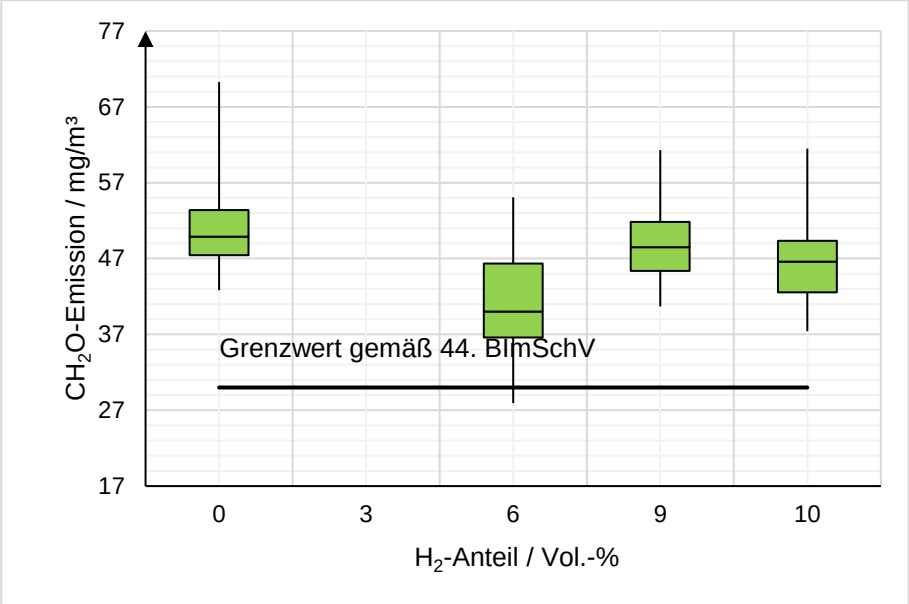

Abbildung 10: CH_2O-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile vor dem 3-Wege-Katalysator

Wie in den Abbildungen zu erkennen vermindert der 3-Wege-Katalysator die Formaldehydemissionen ausreichend. Die Messwerte liegen deutlich unterhalb des Grenzwertes von 30 mg/m³ (Bezugssauerstoffgehalt: 5 Vol.-%). Dieses Verhalten entspricht ebenfalls nicht den theoretischen Vorbetrachtungen und kann aufgrund der ungenauen Regelung des Brennstoff-zu-Luft-Verhältnisses beeinträchtigt worden sein. Nach dem 3-Wege-Katalysator befindet sich nur noch geringfügig Formaldehyd im Abgas, dies kann jedoch mit steigendem H_2-Anteil nahezu auf einen Wert von null minimiert werden.

NH_3-Emissionen

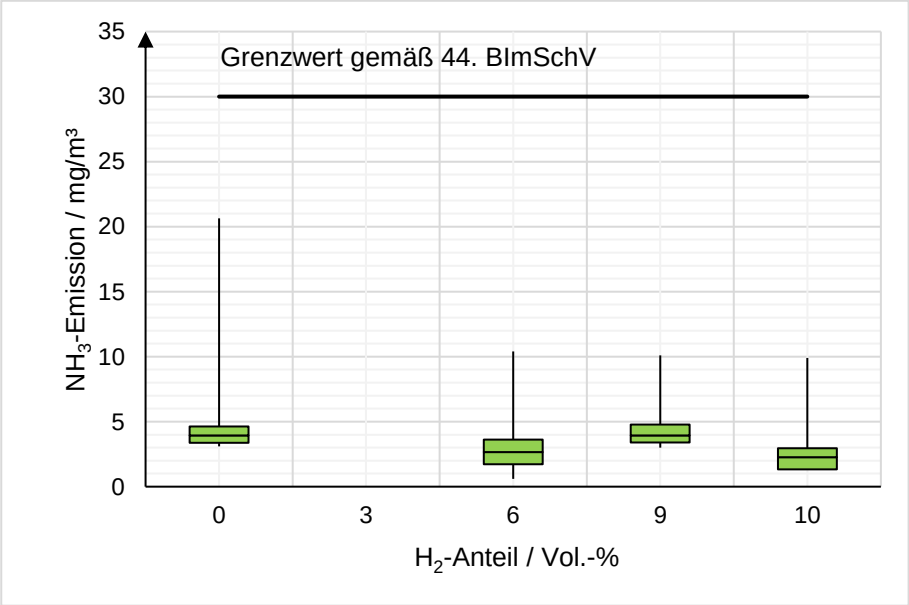

Abbildung 11: NH_3-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile vor dem 3-Wege-Katalysator

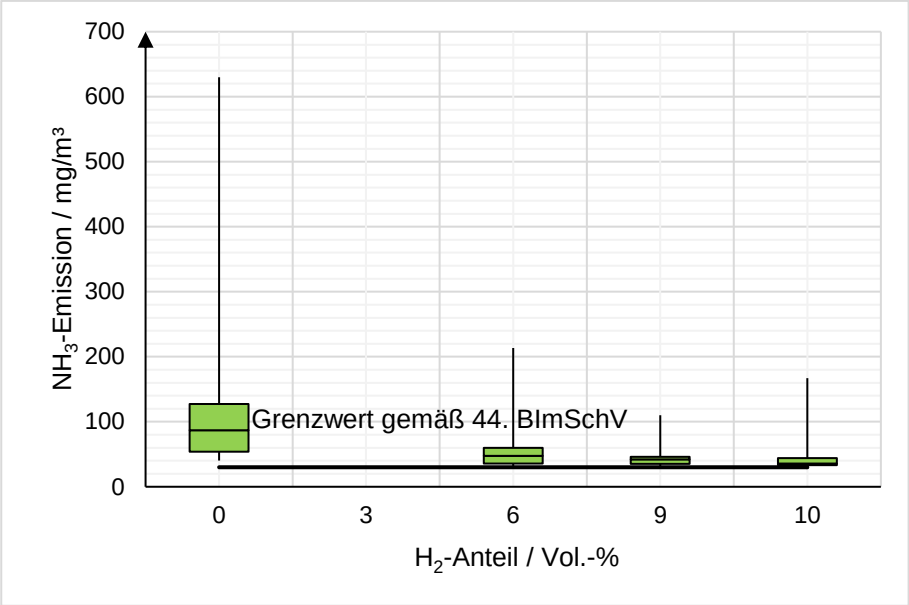

Abbildung 12: NH_3-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile nach dem 3-Wege-Katalysator

In Abbildung 11 und Abbildung 12 sind die Messwerte für Ammoniak vor und nach dem 3-Wege-Katalysator für verschiedene H_2-Anteile im Erdgas dargestellt. Wie zu erkennen kann der Grenzwert von 30 mg/m³ (Bezugssauerstoffgehalt: 5 Vol.-%) vor dem Katalysator, jedoch nicht nach dem 3-Wege-Katalysator eingehalten werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der 3-Wege-Katalysator Ammoniak produziert. Dies wird bei der Messung ohne Wasserstoff im Erdgas (0 Vol.-% H_2) deutlich. Die Messung vor dem 3-Wege-Katalysator ergab ca. 4 mg/m³ und nach dem 3-Wege-Katalysator ca. 100 mg/m³ Ammoniak. In Abbildung 12 ist zu erkennen, dass die Wasserstoffeinspeisung deutlich die Ammoniakkonzentration nach dem Katalysator senkt.

CH_4-Emissionen

In Abbildung 13 und Abbildung 14 sind die Messwerte für Methan vor und nach dem 3-Wege-Katalysator für verschiedene H_2-Anteile im Erdgas dargestellt. Gemäß der 44. BImSchV existiert für diesen Anlagentyp kein Emissionsgrenzwert, dennoch wurde dieser gemessen um den positiven Einfluss der theoretischen Vorbetrachtungen zu validieren. Es ist zu erkennen, dass vor dem 3-Wege-Katalysator die Methanemissionen mit steigendem H_2-Anteil im Erdgas sinken, jedoch nach dem 3-Wege-Katalysator bei 6 und 9 Vol.-% steigen.

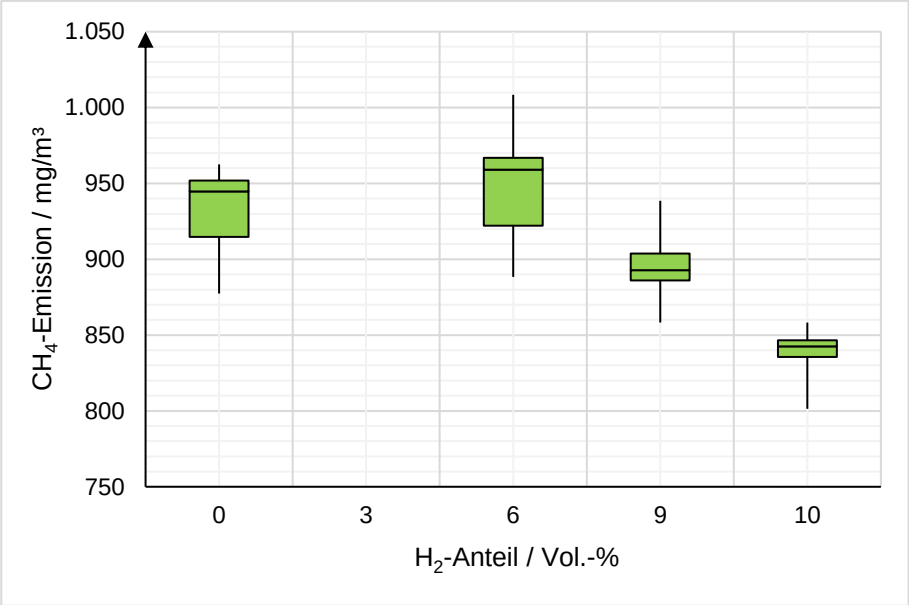

Abbildung 13: CH_4-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteil vor dem 3-Wege-Katalysator

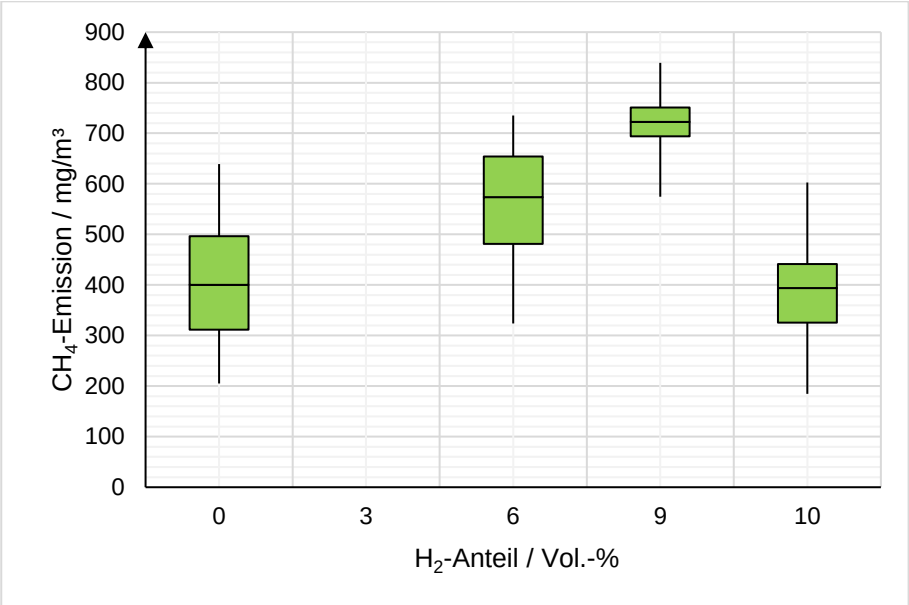

Abbildung 14: CH_4-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteil nach dem 3-Wege-Katalysator

Allgemein sind die Ergebnisse der Emissionsmessung mit starken Schwankung verbunden, was auf den unstetigen Regler des Brennstoff-zu-Luft-Verhältnisses zurückzuführen ist. Trotz dieser Ungenauigkeit konnten bereits positive Effekte wie bspw. bei Ammoniak nachgewiesen werden.

3.3 Emissionsmessung BHKW 2

3.3.1 Versuchsaufbau und –durchführung

Um die bei der Ergebnisse der Messung des BHKWs 1 zu validieren wurde eine weitere Emissionsmessungen an einem kleineren Erdgas-BHKW durchgeführt. Dabei wurde ein Mini-BHKW der Firma Energie vom Typ

Smartblock mit einer elektrischen Leistung von 22 kW für verschiedene Wasserstoffvolumenanteile (0 – 40 Vol.-%) untersucht. Die Emissionsmessung wurde wie auch bei dem ersten BHKW mit dem FTIR-Gasanalysator sowie dem Abgasmessgerät ecom® J2KNpro vor dem emissionsmindernden 3-Wege-Katalysator durchgeführt. In Abbildung 15 ist der Versuchsaufbau im Labor der DBI-GTI dargestellt.

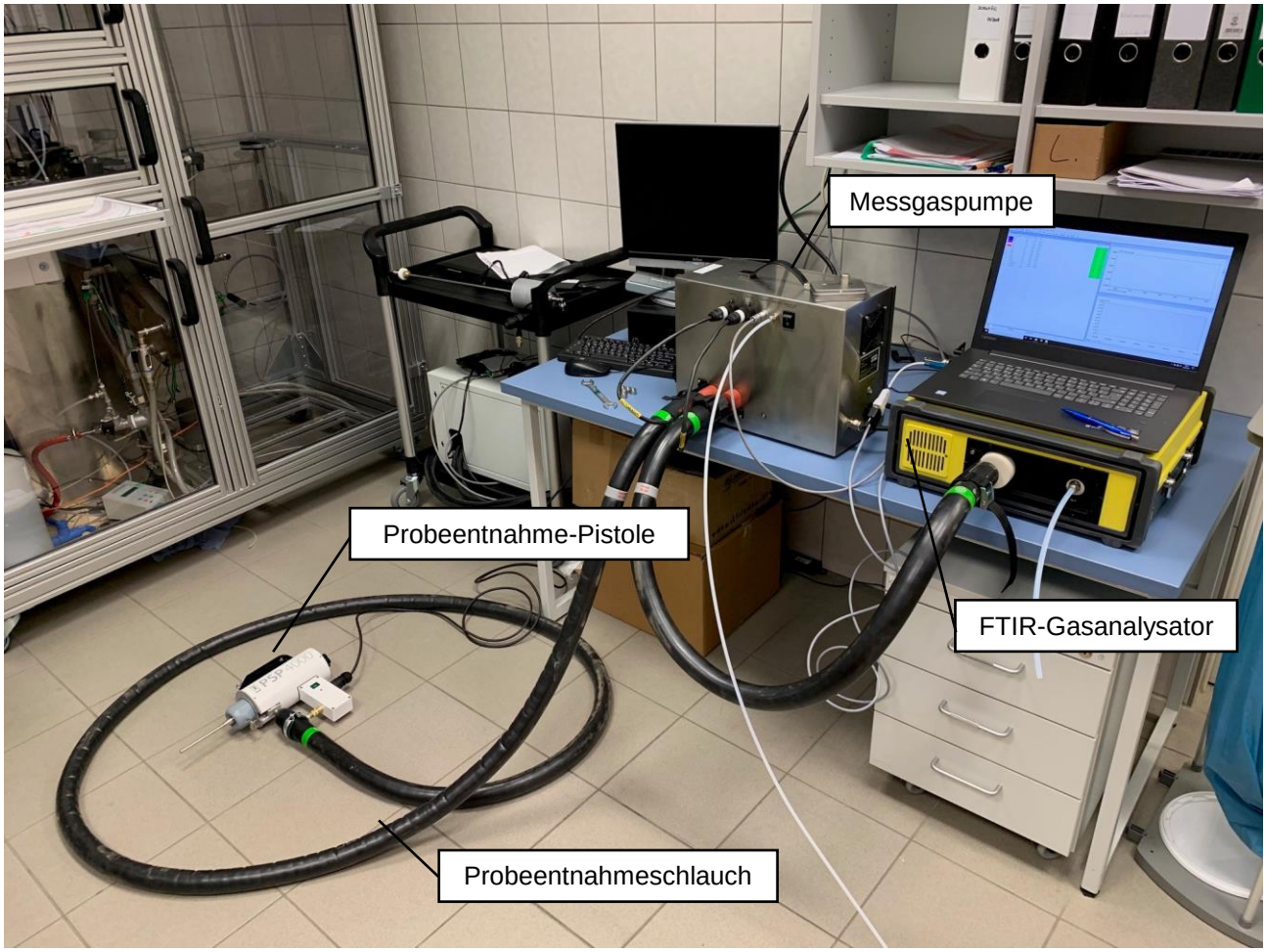

Abbildung 15: Messaufbau am motorischen BHKW am DBI-GTI

Wie auch bei dem ersten BHKW wurden die Rahmenbedingungen an die Gasbeschaffenheit gemäß DVGW-Arbeitsblattes G260 für das Erdgas-Wasserstoff-Gemisch überprüft. Die Ergebnisse dieser Überprüfung sind in Abbildung 19 für den Brennwert, die Dichte, die relative Dichte und den Wobbe-Index dargestellt. Grundlage für die Berechnung stellte die Gasbeschaffenheit gemäß Anlage 2 dar.

Tabelle 9: Überprüfung der Einhaltung der Anforderungen des DVGW-Arbeitsblattes G260 (Standort: Freiberg)

Gaszusammensetzung		Brennwert	Dichte	rel. Dichte	Wobbe-Index
Erdgas	Wasserstoff				
Vol.-%	Vol.-%	kWh/m³	kg/m³	-	kWh/m³
100	0	11,20	0,740	0,573	14,80
99	1	11,12	0,733	0,568	14,76
98	2	11,05	0,727	0,563	14,73
97	3	10,97	0,720	0,558	14,69

96	4	10,89	0,714	0,553	14,65
95	5	10,82	0,707	0,548	14,62
94	6	10,74	0,701	0,543	14,58
93	7	10,66	0,694	0,538	14,54
92	8	10,59	0,688	0,533	14,51
91	9	10,51	0,681	0,527	14,47
90	10	10,43	0,675	0,522	14,44

Im Gegensatz zur Gasbeschaffenheit beim KMU, kann unter Verwendung des Erdgases H aus Russland theoretisch nur ein Wasserstoffanteil von 4 Vol.-% dem Erdgas beigemischt werden ohne dabei gegen das Regelwerk zu verstoßen. Um jedoch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten sowie eine Vergleichbarkeit bezüglich des Emissionsverhaltens herstellen zu können, wurde Wasserstoff bis zu einem Anteil von 40 Vol.-% zugegeben.

3.3.2 Messergebnisse

Die Emissionsmessung wurde für Wasserstoffanteile zwischen 0 – 40 Vol.-% in definierten Schritten durchgeführt und die Ergebnisse auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 5 Vol.-% gemäß der Berechnungsvorschrift aus Kapitel 3.2.2 umgerechnet. In den nachfolgenden Tabellen 10 – 13 sind die Ergebnisse der Emissionsmessung am motorischen Mini-BHKW vergleichend mit den Grenzwerten der TA Luft 2002 § 5.4.1.4 (Verbrennungsmotoranlagen) dargestellt.

Tabelle 10: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 0,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	Energie, Smartblock 22 kW (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)					
H_2-Anteil	0,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	3.157	3.895	3.600	300
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	3.500	3.704	3.597	250
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	14	32	20	250
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	20	22	21	60
Methan	CH_4	mg/m³	804	833	818	-

Tabelle 11: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 10,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	Energie, Smartblock 22 kW (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)					
H_2-Anteil	10,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	3.213	3.602	3.416	300
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	3.926	4.075	3.982	250

Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	25	38	30	250
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	21	22	21	60
Methan	CH_4	mg/m³	741	759	750	-

Tabelle 12: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 20,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	**Energie, Smartblock 22 kW (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)**					
H_2-Anteil	20,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	3.129	3.672	3.458	300
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	4.268	4.373	4.317	250
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	0	18	10	250
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	21	22	21	60
Methan	CH_4	mg/m³	684	701	693	-

Tabelle 13: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 30,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	**Energie, Smartblock 22 kW (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)**					
H_2-Anteil	30,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	3.200	3.710	3.410	300
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	4.621	4.783	4.701	250
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	20	25	23	250
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	20	20	20	60
Methan	CH_4	mg/m³	611	626	619	-

Tabelle 14: Emissionswerte in Volllast von Mini-BHKW bei einen Wasserstoffanteil von 40,0 Vol.-% im Erdgas

Emissionsquelle	**Energie, Smartblock 22 kW (Bezugssauerstoffgehalt: 5,0 Vol.-%)**					
H_2-Anteil	40,0 Vol.-%					
Konzentration	Symbol	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Grenzwert
Kohlenmonoxid	CO	mg/m³	2.972	4.543	3.310	300
Stickstoffmonoxid	NO	mg/m³	4.648	5.050	4.931	250
Stickstoffdioxid	NO_2	mg/m³	0	2	0	250
Formaldehyd	CH_2O	mg/m³	18	19	18	60
Methan	CH_4	mg/m³	527	546	534	-

Wie in Tabellen 11 – 15 zu erkennen, schwanken die Messwerte für Kohlenmonoxid, Stickoxide, Formaldehyd und Methan deutlich weniger als bei dem ersten BHKW. Dennoch wurden Mittelwerte für die einzelnen Emissionen über einen Zeitraum von ca. 15 min gebildet. Da das Mini-BHKW emissionsrechtlich nicht unter die 44. BImSchV fällt, wurden keine Grenzwerte angegeben.

3.3.3 Bewertung der Ergebnisse

In den Abbildungen 17 – 20 sind die Messwerte für Kohlenstoffmonoxid, Stickoxide, Formaldehyd und Methan des Mini-BHKW vor dem 3-Wege-Katalysator für verschiedene H_2-Anteile im Erdgas dargestellt.

Im Vergleich zum ersten untersuchten BHKW sinken die Kohlenmonoxidemissionen mit steigendem H_2-Anteil im Erdgas. Aufgrund des nicht optimal abgestimmten Motors auf den Brennstoff Wasserstoff, liegt bei einem H_2-Anteil von 40 Vol.-% die größte Schwankungsbreite der CO-Emissionen vor.

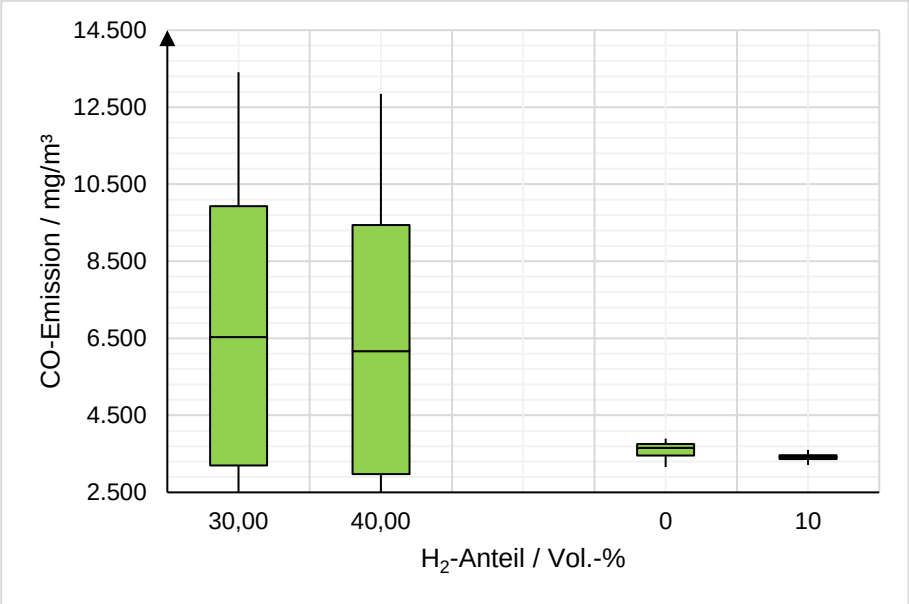

Abbildung 16: CO-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile in Volllast

Die Stickoxidemissionen steigen entsprechend der Erwartungen mit zunehmenden H_2-Anteil im Erdgas kontinuierlich an, was auf eine höhere thermische NO_x-Bildungsrate mit zunehmender Verbrennungstemperatur zurückzuführen ist. Bei einem H_2-Anteil von 40 Vol.-% ist ebenfalls die größte Schwankungsbreite der Stickoxidemissionen zu erkennen.

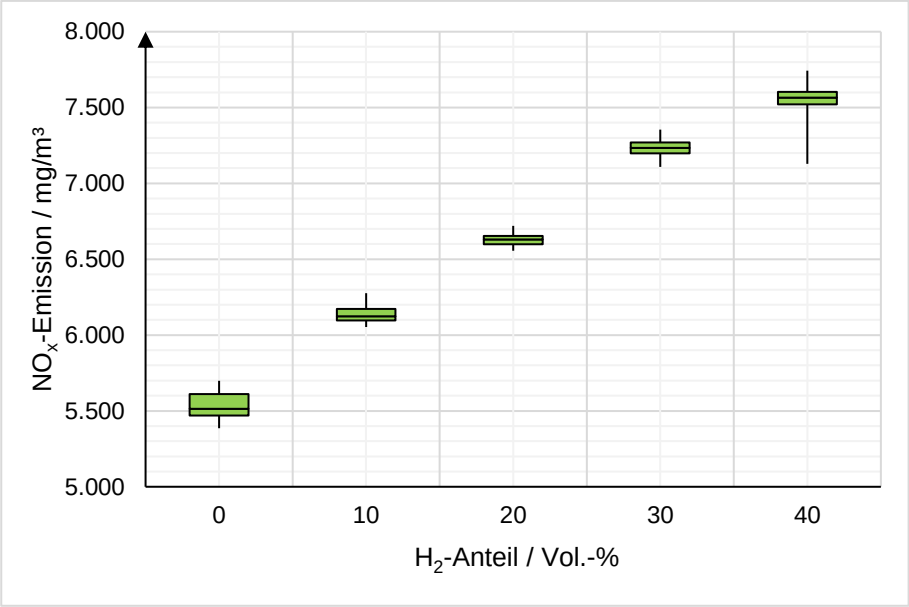

Abbildung 17: NO_x-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile in Volllast

Wie in Abbildung 17 zu erkennen, steigen die Formaldehydemissionen bis zu einem H_2-Anteil im Erdgas von 10 Vol.-% leicht an und fallen ab einem H_2-Anteil im Erdgas von 20 Vol.-% deutlich ab, sodass die Formaldehydemissionen bei einem H_2-Anteil im von 40 Vol.-% gegenüber reinem Erdgas um bis zu 13,5 % gesenkt werden können.

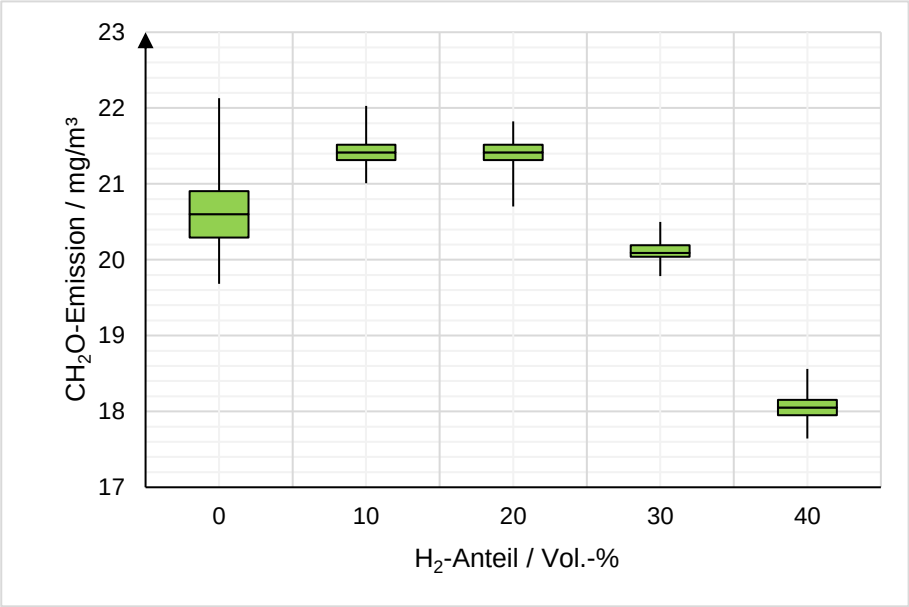

Abbildung 18: CH_2O-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile in Volllast

Wie erwartet und in Abbildung 19 zu erkennen, sinken die Methanemissionen mit steigendem H_2-Anteil im Erdgas, was auf einen verbesserten Ausbrand und einen geringeren Löschabstand hinweist, wie in Kapitel 2.3 dargestellt. Die Methanemissionen können bei einem H_2-Anteil von 40 Vol.-% gegenüber reinem Erdgas um bis zu 34,2 % gesenkt werden.

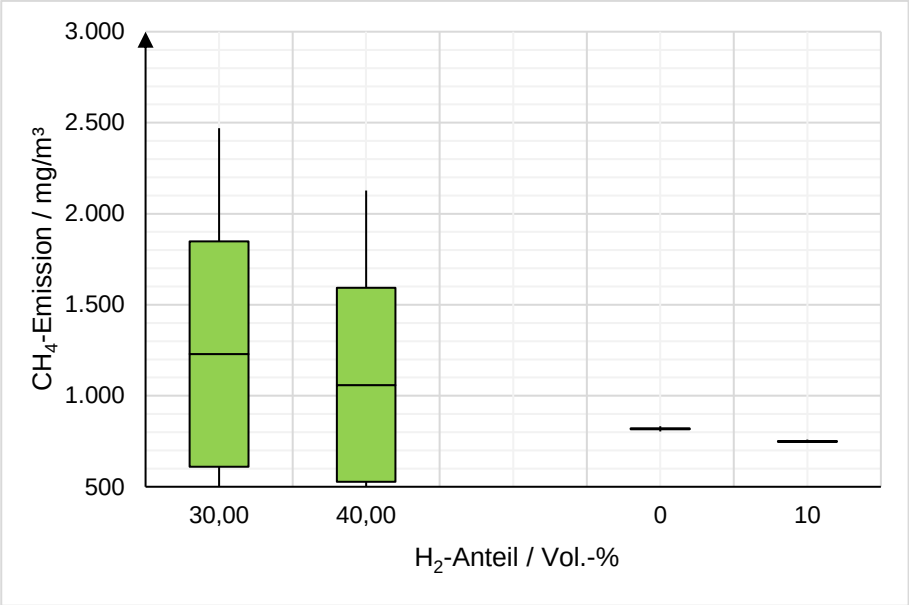

Abbildung 19: CH_4-Emissionen für verschiedene Wasserstoffanteile in Volllast

Im Allgemeinen spiegeln die Messungen des Mini-BHKWs die theoretischen Erwartungen wider.

4 Wirtschaftlichkeitsanalyse zur H_2-Beimischung

In dem vorliegenden Praxistest konnte gezeigt werden, dass Wasserstoff die Verbrennungseigenschaften von Erdgas beeinflusst und teilweise einen positiven Einfluss auf die entstehenden Emissionen motorischer BHKWs besitzt. Es konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, dass die H_2-Beimischung zum Erdgas den 3-Wege-Katalysator stöchiometrischer Motoren ersetzen kann, vielmehr ist dieser aufgrund der in Abhängigkeit vom H_2-Anteil im Erdgas steigenden Stickoxidemissionen unabdingbar. Da ein Verzicht auf den Katalysator nicht möglich ist, entstehen keine signifikanten wirtschaftlichen Vorteile. Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse zur H_2-Beimischung zum Erdgas ist daher für Lambda = 1 geführte Motoren nicht zielführend. Sollten sich die Grenzwerte weiter verschärfen, so kann die H_2-Beimischung zum Erdgas das vorhandene Abgasreinigungssystem teilweise unterstützen und entlasten.

Allerdings konnte bei Magermotoren (Lambda > 1) in der Literatur [5] ein deutlich positiver Effekt der H_2-Beimischung zum Brenngas nachgewiesen werden. Da die Stickoxidminderung bei diesen Motoren unabhängig von der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und unverbrannter Kohlenwasserstoffe erfolgt, ist die Vermeidung des Oxidationskatalysators prinzipiell möglich. Um das wirtschaftliche Potential der H_2-Beimischung bewerten zu können, wurde ausgehend von den jährlichen Kosten für die Wartung der Abgasreinigung eines Referenz-BHKWs die Wasserstoffmenge ermittelt, die ohne Zusatzkosten beschafft werden kann. In Abhängigkeit des Wasserstoffbezugspreises kann so die unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten maximal mögliche Wasserstoffbeimischung ermittelt und vor dem Hintergrund der Literaturdaten bewertet werden.

Unter der Annahme einer Feuerungswärmeleistung von 11 MW, der Gasbeschaffenheit von „Russland“-Gas nach DVGW-G260 (siehe Anhang 2) und der anfallenden Kosten für die Abgasreinigung (Katalysatorwechsel) in Abhängigkeit von den zu erwartenden Betriebsstunden i.H.v. 45.000,00 EUR wurde der maximal mögliche

H_2-Anteil im Brenngas nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$X_{H_2} = \frac{\dot{V}_{Wasserstoff}}{\dot{V}_{Wasserstoff} + \dot{V}_{Erdgas}} \tag{12}$$

mit

$$\dot{V}_{Wasserstoff} = \frac{K_{Katalysator}}{K_{Wasserstoff}} \tag{13}$$

$$\dot{V}_{Erdgas} = \dot{V}_{Brenngas} - \dot{V}_{Wasserstoff} \cdot H_u = P \cdot T - \dot{V}_{Wasserstoff} \cdot H_u \tag{14}$$

Wie zu erwarten, sinkt die zur Verfügung stehende Wasserstoffmenge und somit der Wasserstoffanteil im Brenngas mit steigendem H_2-Preis (Abbildung 20). Es wird ersichtlich, dass selbst bei dem niedrigsten H_2-Preis der erreichbare Wasserstoffanteil gering ausfällt (< 2,0 %), sodass die positiven Auswirkungen der H_2-Beimischung zum Erdgas auf die Emissionen nicht zur Vermeidung des Oxidationskatalysators ausreichen.

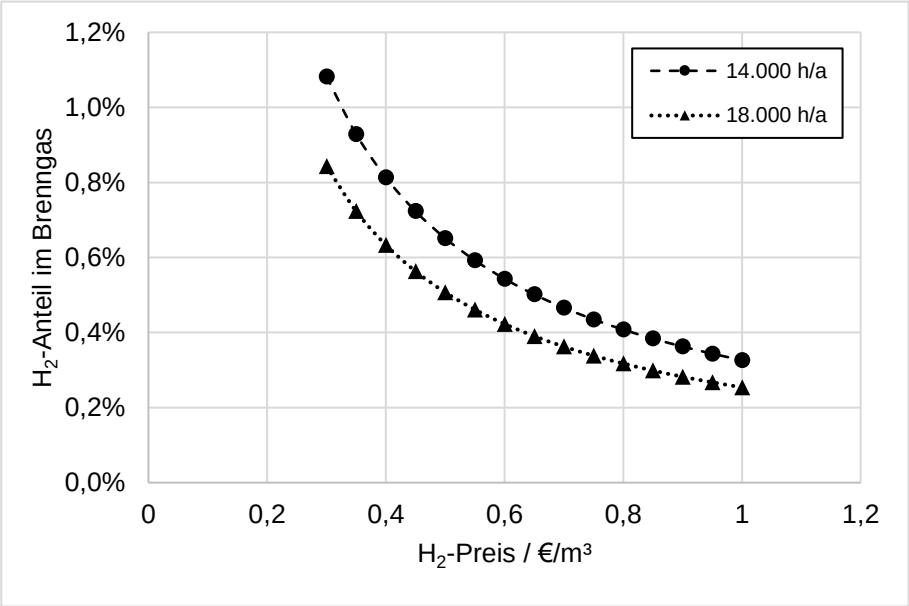

Abbildung 20: H_2-Anteil im Brenngas in Abhängigkeit vom H_2-Preis

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die H_2-Beimischung zum Erdgas im Vergleich zu konventionellen Abgasreinigungsmethoden wie z.B. Oxidationskatalysatoren derzeit nicht wirtschaftlich ist. Weitere Vorteile sind jedoch durch die Reduzierung der CO_2-Emissionen und gemäß der Literatur [5] Wirkungsgradsteigerungen zu erwarten, sodass perspektivisch ein wirtschaftlicher Anwendungsfall möglich ist. Großes Potential besteht hier auch durch die Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz im Rahmen von Power-to-Gas-Anwendungen, sodass physisch an motorischen BHKW ein H_2-reiches Gas bereits zur Verfügung steht und kein zusätzlicher Wasserstoff vor dem BHKW zugemischt werden muss. Eine weitere Umsetzungsmöglichkeit besteht in der Anwendung der sogenannten TCR-Technologie (TCR = Thermochemische Rekuperation). Hierbei wird mittels Abgasenthalpie ein Teil des Erdgases reformiert, d.h. zu einer Mischung aus Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan umgesetzt. Dabei wird die thermische Energie des Abgases in chemische Energie des Brennstoffs umgewandelt, was sich positiv auf den elektrischen Wirkungsgrad auswirkt. Daneben steht der so erzeugte Wasserstoffanteil für die Senkung der Abgasemissionen praktisch kostenfrei (hauptsächlich Investitionskosten für den Reformer, keine Betriebskosten) zur Verfügung. Diese Technologie befindet sich

noch in der Entwicklung und wird national und international intensiv erforscht.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung zum Einfluss der Wasserstoffbeimischung auf die Emissionen von erdgasbetriebenen Verbrennungsmotoren entstand im Rahmen der neu implementierten 44. BImSchV über mittelgroße Feuerungs-, Gasturbienen- und Verbrennungsmotoranlagen und sollte Aufschluss darüber geben, inwiefern sich Wasserstoff positiv auf die Emissionen auswirkt und somit eine potentielle Primärmaßnahme zur Emissionsminderung darstellt. Dazu hat die DBI-GTI in Zusammenarbeit mit einem KMU Messungen an einem Erdgas-BHKW für verschiedene Wasserstoffvolumenanteile (0 – 10 Vol.-%) durchgeführt. Im Ergebnis konnte nachgewiesen werden, dass Wasserstoff die Verbrennungseigenschaften von Erdgas und die damit verbundenen Emissionen positiv beeinflusst. Eine übergeordnete Bedeutung nimmt jedoch die korrekte Einstellung des Luftgemisches ein, da dieser großen Einfluss auf die entstehenden CO- und NO_x-Emissionen insbesondere bei Lambda = 1 Motoren besitzt. Die DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH empfiehlt deshalb, die Abgasemissionen regelmäßig zu prüfen und auf eine exakte Einhaltung der korrekten Gemischregelung zu achten. Die Emissionsmessung am ersten BHKW wurde durch eine unstetige Gemischregelung des Brennstoff-zu-Luft-Verhältnisses stark beeinflusst, weshalb eine weitere Messung an einem Mini-BHKW am DBI durchgeführt wurde. Diese Ergebnisse entsprechen den theoretischen Betrachtungen und können einen eindeutigen positiven Effekt von Wasserstoff auf die Emissionen, insbesondere Formaldehyd, nachweisen. Es konnte jedoch nicht gezeigt werden, dass die Wasserstoffbeimischung die katalytische Nachbehandlung des Abgases bei Lambda = 1 geführten BHKWs ersetzt, weshalb die ursprünglich geplante Wirtschaftlichkeitsanalyse nicht durchgeführt werden konnte. Hierbei muss eine Wasserstoffbeimischung als zusätzlich finanzieller Aufwand für den Betreiber betrachtet werden, sofern dieser nicht aus einem TCR- oder PtG-Prozess stammt. Sollten sich die Emissionsgrenzwerte jedoch weiter verschärfen, können mit der Kombination aus z.B. 3-Wege-Katalysator und H_2-Beimischung geringere Emissionen erreicht werden. Weitere Vorteile der H_2-Beimischung können, wie in der Literatur [5] dargestellt, insbesondere bei Magermotoren durch Wirkungsgradsteigerungen erzielt werden.

Literaturverzeichnis

[1] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, *Verordnung über mittelgroße Feuerungs-Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen - 44. BImSchV* 2019.

[2] M. BAUER, *Formaldehyd – Wirkmechanismen*, https://www.lvk.mw.tum.de/en/research/abgeschlos-seneprojekte/formaldehyd-wirkmechanismen/.

[3] H. Baas, *Abgasemissionen von Gasmotoren: Planertage* 2017.

[4] BUNDESUMWELTMINISTERIUM (BMUB), *Anwendung der Wasserstoff-Technologie - Eine Bestandsaufnahme.: SFK-GS-37* 2002.

[5] H. Eichert, R. Jarnovics, *Wasserstoff als Zusatz für biogas-betriebene Blockheizkraftwerke*, Zwickau 2013.

Anhang

Anhang 1: Gasbeschaffenheit des Erdgases beim KMU 35

Anhang 2: Gasbeschaffenheit des Erdgases in Freiberg 36

Anhang 1: Gasbeschaffenheit des Erdgases beim KMU

Ferngas

Informationen über Gasbeschaffenheiten

Die Zusammensetzung des Naturproduktes 'Erdgas' unterliegt naturgemäß Schwankungen, deren Grenzen im DVGW Arbeitsblatt G260 festgelegt sind. Die hier angegebenen Monatsdurchschnittsanalysen geben eine mittlere chemische Zusammensetzung sowie brenntechnische und physikalische Kennwerte des bezogenen Erdgases wieder.

Monatsdurchschnittsanalyse für:	**01.05.2019 - 01.06.2019**	
Ausspeisepunkt:	[redacted]	
	DE70029797437G0000003854010S00V1A	

Abrechnungsgrößen *	**Symbol**	**Wert**	
Brennwert	Hseff	11,348	kWh/m³
Normdichte	Rhon	0,7938	kg/m³
Kohlendioxid	CO2	2,11	mol-%

Gaskomponenten **	**Symbol**	**Wert**	
Kohlenstoffdioxid	CO2	2,11	mol-%
Stickstoff	N2	0,7950	mol-%
Methan	CH4	90,5150	mol-%
Ethan	C2H6	6,0690	mol-%
Propan	C3H8	0,4000	mol-%
2-Methylpropan	iC4H10	0,0420	mol-%
n-Butan	nC4H10	0,0430	mol-%
2-Methylbutan	i-C5H12	0,0090	mol-%
n-Penthan	n-C5H12	0,0070	mol-%
Hexan+	C6plus	0,0070	mol-%
2,2 Dimethylpropan	neo-C5H12	0,0000	mol-%

Berechnungsgrößen	**Symbol**	**Wert**	
Heizwert (Volumen) ***	Hin	10,246	kWh/m³
Spez- CO2 - Emissionsfaktor ***	ECO2	0,056826	t/GJ
Methanzahl	MZ	83,2292	-
Brennwert (molar) ****	Hsm	913,049	kJ/mol
Heizwert (molar) ****	Him	824,400	kJ/mol
Wobbe Index ****	Ws	14,482	kWh/m³
Wobbe Index ****	Wi	13,076	kWh/m³
Realgasfaktor ****	Zn	0,9972	-
Molare Masse ****	M	17,7410	kg/kmol

* Die Abrechnungsgrößen wurden mit einem Gasbeschaffenheitsverfolgungssystem ermittelt.

** Die Gaskomponenten sind mit einem Gasbeschaffenheitsverfolgungssystem ermittelt und sind zur Berechung der K-Zahl nach Gerg zugelassen.

*** Die Ermittlung des Heizwertes sowie des spez. CO2-Emmissionsfaktors wurde nach dem DVGW Merkblatt G 693 (M) vom Januar 2011 durchgeführt.

**** Die Ermittlung der übrigen Berechnungsgrößen erfolgte gemäß ISO 6976 / DIN 51857.

Dieses Datenblatt ist eine freiwillige Sonderleistung der Ferngas Nordbayern GmbH, erstellt durch den Dienstleister Ferngas Service & Management GmbH & Co. KG und daher nicht verbindlich. Es besteht kein Rechtsanspruch für die Zukunft.

Ferngas Service & Management GmbH & Co. KG - Reichswaldstraße 52 - D-90571 Schwaig bei Nürnberg

Anhang 2: Gasbeschaffenheit des Erdgases in Freiberg

Gaszusammensetzung gemäß Analyse vom 29.09.2017 (Lemseler Weg 8c, 04229 Leipzig)		
Helium	0,002	Mol.-%
Methan	96,5	Mol.-%
Ethan	2,41	Mol.-%
Kohlenmonoxid	0,1	Mol.-%
Kohlendioxid	0,283	Mol.-%
Propan	0,214	Mol.-%
Stickstoff	0,459	Mol.-%
Wasserstoff	0,01	Mol.-%
n-Butan	0,0269	Mol.-%
i-Butan	0,0394	Mol.-%
Butan	0,06	Mol.-%
i-Pentan	0,00608	Mol.-%
n-Pentan	0,00419	Mol.-%
neo-Pentan	0,00202	Mol.-%
Pentan	0,01	Mol.-%
i-Hexane	0,00196	Mol.-%
n-Hexane	0,0007	Mol.-%
Hexane	0,002	Mol.-%
i-Heptane	0,00251	Mol.-%
i-Octane	0,0001	Mol.-%
n-Octane	0,0001	Mol.-%
Octane	0,0002	Mol.-%
Benzen	0,00016	Mol.-%
Ethylbenzen	0,0001	Mol.-%
o-Xylen	0,0001	Mol.-%
Toluen	0,0001	Mol.-%
m-/p-Xylen	0,0001	Mol.-%