

Reduktion der Formaldehyd- und Methanemissionen von Biogas-BHKW mittels Wasserstoffzugabe

Florian Rau¹, Andreas Herrmann¹, Ronald Neubert², Hartmut Krause¹

¹TU Bergakademie Freiberg, Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik, Gustav-Zeuner-Straße 7, 09599 Freiberg, 03731 / 39 3013, florian.rau@iwtt.tu-freiberg.

² SenerTec Center Sachsen e.K., Lauter-Bernsbach

Kurzfassung:

Die geplante Verschärfung der Grenzwerte von Abgasemissionen ist eine aktuelle Herausforderung für Stationärmotoren. Oxidationskatalysator und thermische Nachverbrennung, die Stand der Technik sind, müssten erweitert oder optimiert werden, was weitere Kosten und Wirkungsgradverluste nach sich ziehen würde. Eine Alternative könnte die Beimischung von Wasserstoff zum Brennstoff sein.

Im vorliegenden Artikel wird der Einfluss der Beimischung auf Biogas-BHKW untersucht. Die ersten numerischen Arbeiten zeigen positive Effekte der Wasserstoffbeimischung auf das Brennverhalten des Biogas-Wasserstoff-Gemisches. Des Weiteren konnte die Ursache der Formaldehydemissionen gezeigt werden.

Keywords: Wasserstoff, Formaldehyd, Methanemission, motorische Verbrennung, BHKW

1 Einleitung

Biogasanlagen tragen in einem erheblichen Maß zur Reduzierung der anthropogenen CO₂-Emissionen bei, da sie sowohl im Wärme- als auch im Strommarkt ein wichtiger Lieferant für regenerative Energie sind. Die jährliche CO₂-Reduktion der in Deutschland ca. 9.000 installierten Biogasanlagen beträgt ca. 21 Mio. Tonnen pro Jahr [1]. Dem offensichtlichen Nutzen dieser Anlagen stehen für deren Weiterbetrieb einige Hürden im Weg, da derzeit die Grenzwerte für Emissionen aus Biogas-BHKW (Blockheizkraftwerk) durch die Novellierung der TA Luft massiv verschärft werden. Als neue Herausforderungen gilt es die Halbierung der erlaubten Formaldehyd-Emissionen (20 mg/m³) für 2020 sowie die erstmalige Limitierung der organischen Bestandteile zu bewältigen. Diese beiden Bestandteile im Abgas sind ein Indiz für eine unvollständige Verbrennung im Verbrennungsmotor des BHKW. In Abbildung 1 ist der aktuelle Stand der Formaldehyd-Emissionen für eine Vielzahl von Anlagen dargestellt. Bereits zum jetzigen Zeitpunkt sind überhöhte Emissionen vorhanden, sodass die Problematik bereits auf viele Bestandsanlagen zum jetzigen Zeitpunkt zutrifft. Alle Anlagen links der rot markierten Anlage 24 erfüllen die aktuellen Grenzwertvorgaben, während lediglich sechs Anlagen für die zukünftigen Grenzwerte gerüstet sind.

Aktueller Stand der Emissionsminderung sind entweder der Oxidationskatalysator oder die thermischen Nachverbrennung. Allerdings ist eine Reduktion durch eine innermotorische Optimierungen des Motors zu bevorzugen, um die Abgasnachbehandlung zu minimieren, da nachgeschaltete Maßnahmen mit zusätzlichen Kosten und Wirkungsgradverlusten verbunden sind.

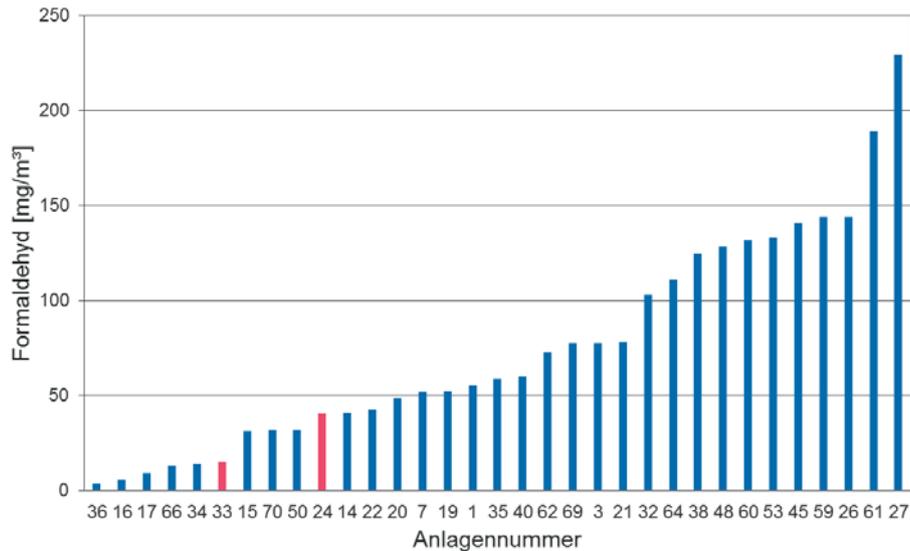


Abb. 1: Formaldehydemissionen verschiedenen Biogasanlagen [2]

Im aktuellen Forschungsprojekt wird die innermotorische Optimierung mit Hilfe eines Verbrennungsmoderators erfolgen. Zu diesem Zweck wird Wasserstoff dem Biogas/Luft-Gemisch beigemischt, welches zuvor entweder durch die Nutzung von Abgaswärme, durch eine separate Hydrolysestufe oder durch Wasserelektrolyse auf dem Gelände der Biogasanlage erzeugt wird. Neben der Senkung der Abgasemissionen sind eine Wirkungsgradsteigerung und eine erhöhte Teillastfähigkeit der BHKW angestrebt.

Ma et al. [3] stellten in Untersuchungen den Einfluss von Wasserstoff auf einen Reihen-6-Zylinder-Motor heraus. Es konnte gezeigt werden, dass bei Anreicherung des Erdgases mit bis zu 50 Vol.-% Wasserstoff und unverändertem Zündzeitpunkt, eine Erweiterung der Magerlaufgrenzen und die Reduzierung der Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen sowie Kohlenstoffmonoxid möglich sind. Durch eine zusätzliche Optimierung des Zündzeitpunktes lassen sich der thermische Wirkungsgrad erhöhen und die Stickoxidemissionen reduzieren.

Gharehghani et al. [4] nutzten die Ergebnisse aus der Studie von Ma et al. [3] für numerische Untersuchungen zum Einsatz von Wasserstoff in Gasotomotoren und zeigten dadurch, dass die Kopplung der 3-dimensionalen CFD Simulation mit chemischen Reaktionsmechanismen detaillierte Aussagen zum Abgasverhalten von Motoren ermöglichen.

2 Untersuchungsrahmen und Methodik

2.1 Allgemeines Vorgehen

Die Bestimmung des Einflusses der Wasserstoffbeimischung auf die motorische Verbrennung von Biogas wird in drei Schritten stattfinden. Zunächst wird in einer Voruntersuchung ein vereinfachtes Modell für die Verbrennung von Biogas mit verschiedenen Anteilen an Wasserstoff genutzt, um die Auswirkungen der Wasserstoffbeimischung zu quantifizieren, die geänderte Kinetik zu untersuchen und einen geeigneten Mechanismus durch experimentelle Validierung zu identifizieren. Anschließend wird dieser Mechanismus für eine 3-dimensionale CFD (Computational Fluid Dynamics) Simulation genutzt, um ein genaueres Abbild des Wasserstoffeinflusses in der räumlichen Ausdehnung (z.B. im Feuersteg) zu erhalten. Im dritten Schritt werden die Ergebnisse der CFD Simulationen durch experimentelle Untersuchungen am BHKW-Prüfstand validiert.

2.2 Voruntersuchungen

Im ersten Schritt wird der Einfluss der Wasserstoffbeimischung auf die Abgasemissionen und die adiabate Flammentemperatur simuliert. Die Simulationen wurden im Programm ANSYS ChemKin durchgeführt. Das eingesetzte Modell ist eine 1-dimensionale laminare vorgemischte brennerstabilisierte Flamme. Die Randbedingungen waren 373 K und 10 atm, um den Bedingungen im Verbrennungsmotor gerecht zu werden. Das Biogas ist ein Zweistoffgemisch aus 60 Vol.-% Methan und 40 Vol.-% Kohlenstoffdioxid. Die Transportvorgänge wurden mit den Eigenschaften mixture-average und mit dem Soret-Effekt berechnet. Die genauere aber zeitaufwendigere Berechnung mit multicomponent weist lediglich eine Abweichung von 3% auf, sodass mit der schnelleren mixture-average Einstellung, also dem gemittelten Diffusionskoeffizient, ein Großteil der Berechnungen durchgeführt wurde.

Des Weiteren wurde ein Plug-Flow Reaktor genutzt, um den Einfluss des Wasserstoffs auf die Umsetzung des Biogases zu untersuchen. Hierfür wurde als Ausgangspunkt der Zündzeitpunkt gewählt. Somit ergeben sich als Randbedingungen ein konstanter Druck von 10 atm, eine Temperatur über der Zündtemperatur durch den Zündfunken (2200 K) und die geometrischen Abmessungen des Zylinders.

In beiden Modellbetrachtungen wurde zur Abbildung der Verbrennungskinetik der Mechanismus GRI-Mech 3.0 eingesetzt. Durch die Berechnung und die experimentelle Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit kann die Eignung des Mechanismus nachgewiesen werden. Diese Untersuchungen stehen noch aus.

2.3 CFD Simulation

Für die örtliche und zeitliche Auflösung der Verbrennung im Zylinder wird das Tool ANSYS Forte eingesetzt. Dieses Tool enthält den ANSYS ChemKin Pro Solver, womit die Ergebnisse und Erkenntnisse der Voruntersuchungen aus der 1-dimensionalen in die 3-dimensionale Betrachtung überführt werden können.

Als Grundlagen für die Simulation dienen der 1-Zylinder-Motor im Senertec Dachs und die numerischen Erkenntnisse von Gharehghani et al. [4]. Die wichtigsten Parameter des Motors sind in Tabelle 1 dargestellt.

Der Motor wird mit Erdgas und einem Luftverhältnis von 1,3 simuliert. Der Betrachtungszeitraum für die Simulation liegt zwischen Einlass schließt und Auslass öffnet und befasst sich somit mit einem geschlossenen System und umfasst 330 °KW. Während der gesamten Simulationsdauer wird die Reaktionskinetik mit dem GRI-Mech 3.0 gerechnet.

Tab. 1: Motorparameter

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
Bohrung	90 mm
Hub	91 mm
Kompressionsverhältnis	5,5 : 1
Pleuellänge	155 mm
Einlass schließt	195 °KW
Auslass öffnet	525 °KW
Drehzahl	2450 min ⁻¹

3 Ergebnisse & Schlussfolgerung

3.1 Voruntersuchungen

In Abbildung 2 ist der Einfluss des Wasserstoffanteils von 0% bis 100% auf verschiedene Abgasbestandteile und die adiabate Flammentemperatur dargestellt. Die berechneten Luftverhältnisse (unterschiedliche Farben) sind als Äquivalenzverhältnis ϕ dargestellt, also dem Reziproke des Lambdawertes. Dieser ist international gebräuchlich. Zum Beispiel entspricht die blaue Linie einem Lambda von 1,73. Dieses Luftverhältnis ist typisch für stark abgemagerten Verbrennungsmotoren mit Oxidationskatalysator.

In a) ist zu erkennen, dass je nach Luftverhältnis Formaldehyd unterschiedlich stark reduziert wird. Bei einem Lambda um 1,3 ($\phi = 0,75 \dots 0,775$) ist eine minimale Erhöhung des maximalen Formaldehydanteils bei einer Wasserstoffbeimischung zwischen 5 Vol.-% bis ca. 30 Vol.-% zu erkennen. Stärker abgemagerte Gemische ($\lambda = 1,5 \dots 1,7$) zeigen dieses Verhalten nicht und der Wasserstoff führt sofort zu einer Reduktion des maximalen Anteils an Formaldehyd. Gleichzeitig ist eine Verringerung des Kohlenstoffmonoxids in b) zu erkennen. Gegenläufig ist die Konzentration an Stickoxiden, siehe c). Dies wird durch eine Erhöhung der adiabaten Flammentemperatur, siehe d), hervorgerufen. Bei einem reinen Wasserstoffeinsatz fehlen die Kohlenstoffverbindungen und es sind somit keine kohlenstoffhaltige Bestandteile zu finden.

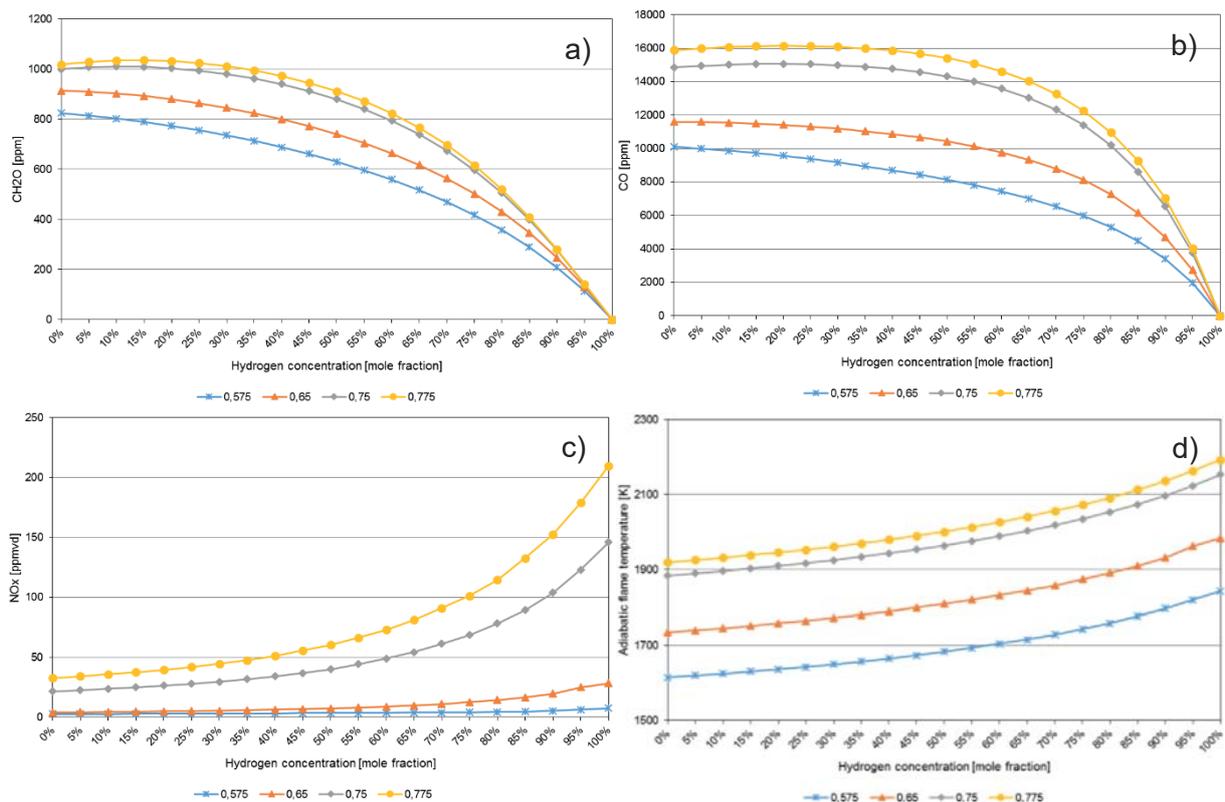


Abb. 2: Ergebnisse der 1-dimensionalen vorgemischten Flammenrechnung für verschiedene Luftverhältnisse. Es wird jeweils der Einfluss der Wasserstoffbeimischung auf verschiedene Abgasbestandteile bzw. auf die adiabate Flammentemperatur gezeigt. a) Maximalkonzentration von Formaldehyd b) Maximalkonzentration von Kohlenstoffdioxide c) Maximalkonzentration von Stickoxiden d) adiabate Flammentemperatur

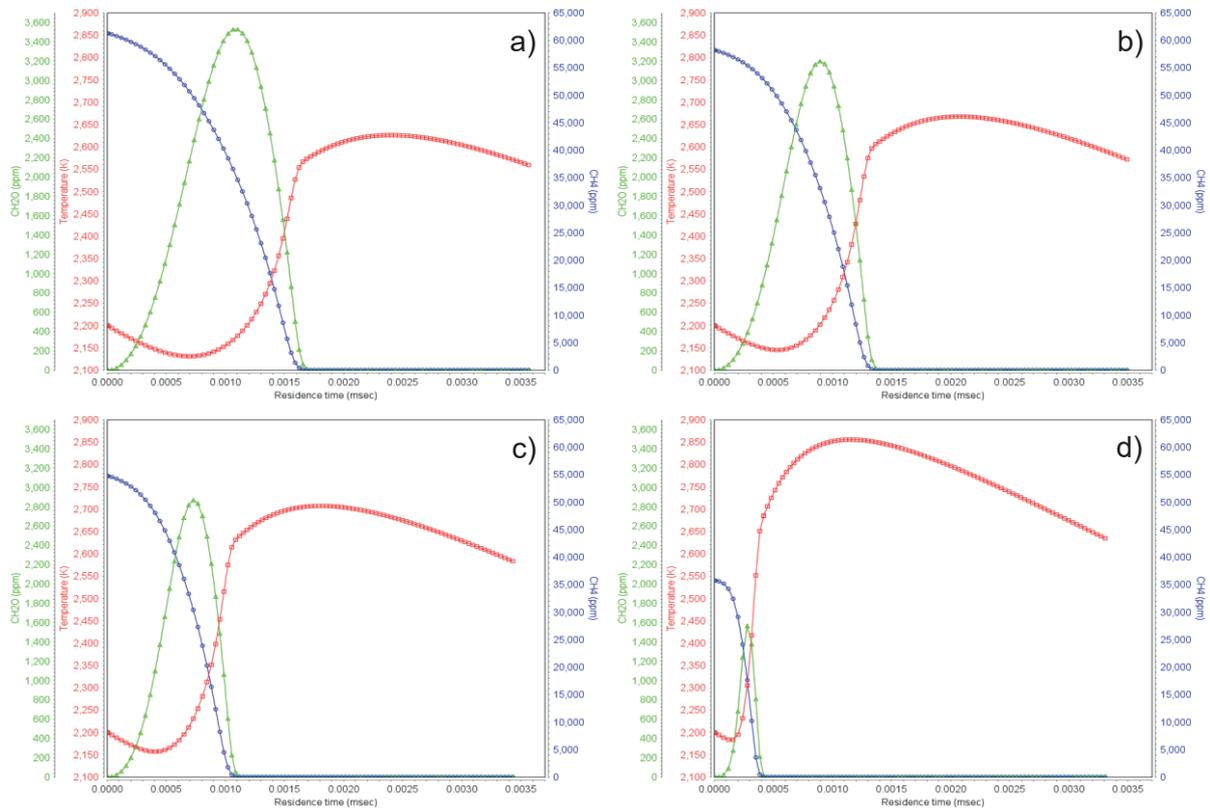


Abb. 3: Ergebnisse der 1-dimensionalen vorgemischten Flammenrechnung für eine Luftzahl von 1,3 und verschiedene Wasserstoffanteile. Es wird der Einfluss auf die Volumenanteile von Methan und Formaldehyd sowie auf Flammentemperatur gezeigt. a) Reines Biogas b) 10% H₂ c) 20% H₂ d) 60% H₂

Neben den maximalen Konzentrationen in einer brennerstabilisierten Flamme, kann in einer Plug-Flow-Reaktor Simulation der Oxidationsprozess unter nicht-adiabaten Zuständen über die Verweilzeit visualisiert werden, Abb. 3. Der Referenzfall ist reines Biogas in Abschnitt a) der Abb. 3. Bei einer maximalen Verbrennungstemperatur von etwa 2300°C sind bis zu 3600 ppm Formaldehyd enthalten. Das enthaltene Methan ist nach 1,7E-6 Sekunden vollständig umgesetzt, genauso wie das gebildete Formaldehyd. Durch die Erhöhung des Wasserstoffanteils (b bis d, Abb. 3) wird zum einen das Methan im Brennstoff-Luft-Gemisch verdrängt, der Formaldehyd-Peak reduziert, die Brennstoffoxidation nach vorn verlagert sowie die Verbrennungstemperatur erhöht. Dies wird zum einen durch die Substitution von kohlenstoffhaltigem Brennstoff durch Wasserstoff verursacht sowie durch die hohe Reaktivität von Wasserstoff. Bei einer Wasserstoffkonzentration von beispielsweise 20 Vol.-% wird die Zeit für die vollständige Umsetzung des Brennstoffs um 35% beschleunigt und der Formaldehyd Peak um 20% reduziert.

Die vereinfachten Vorbetrachtungen der Wasserstoffbeimischung verdeutlichen, dass die Reduktion von Formaldehyd, weiteren unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid möglich ist. Allerdings steht der Reduktion die Erhöhung von Stickoxiden gegenüber. Durch eine erhöhte Abmagerung des Brennstoff/Luft-Gemisches, die durch höhere Wasserstoffanteile möglich ist, kann diese Erhöhung sehr gering gehalten werden, siehe Abb. 2 c).

3.2 CFD Simulation

Mit Hilfe der CFD Simulation lassen sich die motorischen Phänomene räumlich und zeitlich aufgelöst untersuchen. Zur Einsparung von Rechenzeit, wird das simulierte Gebiet auf ein Viertel des Zylinders beschränkt und damit zwei Symmetrieachsen genutzt.

In Abb. 4 ist der Molanteil von Formaldehyd (CH_2O) für einen Erdgasbetrieb des BHKW kurz nach der Zündung abgebildet. Es ist das Innere des Zylinders dargestellt, der von Zylinderkopf, Zylinderwand, Kolben und erstem Kompressionsring eingeschlossen wird. Bei einem Kurbelwinkel von 320°KW befindet sich der Zylinder auf dem Weg zum oberen Totpunkt und ist somit noch bei dem Arbeitstakt Verdichten. Aufgrund des Zünderverzuges von Erd- oder Biogas wird die Zündung um 30°KW bis 40°KW vor den oberen Totpunkt gelegt, um die maximale Energiefreisetzung kurz hinter den oberen Totpunkt zu verlagern. Die Zündkerze sitzt zentral im Zylinder. Formaldehyd ist zum gezeigten Zeitpunkt in der Flammenfront vorhanden, die sich kugelförmig von der Zündkerze entfernt.

Die räumliche Verteilung kurz vor dem Öffnen des Auslassventils ist in Abb. 5 dargestellt. Der Kolben ist 20°KW vor dem unteren Totpunkt. Hier erkennt man das Problem des Feuerstegs. Durch den geringen Spalt und die starke Abkühlung durch die Kolben- und Zylinderwände wird die Verbrennungsreaktion unterbrochen und unverbranntes Formaldehyd verbleibt im Zylinder, welches im folgenden Takt den Zylinder verlässt. Innerhalb des restlichen Zylinderraums ist das Formaldehyd vollständig umgesetzt.

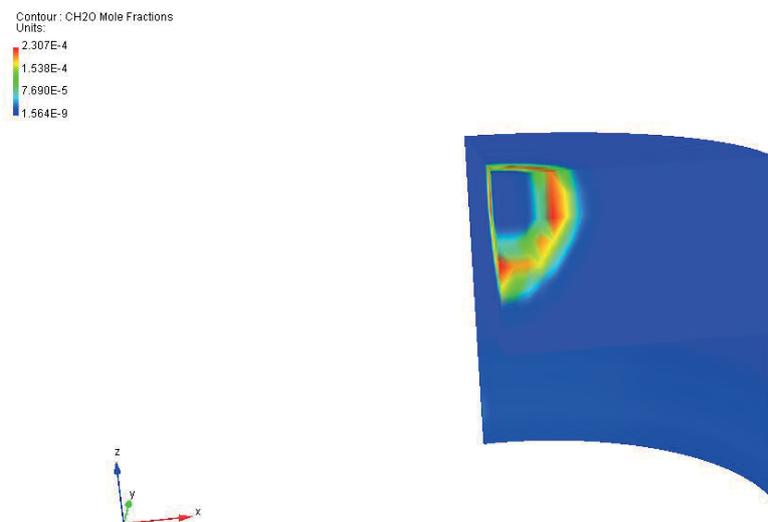


Abb. 4: Ergebnisse der 3-dimensionalen Berechnung bei einem Kurbelwinkel von 320°KW bzgl. Formaldehydkonzentration in Molanteil

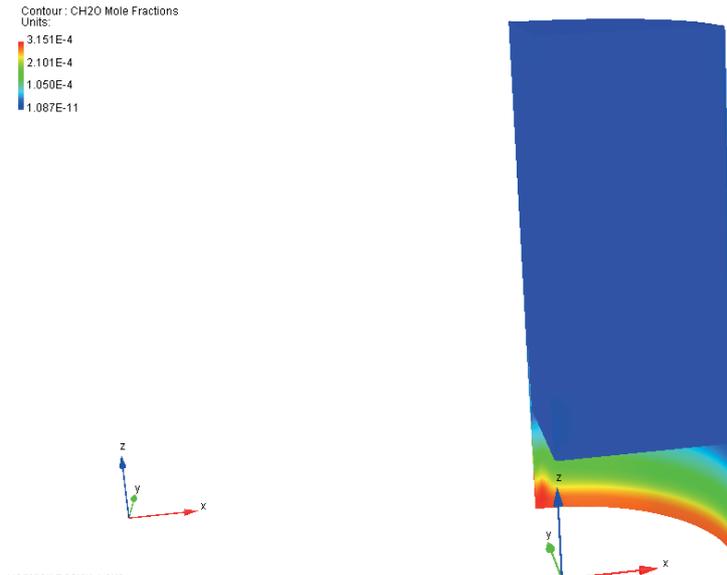


Abb. 5: Ergebnisse der 3-dimensionalen Berechnung bei einem Kurbelwinkel von 520°KW und damit 5°KW vor dem Öffnen des Auslassventils bzgl. Formaldehydkonzentration in Molanteil

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die geplante Verschärfung der Grenzwerte von Abgasemissionen durch die TA Luft ist eine aktuelle Herausforderung für Stationärmotoren. Die Stand der Technik Lösungen Oxidationskatalysator und thermische Nachverbrennung müssten für die neuen Grenzwerte erweitert oder optimiert werden, was weitere Kosten und Wirkungsgradverluste nach sich ziehen würde. Eine Alternative könnte die Beimischung von Wasserstoff zum Brennstoff sein. Im vorliegenden Artikel wird der Einfluss der Beimischung auf Biogas-BHKW untersucht. Die ersten numerischen Arbeiten zeigen positive Effekte der Wasserstoffbeimischung auf das Brennverhalten des Biogas-Wasserstoff-Gemisches. Des Weiteren konnte die Ursache der Formaldehydemissionen gezeigt werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten werden experimentelle Untersuchungen am abgebildeten Motor folgen, um die Simulationen zu validieren.

5 Referenzen

- [1] Fachverband Biogas e.V. (2015): COP 21: Biogas schützt das Klima. Pressemitteilung vom 09.12.2015.
- [2] Formaldehydemissionen aus Biogas-BHKW, LfULG, 2009.
- [3] Fanhua Ma, Yu Wang, Haiquan Liu, Yong Li, Junjun Wang, Shuli Zhao, Experimental study on thermal efficiency and emission characteristics of a lean burn hydrogen enriched natural gas engine, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 18, 2007.
- [4] A. Gharehghani, R. Hosseini, M. Mirsalim, Talal F. Yusaf, A computational study of operating range extension in a natural gas SI engine with the use of hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 40, Issue 17, 2015.