

REMISBIO - Maßnahmen zur Reduzierung von Emissionen von Biogasanlagen

Endbericht

Bindig, René (DBFZ)
Ingo Hartmann (DBFZ)
Jan Liebetrau (DBFZ)
Tino Barchmann (DBFZ)
Rainer Kiemel (HDE)
Christian Breuer (HDE)
Santiago Casu (HDE)
Prof. Dr. Klaus Stöwe (UdS)
Heinrich Baas (CES)

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133

www.dbfz.de
info@dbfz.de

Kooperationspartner:

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Ansprechpartner: Dr.-Ing. Jan Liebetrau
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG (HDE)

Ansprechpartner: Dr. Rainer Kiemel
Heraeusstraße 12-14
63450 Hanau

Caterpillar Energy Solutions GmbH (CES)

Ansprechpartner: Dipl.-Ing. Heinrich Baas
Carl-Benz-Str. 1
68167 Mannheim

Auftraggeber oder
Zuwendungsgeber
(bei Forschungsförderung)

Projektträger Jülich für das BMU
Frau Lena Panning, Frau Juliane Kreitz
Postfach 6120247
10923 Berlin

Projektkoordinator:

**DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige
GmbH**

Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133
E-Mail: info@dbfz.de
Internet: www.dbfz.de

Dr.-Ing. Jan Liebetrau

Tel.: +49 (0)341 2434-716
E-Mail: jan.liebetrau@dbfz.de

Dr. rer. nat. Ingo Hartmann

Tel.: +49 (0)341 2434-541
E-Mail: ingo.hartmann@dbfz.de

Erstelldatum: 23.09.2016

Projektnummer DBFZ: 3230017

Projektnummer Auftraggeber
oder Zuwendungsgeber: 03KB052

Gesamtseitenzahl + Anlagen 90

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	VI
1 Kurzdarstellung.....	1
1.1 Aufgabenstellung.....	1
1.2 Voraussetzung zur Vorhabensdurchführung	1
1.2.1 Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ)	1
1.2.2 Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG (HDE).....	2
1.2.3 Caterpillar Energy Solutions GmbH (CES)	2
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens.....	2
1.4 Stand von Wissenschaft und Technik.....	4
1.4.1 Abgasnachbehandlung an stationären Verbrennungsmotoren.....	4
1.4.2 Grundlagen zur katalytischen Oxidation von Methan.....	5
1.4.3 Beschreibung des Feldtest BHKW	6
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen und Instituten	6
1.5.1 Uds / TUC.....	6
1.5.2 BGA Sprotta.....	6
1.5.3 BGA Karsdorf	6
2 Eingehende Darstellung.....	7
2.1 Erzielte Ergebnisse.....	7
2.1.1 Ergebnisse der Arbeiten bei Uds/TUC	7
2.1.2 Ergebnisse der Arbeiten bei Heraeus.....	15
2.1.3 Ergebnisse der Arbeiten am DBFZ	24
2.1.4 Ergebnisse der Arbeiten von CES.....	59
2.2 Zahlenmäßiger Nachweis	66
2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	66
2.4 Nutzen, Verwertbarkeit und Fortschreibung der Verwertung.....	67
2.4.1 Alternative zum „Katalysator zur Reduktion des Methanschlupfes“	67
2.4.2 Heraeus (HDE).....	68
2.4.3 DBFZ.....	68
2.4.4 CES	69
2.5 Fortschritt während des Vorhabens bei anderen Stellen	69
2.6 Veröffentlichungen der Ergebnisse	69
2.6.1 Vorträge:	69
2.6.2 Poster:.....	70
2.6.3 Artikel und Aufsätze	70
2.6.4 Beiträge in Tagungsbänden.....	70
2.6.5 Fachveranstaltung	71
2.6.6 Buchveröffentlichungen	71

Abbildungsverzeichnis	72
Tabellenverzeichnis	76
Literatur- und Referenzverzeichnis	77
A 1 Erfolgskontrollbericht	78
A 1.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen.....	78
A 1.2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens.....	78
A 1.3 Fortschreibung des Verwertungsplans	79
A 1.3.1 Erfindungen/Schutzrechanmeldungen	79
A 1.3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	79
A 1.3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten	80
A 1.3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	80
A 1.4 Offene Arbeiten ohne Lösung	80
A 1.5 Externe Nutzungsmöglichkeiten, Verbreitung der Ergebnisse.....	80
A 1.6 Kosten- und Zeitplanung.....	80
A 1.7 Berichtsblatt deutsch	81
A 1.8 Berichtsblatt englisch.....	82

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Tabelle 1: Muster Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
BMEL	Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
CEE	Commission on the Rules for the Approval of the Electrical Equipment; dt.: „Internationale Kommission für die Regelung der Zulassung elektrischer Ausrüstungen“
CES	Caterpillar Energy Solutions GmbH
cpsi	cells per square inch; dt.: „Zellen pro Quadratzoll“
DBFZ	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOE	Design of Experiment
ecIRT	emissionskorrigierter Infrarot-Thermographie
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
EM	Edelmetall
EPA	Environmental Protection Agency; dt.: „Umweltschutzbehörde“ (der USA)
FM	Frischmasse
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GHSV	Gas hourly space velocity (GHSV = Gasvolumenstor/Reaktorvolumen) dt.: „Raumgeschwindigkeit“
HDE	Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG; vormals: Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG
HTES	Hochtemperaturgasentnahmesonde
ISO	Internationale Organisation für Normung
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung

MoKatTA	Mobile Katalysatorortestanlage
MWM	MWM GmbH
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NC-Ventil	Stromlos geschlossenes Ventil
Pall	Pall Filtersystems GmbH
RTO	Regenerative Thermische Nachverbrennungsanlage
SVHC	Substances of Very High Concern; dt.: „besonders besorgniserregende Stoffe“
TUC	Technische Universität Chemnitz
UdS	Universität des Saarlandes
VDE	Verband der Elektrotechnik, Elektronik und Informationstechnik
VDI	Verein Deutscher Ingenieure

Formelzeichen	Einheit
€ct	Eurocent
a	Jahr
Al ₂ O ₃	Aluminium(III)-oxid
Bh	Betriebsstunde
CO	Kohlenstoffmonoxid
CeO ₂	Cer(IV)-oxid
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CuO _x	Kupferoxid
d	Tag
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
HCHO	Formaldehyd
kW	Kilowatt

kWh	Kilowattstunde
m ³	Kubikmeter
MnO _x	Manganoxid
N ₂	elementarer Stickstoff
NO	Stickstoffmonoxid
O ₂	elementarer Sauerstoff
Os	Osmium
Pd	Palladium
PdO	Palladium(II)-oxid
Pt	Platin
SO ₂	Schwefeldioxid
t	Tonne
ZrO ₂	Zirconium(IV)-oxid

1 Kurzdarstellung

Die Gewinnung und Nutzung von Biogas ist unvermeidbar mit Emissionen verbunden, in Bezug auf die Bewertung der Technologie sind vor allem die klimarelevanten Emissionen von Bedeutung.

In Deutschland werden rund 8,6 Mio. Mg organischer Abfälle auf Basis von aeroben und anaeroben Verfahren behandelt. Dabei haben gerade die Verfahren zur anaeroben Behandlung auf Grund der Möglichkeiten zur Nutzung von organischen Reststoffen zur Energieerzeugung in den letzten Jahren deutlichen Zuwachs erfahren.

Die Nutzung des erzeugten Biogases ist auf Grund der Struktur des EEG im Wesentlichen an eine Verstromung in Blockheizkraftwerken (BHKW) gebunden. Bei der Verbrennung im BHKW bleibt jedoch eine geringe Menge an Brenngas (Methan) unverbrannt. Dieser Anteil entweicht mit dem Abgas und stellt auf Grund des hohen Treibhauspotenziales von Methan eine erhebliche Emissionsquelle dar.

1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens war es, ein marktfähiges Verfahren zur Reduktion dieser Emissionen zu entwickeln und den Effekt der Anwendung in der Praxis zu dokumentieren. Das Vorhaben beinhaltete folgende wesentliche Ziele:

- die Demonstration ausgewählter Maßnahmen zur Reduktion von Klimagasemissionen in der Praxis mit der Fokussierung auf Reduzierung von Emissionen aus Blockheizkraftwerken,
- die wissenschaftliche und messtechnische Begleitung dieser Maßnahmen,
- der qualitative und quantitative Nachweis der Wirksamkeit der Maßnahmen,
- die ökonomische Beurteilung der CO₂-Vermeidungskosten, die mit der Anwendung der Maßnahmen in der Praxis verbunden sind.

1.2 Voraussetzung zur Vorhabensdurchführung

1.2.1 Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ)

Das Deutsche Biomasseforschungszentrum (DBFZ) wurde am 28. Februar 2008 als gemeinnützige GmbH gegründet. Es gehört der Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL). Das Forschungszentrum hat den Auftrag der Bundesregierung, die effiziente Nutzung von Biomasse als regenerativer Energieträger der Zukunft im Rahmen angewandter Forschung theoretisch und praktisch voran zu treiben. Die relevanten Zielgruppen des DBFZ sind neben dem Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) und anderer Bundes- und Landesministerien auch staatliche und nicht-staatliche, nationale und internationale Organisationen sowie Wirtschaftszweige, welche von einer Energiegewinnung aus Biomasse direkt und indirekt berührt werden. Das Forschungszentrum ist zertifiziert nach DIN EN ISO 9001. Derzeit arbeiten am DBFZ rund 160 wissenschaftliche Mitarbeiter in den Bereichen „Bioenergiesysteme“, „Biochemische Konversion“, „Thermo-chemische Konversion“ und „Bioraffinerien“. Das Verbundprojekt „REMISBIO - Maßnahmen zur Reduzierung von Emissionen von Biogasanlagen“ wird seitens des DBFZ im Bereich „Biochemische Konversion“ sowie im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Katalytische Emissionsminderung“ bearbeitet.

1.2.2 Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG (HDE)

Die Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG (vormals Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG; Umfirmierung erfolgte am 1.1.2015) besitzt langjährige Erfahrungen in der Entwicklung, Fertigung und Auslegung von Edelmetall-Trägerkatalysatoren zur Reinigung von industriellen und motorischen Abgasen. In Bezug auf die Projektziele bringt HDE somit umfangreiches Know-How in der Katalysator-Formulierung sowie der Beschichtung von Keramik- und Metallsubstraten und der Überführung entsprechender Entwicklungsergebnisse in den Produktionsmaßstab mit.

1.2.3 Caterpillar Energy Solutions GmbH (CES)

Die MWM GmbH war eines der marktführenden Unternehmen für Biogasmaschinen im Leistungsbereich von 400 kW_{el} bis 1,2 MW_{el} und bietet bereits Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung an entsprechenden Anlagen an. Ein Katalysator zur Minderung des Methanschlupfes könnte die bisher im Abgastrakt eingesetzte Katalysatortechnik ersetzen, welche im Wesentlichen für die Reduktion von Formaldehyd ausgelegt ist. Damit verbunden wäre ein geringer Aufwand bei der Neuauslegung entsprechender Anlagen.

Für die MWM GmbH erfolgte ebenfalls eine Umfirmierung in „Caterpillar Energy Solutions GmbH“ (CES) bzw. Übernahme durch den Konzern Caterpillar. Damit verbunden war eine Vergrößerung der angebotenen Produktpalette.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Bearbeitung des Projektes wurde anhand von vier im Projektantrag definierten Arbeitspaketen (AP) vorgenommen.

AP 1: Untersuchung von technischen Möglichkeiten zur Methanoxidation, Auswahl, Herstellung und Test der Katalysatormaterialien

- AP 1.1. Nachweis der grundsätzlichen Funktionalität des Katalysators im Labor
- AP 1.2. Nachweis der Funktionalität des Katalysators unter realen Bedingungen (Labormaßstab, allerdings reales Abgas aus einer Biogasanlage)

AP 2: Umsetzung von Maßnahmen an großtechnischer Anlage

AP 3: Ökonomische Analyse der Wirksamkeit der Maßnahmen

AP 4: Publikation und Verbreitung der Ergebnisse

Die Koordination des Vorhabens wurde vom DBFZ durchgeführt.

Bei der Beantragung des Projektes bestand das Projektkonsortium aus den 3 Partnern DBFZ, MWM und Pall Filtersystems GmbH (Pall). Jedoch wurde Anfang Mai 2011 das DBFZ von Pall darüber in Kenntnis gesetzt, dass Pall nach eingehender interner Prüfung die Verwertung der Entwicklungsergebnisse unter den allgemeinen Marktbedingungen sowie den daraus resultierenden Bedingungen des Projektpartners CES als nicht gesichert ansah und beschlossen hatte aus dem Verbund auszustreten.

DBFZ und MWM waren sich jedoch einig, das Vorhaben weiterzuführen, da es sowohl einen erheblichen Erkenntnisfortschritt als auch einen erheblichen Beitrag zur substantiellen Reduzierung von Emissionen aus Biogas-BHKW erwarten ließ. Dementsprechend haben beide Projektpartner geprüft wie und durch welche Partner die Aufgaben von Pall übernommen werden können.

Als Ersatz für Pall konnte HDE als Partner gewonnen werden. Dazu fand im Juli 2011 ein persönliches Treffen von Projektträger und den Projektpartnern beim Projektträger in Berlin statt.

Im Nachgang zu diesem Gespräch entschieden sich die Projektpartner der Empfehlung des Projektträgers zu folgen und eine Fortführung des Vorhabens unter den Voraussetzungen der Option II (PT Handbuch, (Teil B Abschnitt II Kapitel 9.1)) – Fortführung des Vorhabens ohne Änderungen als vereinfachtes Verfahren – anzustreben. Dabei sollte das Teilprojekt 03KB052C durch den neuen Partner HDE bearbeitet werden.

Mit den Änderungsbescheiden vom 29.9.2011 (DBFZ und CES) sowie 13.10.2011 (HDE) wurde das Projekt „Maßnahmen zur Reduzierung von Emissionen von Biogasanlagen“ durch den Projektträger genehmigt.

Die Einbindung von HDE hatte eine etwas andere Ausrichtung des Vorhabens zur Folge. HDE war der Ansicht, dass vor allem bei der Entwicklung des Katalysatormaterials noch Forschungsbedarf besteht. Daher fanden die Aktivitäten bei HDE vor allem auf diesem Gebiet statt. Dies hatte zur Folge, dass sowohl die Versuchsplanung als auch Zeitplanung noch einmal angepasst werden musste.

Für die Bearbeitung des Teilprojektes 03KB052C hatte sich HDE auf die Suche nach Unterstützung durch eine geeignete Hochschule begeben. Die Wahl fiel auf die Universität des Saarlandes (UdS, Lehrstuhl Prof. Stöwe). Nachdem die UdS als Unterstützung für HDE mit in das Projekt eingebunden wurde, konnte die Versuchsplanung im Gesamtvorhaben angepasst werden.

Da das Vorhaben nach Einschätzung aller Projektpartner nur in der ursprünglich vorgesehenen Dauer von 3 Jahren auch zu realisieren war, wurde im November 2012 durch die Projektpartner ein Antrag auf kostenneutrale Verlängerung beim Projektträger gestellt. Der Antrag wurde genehmigt. Damit wurde die Laufzeit des Projektes bis Dezember 2014 verlängert.

Auf Grund der schwierigen Ermittlung eines praxistauglichen Katalysators wurde im Juni 2014 durch die Projektpartner eine weitere Verlängerung um ein Jahr beantragt. Diese Projektverlängerung bis 31.12.2015 wurde mit dem Änderungsbescheid vom 15.07.2014 bewilligt.

Für den Projektpartner „MWM GmbH“ - abgekürzt als MWM – erfolgte während der Projektlaufzeit die Umfirmierung in „Caterpillar Energy Solutions GmbH“ - abgekürzt als CES. Für die projektinterne Kommunikation und die Zwischenberichte wurde weiterhin die Abkürzung MWM verwendet. Für den Endbericht wurde die Abkürzung CES verwendet.

Ebenfalls erfolgte seitens der „Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG“ ab den 01.01.2015 die Umfirmierung in „Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG“.

1.4 Stand von Wissenschaft und Technik

1.4.1 Abgasnachbehandlung an stationären Verbrennungsmotoren

Zur Reduktion der Emissionen von Methan und Formaldehyd im Abgas von stationären Verbrennungsmotoren stehen nach dem heutigen Stand der Technik zwei Verfahren zur Auswahl. Zum einen ist dies die thermische Nachverbrennung und zum anderen der Einsatz von Oxidationskatalysatoren. Im Gegensatz zur thermischen Nachverbrennung kommt der Oxidationskatalysator ohne zusätzlichen Brennstoff zur Aufrechterhaltung der Reaktion aus. Auch liegen die Investitionskosten beim Oxidationskatalysator niedriger. Da jedoch der Katalysator ein schwefelarmes Abgas benötigt, steigt der anlagentechnische Aufwand, da in der Regel eine Gastrocknung und ein Aktivkohlefilter der Anlage vorgeschaltet werden. Trotz der erhöhten Betriebskosten durch Aktivkohleaustausch bzw. für die Regeneration der Aktivkohle, lässt sich der Oxidationskatalysator wirtschaftlich besser darstellen als die thermische Nachverbrennung. Darüber hinaus profitiert die gesamte Anlage davon, da durch die Gasreinigung auch die anderen Anlagenkomponenten geschont werden und somit auch weniger Wartungskosten anfallen. Versuche zu innermotorischen Maßnahmen zur Reduktion von Methan und Formaldehyd haben gezeigt, dass diese nicht zum gewünschten Ziel führen. Eine zufriedenstellende Umsetzung von Methan mittels der gegenwärtigen Katalysatortechnik im Abgastemperaturbereich von Biogas-BHKW ist jedoch auch noch nicht möglich. Derzeitige Katalysatorentwicklungen, zielen auf die Optimierung hinsichtlich des Abbau von Methan bei den üblicherweise auftretenden Abgastemperaturen in entsprechenden BHKW ab [1, 2, 3].

Es ist allgemein bekannt, dass Edelmetallkatalysatoren eine höhere Aktivität besitzen als Metalloxidkatalysatoren. Mittels Dotierung der aktiven Komponenten ist es möglich, die Katalysatoreigenschaften in weiten Bereichen zu variieren, so dass die Katalysatoren gezielt auf spezielle Anforderungen eingestellt werden können. Für die Formaldehydumsetzung haben sich zum größten Teil edelmetallbasierte Katalysatoren am Markt durchgesetzt.

Derzeit wird davon ausgegangen, dass bei entsprechender Vorbehandlung (Gastrocknung, Entschwefelung mittels Aktivkohle) die Standzeit des Katalysators durchschnittlich über 10 000 Betriebsstunden [1] beträgt und somit nur noch ca. einmal jährlich bzw. jedes zweite Jahr gewechselt werden müsste. Entscheidend dabei ist jedoch, dass der Katalysator deutlich oberhalb von 400 °C betrieben wird, um einer Verblockung mit Ruß entgegenzuwirken und eine Biogasreinigung vorhanden ist. Bei entsprechend schwefelarmen Abgas, das durch eine dem BHKW vorgeschaltete Gasreinigung erzielt werden kann, stellen nicht die Katalysatorgifte das größte Problem für den Katalysator dar, sondern die Ablagerung in Form von Asche, Staub und Ruß, die auch zur Katalysatorvergiftung beitragen können. Während Ruß relativ unproblematisch mittels Ausbrennen beseitigt werden kann, stellt die Ablagerung von Asche und Staub einen teilweise irreversiblen Zustand dar, der nur bedingt mechanisch bzw. chemisch beseitigt werden kann [4].

Weiterer Forschungsbedarf wird vor allem bei der katalytischen Umsetzung von Methan bei gegebenen Abgastemperaturen unter 500 °C sowie einer erhöhten Resistenz der Katalysatoren gegenüber weiterer Vergiftungserscheinungen und Staubablagerungen gesehen. Darüber hinaus kann die Entwicklung und Markteinführung effizienterer Katalysatorreinigungsverfahren zu einer Verbesserung der Standzeit und somit auch zu einer Verringerung der Investitionskosten führen.

1.4.2 Grundlagen zur katalytischen Oxidation von Methan

Im Rahmen von AP 1 wurden die wissenschaftlichen Grundlagen zur katalytischen Oxidation von Methan an Edelmetall- und Mischoxidkatalysatoren ermittelt und neue in der Literatur beschriebene Forschungsansätze zur Synthese aktiver und langzeitstabiler Methanoxidskatalysatoren ermittelt. Zusammenfassend lässt sich darstellen, dass für die Methanoxidation bisher im wesentlichen Edelmetall- und Übergangsmetalloxidkatalysatoren untersucht wurden. Die Edelmetallkatalysatoren übertreffen dabei hinsichtlich der Aktivität die Übergangsmetallkatalysatoren.

Besonders intensiv wurden die Edelmetalle Pd und Pt in Verbindung mit einem Al_2O_3 -Träger, untersucht. Während allgemein Pt bzgl. der Totaloxidation der höheren Homologen des Methans das aktivere Element ist, gelten Pd-Katalysatoren bzgl. der Totaloxidation von Methan als aktiver [5].

Weiterhin sind Pt-Katalysatoren unter fetten Bedingungen bzw. im Bereich von $\lambda = 1$ (reduzierendere Atmosphäre) aktiver, während Pd-Katalysatoren unter mageren (oxidierende Atmosphäre) aktiver sind. Zurückzuführen ist diese Tatsache auf die Stabilisierung der Phasen, denen die katalytische Aktivität zugeschrieben wird. Bei Pd-Katalysatoren wird davon ausgegangen, dass PdO die aktive Phase ist, welche durch oxidierende Bedingungen stabilisiert wird, während die katalytische Aktivität von Pt-Katalysatoren auf elementares Pt zurückgeführt wird, welches durch reduzierende Bedingungen stabilisiert wird [6, 7].

Von Pt-Katalysatoren ist bekannt, dass sie eine höhere Resistenz gegenüber Schwefelverbindungen besitzen als Pd-Katalysatoren [7]. Zudem ist bekannt, dass bimetallic Katalysatoren höhere Resistenzen gegenüber Katalysatorgiften wie SO_2 , H_2O und CO_2 besitzen können als Katalysatoren, welche aus nur einer Edelmetallsorte bestehen [6, 8]. Auch über das verwendete Trägermaterial kann Einfluss auf die Vergiftungsresistenz genommen werden [7].

Ebenfalls kann über den Träger, auf dem das Edelmetall aufgebracht ist, Einfluss auf dessen Aktivität genommen werden. Als vielversprechend erwies sich eine Mischung der Oxide CeO_2 und ZrO_2 . Entsprechend zahlreich sind die Veröffentlichungen zu Untersuchungen mit diesem System [7, 9].

Die eingeschränkte Verfügbarkeit und die hohen Kosten von Edelmetallen gaben Anlass, alternative Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetalloxiden zu erforschen. Zudem können Katalysatoren auf Basis von Mischoxiden eine höhere Temperaturbeständigkeit aufweisen als edelmetallbasierten Katalysatoren [10].

Wie eingangs erwähnt besitzen metalloxidbasierte Katalysatoren im Allgemeinen geringere Aktivitäten bzgl. der Totaloxidation von Methan als edelmetallbasierte Systeme. In einzelnen Veröffentlichungen wurde von metalloxidbasierte Katalysatoren berichtet, die annähernd die Aktivität von edelmetallbasierten Systemen erreichten.

Die Übergangsmetalloxide mit den höchsten Aktivitäten bzgl. der Oxidation von Kohlenwasserstoffen stellen die Oxide der Elemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni, und Cu dar, wobei darüber berichtet wurde, dass die Mischungen dieser Oxide höhere Aktivitäten bzgl. der Totaloxidation aufweisen können als die einzelnen Oxide für sich. Ein Beispiel stellt dabei das System $\text{MnO}_x\text{-CuO}_x$ dar [11].

Bisher gelten die Perowskite als die am meisten untersuchte Gruppe der Mischoxide bzgl. der Totaloxidation von Methan/Kohlenwasserstoffe. Zunehmend finden Spinelle und Hexaaluminate (als besonders hochtemperaturstabile Verbindungsklasse) Erwähnung in der Literatur.

1.4.3 Beschreibung des Feldtest BHKW

Zu Projektbeginn wurde das Biogas-BHKW Sprotta als Feldteststandort ausgewählt. Dieses war mit einem typischen Biogasmotor TCG 2016V12 mit einer elektrischen Leistung von 500 kW ausgestattet. Diese Anlage war mit einem Aktivkohlesystem ausgerüstet, um den Schwefelgehalt des Brenngases auf konstant kleiner 5 mg/m³ (i.N.) zu reduzieren und damit nur geringste SO₂ Konzentrationen im Abgas zum Schutz des Katalysators und der weiteren Komponenten des Abgastraktes auftreten zu lassen. Standardmäßig sind an Anlagen diesen Types Katalysatoren zum CO- und Formaldehydabbau verbaut.

Im Schalldämpfer der Abgasanlage des Biogas-BHKW Sprotta wurde ein Katalysatorwechselgehäuse installiert, welches über zusätzlichen Platz für weitere Katalysatoreinbauten verfügte und ein einfaches und schnelles Wechseln von Katalysatoren ermöglichte.

Eine zu Sprotta baugleiche Schwesteranlage mit gleicher Ausstattung (Katalysatorwechselgehäuse) befand sich in Karsdorf. Diese kam im Laufe der Projektarbeit ebenfalls zum Einsatz (siehe Kapitel 1.5.3).

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen und Instituten

1.5.1 Uds / TUC

HDE wurde bei der Bearbeitung des Teilprojektes 03KB052C durch den Lehrstuhl von Professor Stöwe unterstützt. Dieser war ursprünglich an der Universität des Saarlandes angegliedert. Im Laufe der Projektlaufzeit erfolgte der Umzug des Lehrstuhls an die Technische Universität Chemnitz.

1.5.2 BGA Sprotta

Im Berichtszeitraum von 01/2012 bis 06/2012 konnte die BGA Sprotta (siehe Kapitel 1.4.3) als Feldteststandort gewonnen werden. Im nachfolgenden Berichtszeitraum wurde das BHKW auf der BGA Sprotta mit einer Messtrecke zur Emissionsmessung und Staubprobenahme ausgerüstet und stand seit dem für Feldtests zur Verfügung.

Der Berichtszeitraum 06/2013 bis 12/2013 war geprägt durch den Umstand, dass die BGA Sprotta nicht mehr stabil lief, was weitere Katalysatorversuche stark behinderte. Daher wurde Ende Februar 2014 der Versuchsstatus der BGA Sprotta aufgehoben.

1.5.3 BGA Karsdorf

Als Ausweichmöglichkeit für die BGA Sprotta konnte im Berichtszeitraum 06/2013 bis 12/2013 die BGA Karsdorf als Feldteststandort für die Katalysatoruntersuchungen gewonnen werden. Bei dem BHKW handelte sich dabei um eine identisch zu Sprotta aufgebauten Schwesteranlage (siehe Kapitel 1.4.3), an welcher dem Projektpartnern Versuchsreihen bis Ende 2015 zugesagt werden konnten.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse

2.1.1 Ergebnisse der Arbeiten bei UdS/TUC

2.1.1.1 Screening/Synthese

Die Suche nach potentiellen Katalysatormaterialien wurde möglichst breit angelegt. Ausgeschlossen wurden nur diejenigen Elemente, deren Verbindungen in der SVHC-Liste geführt werden: Co, As, Pb. Weiterhin wurde Os auf Grund der Flüchtigkeit und Giftigkeit, sowie Chrom in der Oxidationsstufe +6 ausgeschlossen. Für das Design of Experiment (DOE) des Primärscreenings wurden, basierend auf Ergebnissen einer Literaturrecherche und unter Betrachtung des großen Probenraumes, sechs Matrixelemente definiert. Diese wurden mit weiteren Haupt- und Nebengruppenelementen sowie einer Auswahl an Elementen der Seltenen Erd-Gruppen kombiniert (Siehe Abbildung 1). Weiterhin wurden die Mischoxide aus einem Matrixelement und einem weiteren Element mit Edelmetallen dotiert. Die Gesamtzahl der edelmetallfreien binären Mischoxide beträgt bei Verwendung jeweils eines Precursors je Element 156. Multipliziert mit der Anzahl der Edelmetalle (7) ergibt sich ein Suchraum aus 1092 edelmetallhaltigen Mischoxiden (siehe Abbildung 1 unten). Die Herstellung der Proben für das Hochdurchsatzscreening erfolgte automatisiert über eine Sol-Gel-Routine.

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cm									

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

 Matrixelement	 Promotor	$6 \cdot 26 = 156$ binäre Oxide
 weiteres Element	 ausgeschlossen	$7 \cdot 156 = 1092$ EM-haltige binäre Oxide

Abbildung 1 Ansatzpunkte für das Screening

2.1.1.2 Anlage/Reaktoren

Emissionskorrigierte Infrarot-Thermographie (eclRT)

Als Hochdurchsatzcharakterisierungsmethode wurde die emissionskorrigierte Infrarot-Thermographie verwendet, bei der Bibliotheken mit maximal 207 Proben gleichzeitig auf deren Aktivität untersucht werden können (siehe Abbildung 2). Die Gaszusammensetzung für die IR-Thermographie wurde vereinfacht auf 2% Methan und 9% Sauerstoff in Stickstoff, um Aussagen über die Aktivitäten der einzelnen Materialien auf die Oxidation von Methan unter verschiedenen Bedingungen zu erhalten. Diese Gasmischung wurde ggf. noch mit 12 % Wasserdampf befeuchtet. Hierzu konnte der Gasstrom durch eine entsprechend temperierte Waschflasche (50 °C) geleitet werden. Die nachfolgenden Leitungen wurden beheizbar ausgeführt, um eine Kondensation von Wasser im Leitungssystem zu verhindern.



Abbildung 2 rechts: IR-Reaktor mit Metallgehäuse zur Isolierung und beheizte Gaszuführung für befeuchteten Gasstrom im Hintergrund; links partiell abgebildet: radiale Gaszuführungen

Konventioneller Reaktor

Die konventionelle Charakterisierung der im Hochdurchsatzscreening ermittelten Treffer erfolgte in einem Strömungsrohrreaktor (siehe Abbildung 3) unter definierter Testgaszusammensetzung mit wahlweise trockenem oder über ein kommerzielles Verdampfersystem befeuchteten Edukt-Gasstrom. Im Rahmen des Projektes wurde in Abstimmung mit den Partnern die Gaszusammensetzung wie folgt festgelegt: Kohlendioxid 12,5%, Wasser 12%, Sauerstoff 8%, Methan 0,25%, Kohlenmonoxid 0,055%, Stickstoffmonoxid 0,012%, Stickstoffdioxid 0,004% und Schwefelwasserstoff 0,001%.

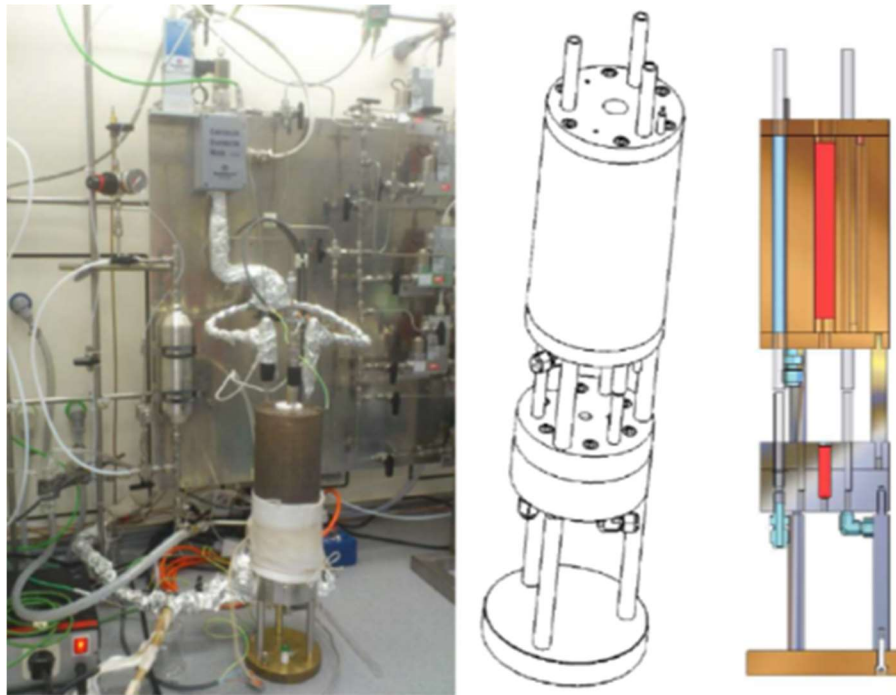


Abbildung 3 Fotografie und schematische Darstellung des konventioneller Reaktors im Labor der UdS

Parallele Alterung

Bei der UdS wurde ein zehnfach-parallel Alterungsreaktor (siehe Abbildung 4) auf die Oxidation von Methan adaptiert. Mit diesem System wurden parallele Alterungsuntersuchungen über einen Zeitraum von kleiner 200 h durchgeführt. Die genauen Alterungsbedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Bedingungen für die parallele Alterung bei UdS

Temperatur	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ O	SO ₂	Zeit	Balance
450 °C	0,5%	12,5%	9%	12%	10 ppm	144 h	N ₂

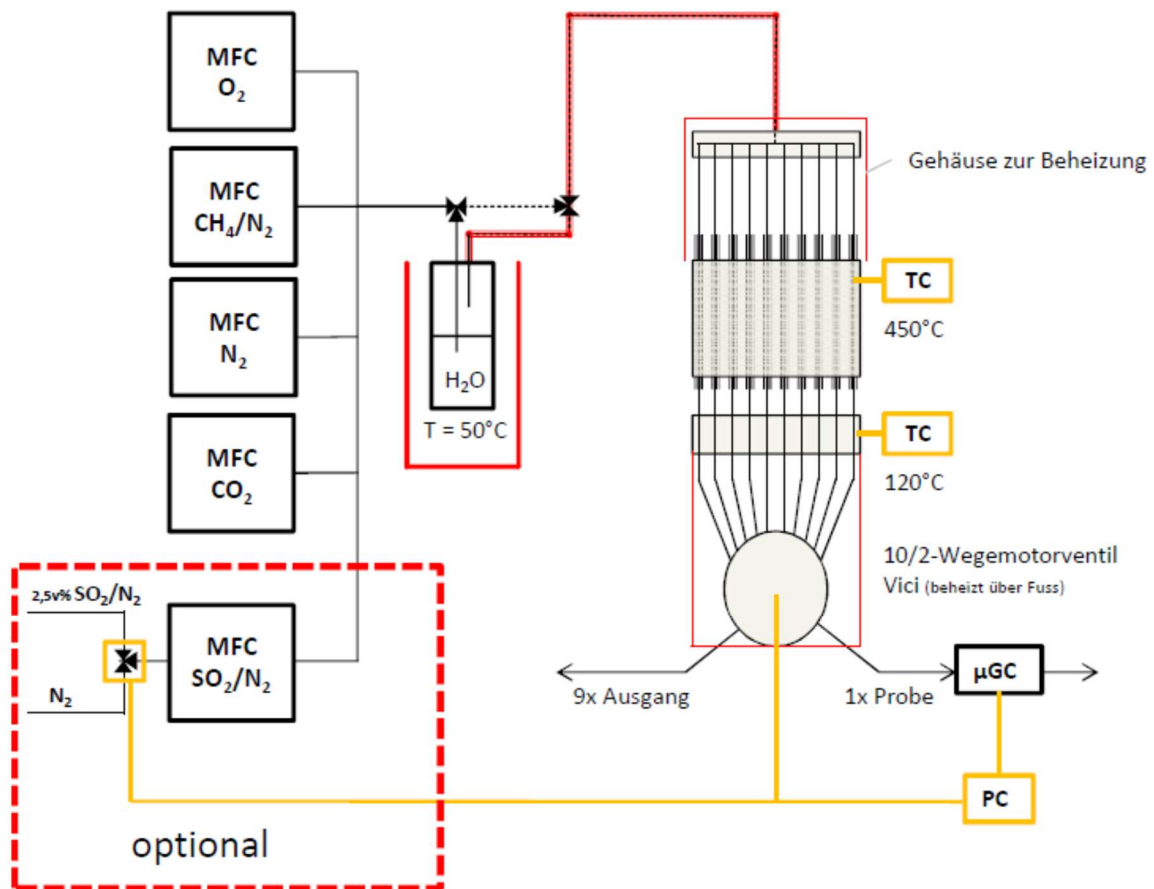


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Apparatur für die Langzeitalterung an der UdS

2.1.1.3 Ergebnisse von UdS Untersuchungen

Hochdurchsatz-Screening Treffer

Für die konventionellen Aktivitätsuntersuchungen im Strömungsrohrreaktor wurden diverse Materialien gewählt, welche zuvor über die Methode der eClRT für die Methanoxidation als am aktivsten identifiziert wurden. Die Zusammensetzung der Materialien wurde für das primäre Screening auf einen Edelmetallanteil von 3 mol-% bei gleichen Anteilen der binären Basisoxide von 48,5 mol-% festgelegt. Die Katalysatoren, welche im Rahmen dieses Projekts entwickelt worden sind, wurden mit Referenz Pulverproben (hergestellt bei HDE) verglichen. Die CH_4 -Umsatzkurven von beiden Referenzpulvern sind in der Abbildung 5 dargestellt.

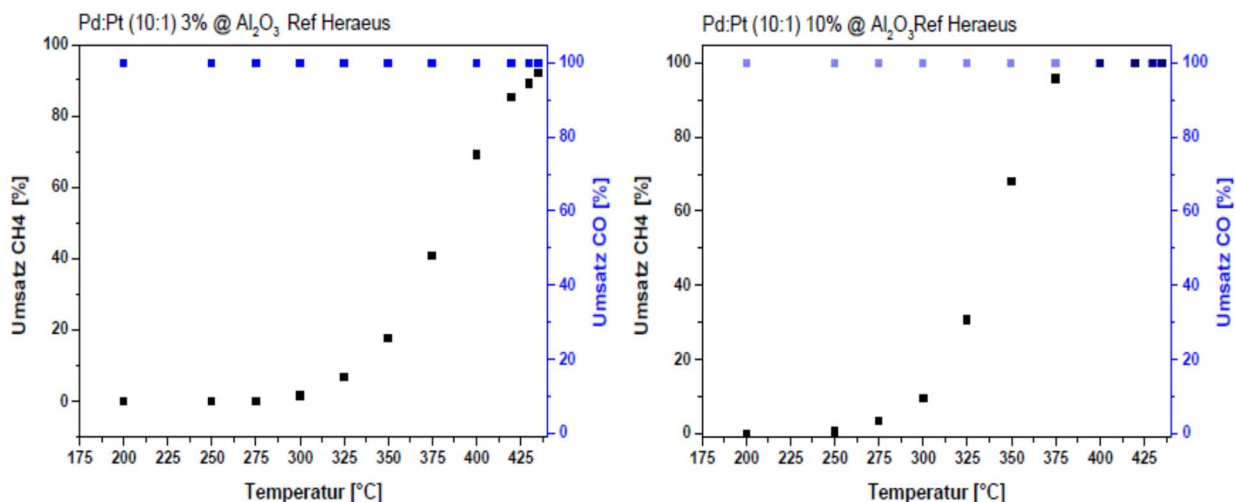


Abbildung 5 Umsatzkurven von CH₄ und CO für beide Referenzpulver (links 3% PtPd 1:10 auf Al₂O₃, rechts 10% PtPd 1:10 auf Al₂O₃)

Die CH₄-Umsatzkurven von zwei neuartigen Katalysatoren sind in der Abbildung 6 dargestellt und die entsprechenden light-off Temperaturen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Für die Präparation von Wabenkörpern wurden diese zwei Basisoxidsysteme ausgewählt und in einem geeigneten Maßstab (jeweils ca. 55 g) synthetisiert.

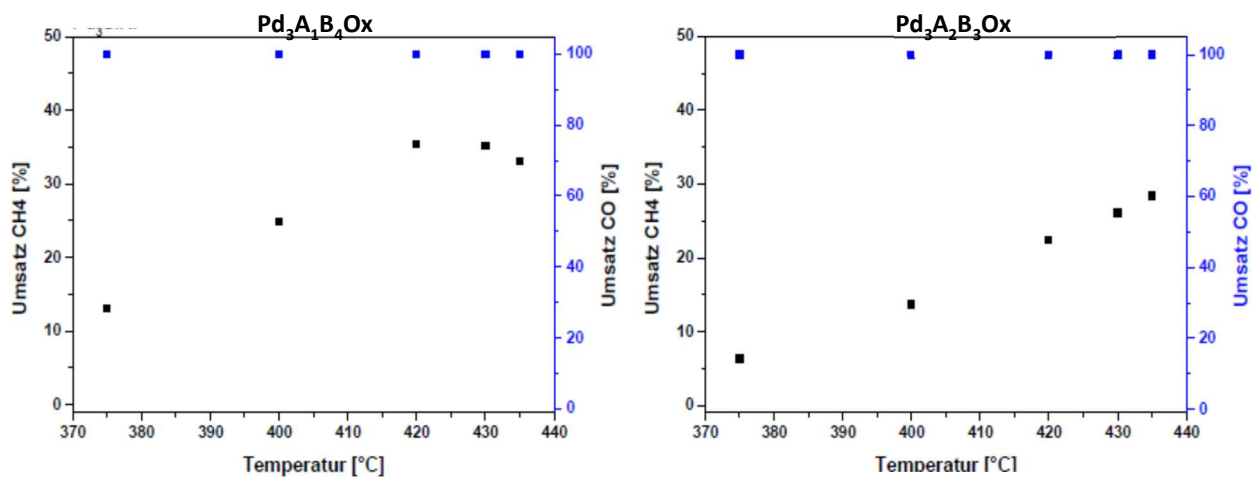


Abbildung 6 Umsatzkurven von CH₄ und CO für zwei neuartigen Katalysatoren (links 3%Pd auf A₁B₄O_x, rechts 3%Pd auf A₂B₃O_x)

Tabelle 3 T₅₀ CH₄ für beide Referenzproben und zwei vielversprechenden Katalysatoren

Material	Umsätze [%]			
	400 °C	420 °C	430 °C	435 °C
PtPd 1:10 10% @ Al ₂ O ₃ Ref. Heraeus	100,0	100,0	100,0	100,0
PtPd 1:10 3% @ Al ₂ O ₃ Ref. Heraeus	69,1	85,2	89,0	92,0
Pd 3% @ A ₁ B ₄ O _x	24,9	35,4	35,2	33,1
Pd 3% @ A ₂ B ₃ O _x	13,7	22,4	26,1	28,4

Pt geträgert auf A₂B₃O_x

Platin geträgert auf A₂B₃O_x (präpariert mit Sol-Gel-Präparation) zeigte vielversprechende Methanoxidationsaktivität in eCI_{RT}. Zur Übertragung der Probenpräparation von einem Sol-Gel-basierten Verfahren auf eine incipient-wetness-Imprägnierung wurde auf einem kommerziell verfügbaren A₂-Oxid das weitere Metall B₃ in Gehalten von 0 Gew-% bis 10 Gew-% imprägniert. Die Kalzinierung der imprägnierten Materialproben wurde mit einem der Sol-Gel-Präparation analogen Temperaturprogramm durchgeführt. In einem weiteren Imprägnierungsschritt wurden die Proben mit 3,5 Gew-% Platin imprägniert und erneut kalziniert. Für die B₃-freie Probe war bereits bei 375 °C ein Methanumsatz von 100% nachzuweisen, wohingegen für die mit 1 Gew-% B₃ imprägnierte Probe bei 435 °C voller Umsatz hinsichtlich des Methans festgestellt wurde. Auf Grund der hohen Umsätze über den untersuchten Temperaturbereich von 350 °C bis 475 °C wurde die Einwaage an Probe und Quarz auf jeweils 50 mg halbiert. Hierbei wurde bei 450 °C für die B₃-freie Probe voller Umsatz festgestellt. Die vier B₃-haltigen Proben wurden in einem Temperaturfenster von 325 °C bis 450 °C charakterisiert. Die Methanumsätze der B₃-armen Proben liegen hierbei bis 400 °C minimal (ca. 10%) über den der B₃-reichen Proben, ab 400 °C sind die Differenzen je Temperaturstufe noch geringer (ca. 5%). Als interessanteste Probe wurde das B₃-freie Material, also Pt 3,5 w-% auf kommerziellem A₂-Oxid identifiziert. Ein Vergleich mit der von HDE zur Verfügung gestellten Referenz Pd:Pt 10:1 3 Gew-% auf Al₂O₃ zeigt, dass ein Methanumsatz von ca. 10% bereits ab einer Temperatur von 275 °C vorliegt, wohingegen die Referenz erst ab 325 °C einen vergleichbaren Umsatz aufweist. Ein Methanumsatz von 97% wird ab einer Temperatur von 375 °C detektiert, 100% Umsatz ab 400 °C (siehe Abbildung 7).

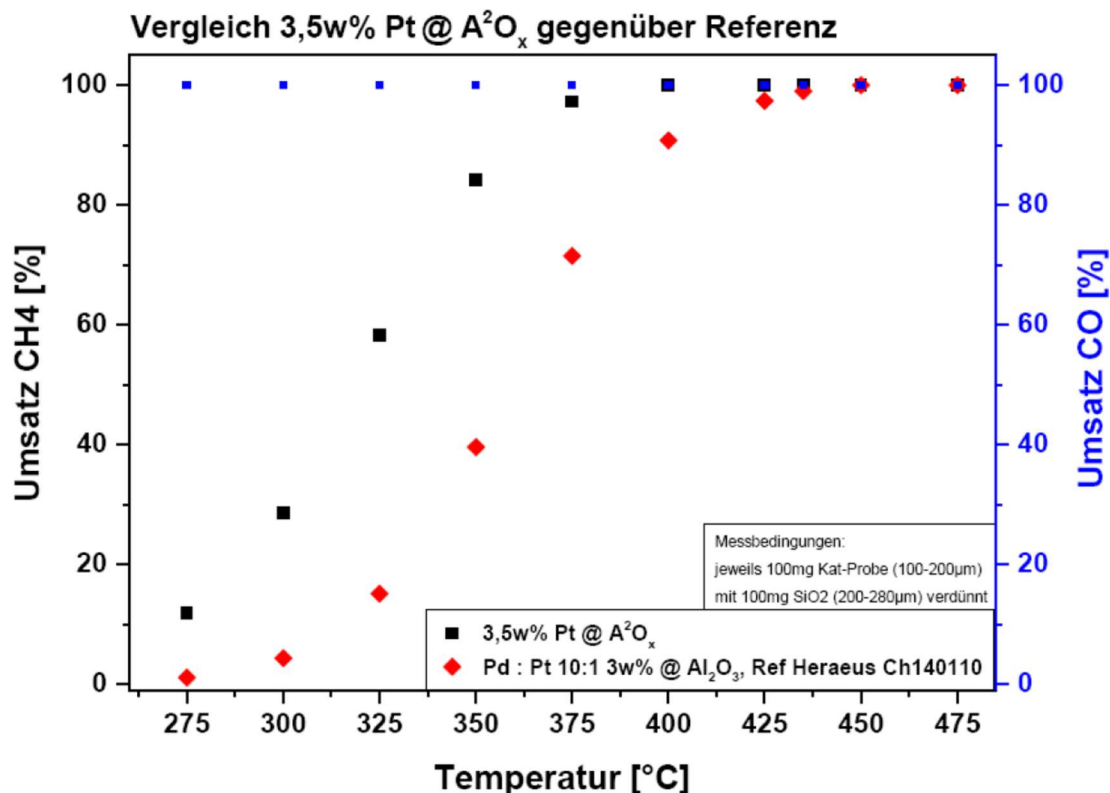


Abbildung 7 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs vom Referenzmaterial von Heraeus (Pd:Pt 10:1 3 Gew-% auf Al₂O₃) und mit Platin imprägnierten kommerziell verfügbaren A₂-Oxid.

Parallele Alterung von verschiedenen Referenzproben

8 Proben (3% PtPd 1:10 auf Al₂O₃) wurden bei HDE hergestellt, um den Einfluss von verschiedenen Herstellungsparameter (Trocknung, Tempern, Siebung, etc.) zu untersuchen. Diese Proben sind in der Abbildung 8 dargestellt und wurden gleichzeitig im Alterungsreaktor gealtert. In Abbildung 9 ist das Alterungsverfahren der 8 Proben im Vergleich zum Referenzkatalysator (140110) dargestellt.

Die 8 Proben weisen, trotz identischer EM-Kombination (PtPd 1:10), Beladung (3%) und Träger (Al₂O₃), deutliche Abweichungen in Alterungsverfahren auf und die Umsätze sind stark von der Präparation abhängig. Die Siebung vom Träger und die Trocknung in Stickstoff scheinen vorteilhaft zu sein für die Langzeitstabilität des Katalysators.

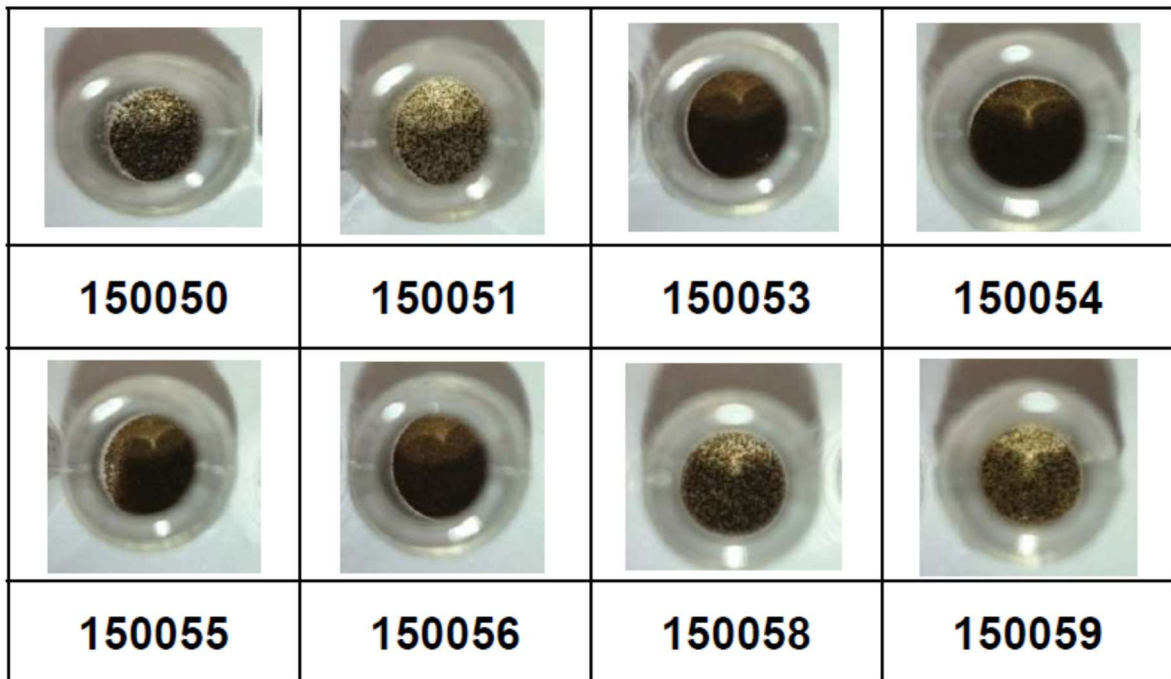


Abbildung 8 Fotografien der 8 Proben (3% PtPd 1:10 auf Al₂O₃) für die parallele Alterung

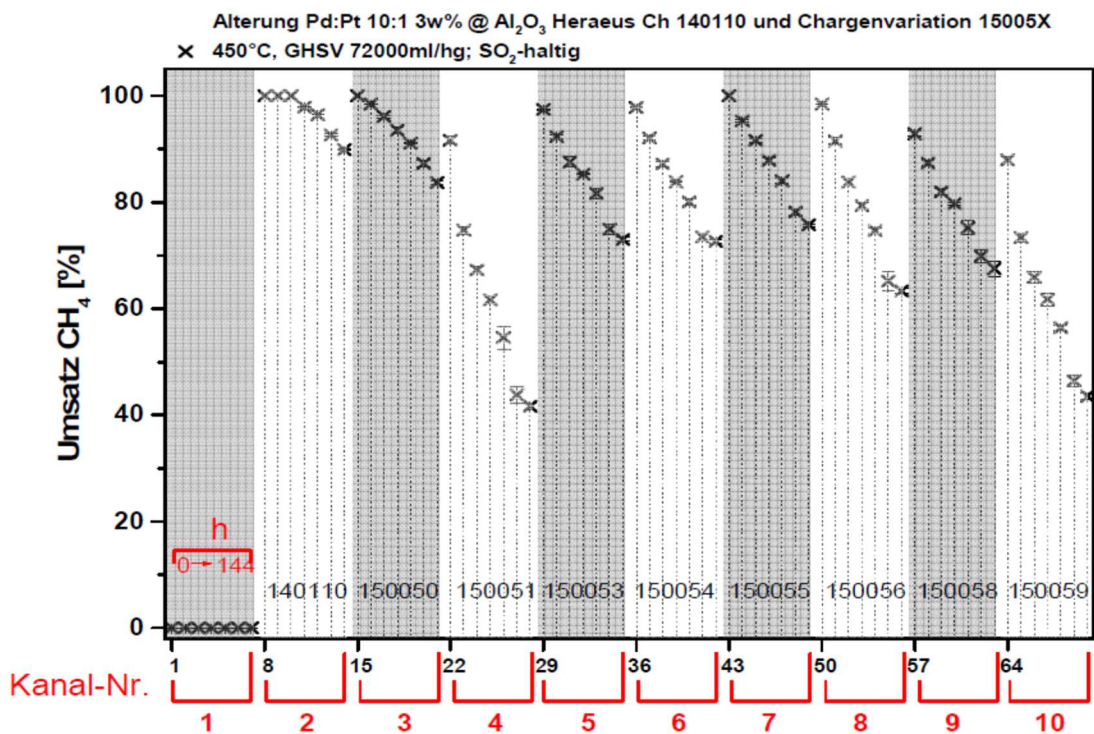


Abbildung 9 Alterungsverfahren von 8 Proben im Vergleich mit dem Referenzkatalysator

2.1.2 Ergebnisse der Arbeiten bei Heraeus

2.1.2.1 Teststand/Alterungsstand

Bei HDE wurde ein Gas-Teststand entsprechend angepasst (siehe Abbildung 10), damit die Ergebnisse der Universität des Saarlandes (an Pulverproben) an Wabenkatalysatorproben verifiziert werden können. Die Testgaszusammensetzung entspricht weitgehend der Gaszusammensetzung, die bei Uds für die Pulverproben verwendet wird (siehe Tabelle 4).



Abbildung 10 Fotografie des Teststandes bei HDE

Tabelle 4 Auflistung der Testgaskonditionen für die Aktivitätsuntersuchungen

Parameter	Wert
GHSV	50000 h ⁻¹ (N ₂)
H ₂ O	12,5%
CO ₂	12,5%
O ₂	9%
CH ₄	0,25%
CO	0,055%
NO	0,012%

Insbesondere die Erhöhung der S-Toleranz der Katalysatoren und damit die Stabilisierung der Katalysatoraktivität über einen längeren Zeitraum ist eine wichtige Voraussetzung um Katalysatoren für reale Biogasanlagen herstellen zu können. Deshalb wurde seitens HDE eine weitere Testanlage zur Durchführung von Alterungstests modifiziert, die eine Langzeitalterung in schwefelhaltigen Abgasen erlaubte. Die genauen Alterungsbedingungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5 Bedingungen in der Testanlage für die Langzeitalterung in schwefelhaltigen Abgasen

Temperatur	SO ₂	CH ₄	O ₂	Zeit	Balance
450 °C	20 ppm	3200 ppm	10%	2h40min	N ₂

2.1.2.2 Referenzkatalysatoren

Referenzkatalysatoren für DBFZ

Die folgende Referenzproben (Tabelle 6) wurden dem DBFZ und zum Einbau in das BHKW Sprotta bereitgestellt:

Tabelle 6 Auflistung der dem DBFZ zur Verfügung gestellten Referenzproben

Abmessungen	Ch. HCH	Stück	EM	Verhältnis	Konzentration	Bemerkungen
23x20mm-300cpsi	120792	2	PtPd	1:10	300g/ft ³	Variante A
23x20mm-300cpsi	120794	2	PtPd	1:10	300g/ft ³	Variante B
23x20mm-300cpsi	120796	2	Pd only	0:1	300g/ft ³	Variante C
23x20mm-300cpsi	121995	3	PtPd	1:10	300g/ft ³	Variante B frisch
23x20mm-300cpsi	121996	2	PtPd	1:10	300g/ft ³	Variante B gealtert 8h 850 °C Luft + 3%H ₂ O
23x20mm-300cpsi	130500	2	PtPd	1:10	300g/ft ³	Variante A
23x20mm-300cpsi	130501	2	PtPd	1:10	300g/ft ³	Variante B
23x20mm-300cpsi	130502	2	Pd only	0:1	300g/ft ³	Variante C

Referenzkatalysatoren für UDS

Die folgenden pulverförmigen Referenzproben (Tabelle 7) wurden der Universität des Saarlandes bereitgestellt:

Tabelle 7 Auflistung der der UDS zur Verfügung gestellten Referenzproben in Pulverform

Ch. HCH	Menge	EM	Verhältnis	Konzentration
120775	10 g	PtPd	1:10	10%
120891	10 g	PtPd	1:10	3%
140110	50 g	PtPd	1:10	3%

Diese Pulverproben wurden für die konventionellen Aktivitätsuntersuchungen im Strömungsrohrreaktor verwendet und verglichen mit den Katalysatoren, welche im Rahmen dieses Projekts entwickelt worden sind.

Referenzkatalysatoren für interne Messungen

Die internen Aktivitätsmessungen wurden an Keramikmonolithen (1" x 2" /400 cpsi) durchgeführt. Auf diesen Waben wurden ebenfalls einige Referenzkatalysatoren als Vergleichskatalysatoren präpariert – die neuen in dem Projekt entwickelten Beschichtungszusammensetzungen wurden gegen diese Referenzkatalysatoren gemessen. Variante B der Referenzkatalysatoren zeigte nach Untersuchungen beim DBFZ die vielversprechendsten Eigenschaften hinsichtlich Methanoxidation, weshalb diese Variante auch als Referenz herangezogen wurde. In Tabelle 8 ist der Referenzkatalysator dargestellt.

Tabelle 8 Referenzproben für interne Messungen bei HDE

Abmessungen	Ch. HCH	EM	Verhältnis	Konzentration	Bemerkungen
25,4x50,8mm-400cpsi	130911	PtPd	1:10	100g/ft ³	Analog Variante B

2.1.2.3 Ergebnisse der internen Untersuchungen

Scale up der vielversprechendsten UdS-Materialien

Zwei Basisoxide ($A_1B_4O_x$ und $A_2B_3O_x$), die bei den Untersuchungen an der Universität des Saarlandes als vielversprechend identifiziert wurden, sind von UdS in einer Menge von je 55 g synthetisiert worden. Diese Proben wurden dann bei HDE mit Edelmetall beschichtet und auf Testwabenkörper aufgebracht.

Die von UdS verwendete Präparationstechnik mittels Sol-Gel-Ansatz ist für größere Ansätze jedoch nicht geeignet. Daher wurden bei HDE Präparationsbedingungen für vielversprechende Basisoxidzusammensetzung $A_2B_3O_x$ entwickelt, die erlauben größere Mengen (kg-Maßstab) der Basisoxide herzustellen. Eine dritte Basisoxidzusammensetzung ($A_5A_2B_3O_x$) wurde auch bei HDE synthetisiert, edelmetallisiert und Testwaben hergestellt.

Tabelle 9 zeigt die gemessene T_{50} (Temperatur für 50% CH_4 -Umsatz) für diese 5 Testwaben. Diese Testwaben wurden mit einer Referenzprobe verglichen. Alle hieran gemessenen T_{50} -Werte liegen deutlich höher (~100 °C) als die für die Referenz erhaltenen Daten.

Tabelle 9 Auflistung der gemessenen T_{50} -Werte (Temperatur für 50% CH_4 -Umsatz) für die 5 von HDE hergestellten Testwaben mit Vergleich zum Referenzsystem auf Al_2O_3 -Basis

Beschreibung	EM	Verhältnis	Konzentration	T_{50} für CH_4 (°C)
Referenz auf Al_2O_3	PtPd	1:10	100 g/ft ³	516
UdS $A_1B_4O_x$	PtPd	1:10	100 g/ft ³	598
UdS $A_2B_3O_x$	PtPd	1:10	100 g/ft ³	605
Heraeus $A_2B_3O_x$	PtPd	1:10	100 g/ft ³	34% @ 600 °C
Heraeus $A_2B_3O_x$	Pt only	1:0	3% (86,2 g/ft ³)	14% @ 600 °C
Heraeus $A_5A_2B_3O_x$	PtPd	1:10	100 g/ft ³	605

Es zeigte sich, dass ein Augenmerk auf weitere, grundlegende Untersuchungen zum Material-Scale-Up der durch die UdS identifizierten Material-Kombination gelegt werden musste, um positive Ergebnisse aus dem Hochdurchsatzscreening erfolgreich in den industriellen Maßstab zu überführen.

Internes Screening

Ein Screening mit im Hause entwickelten Materialkombinationen (an Edelmetallen und Trägeroxiden) wurde auch durchgeführt. Diese wurden hinsichtlich der initialen (Frischzustand) und gealterten (nach S-Alterung) Methanaktivität untersucht.

PtPd auf dotierten Al_2O_3

Dotierung mit A_1O_x und A_2O_x

Die Dotierung von Al_2O_3 mit verschiedenen Oxiden kann die Performance der katalytischen Systeme, sowohl im frischen als auch gealterten Zustand verbessern. Verschiedene kommerziell erhältliche dotierte Aluminiumoxide wurden untersucht. Der Edelmetallgehalt der hergestellten Katalysatoren entspricht dem Referenzsystem (PtPd 1:10, 100 g/ft³), so dass nur der Einfluss der Dotierung betrachtet wurde. Zwei unterschiedliche Dotierungsmetalloxide (A_1O_x , A_2O_x) wurden untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Diagramme zeigen die T_{50} – Werte (Temperatur bei der 50% des im Testgas enthaltenen Methans umgesetzt wird) jeweils für den frischen und gealterten Zustand.

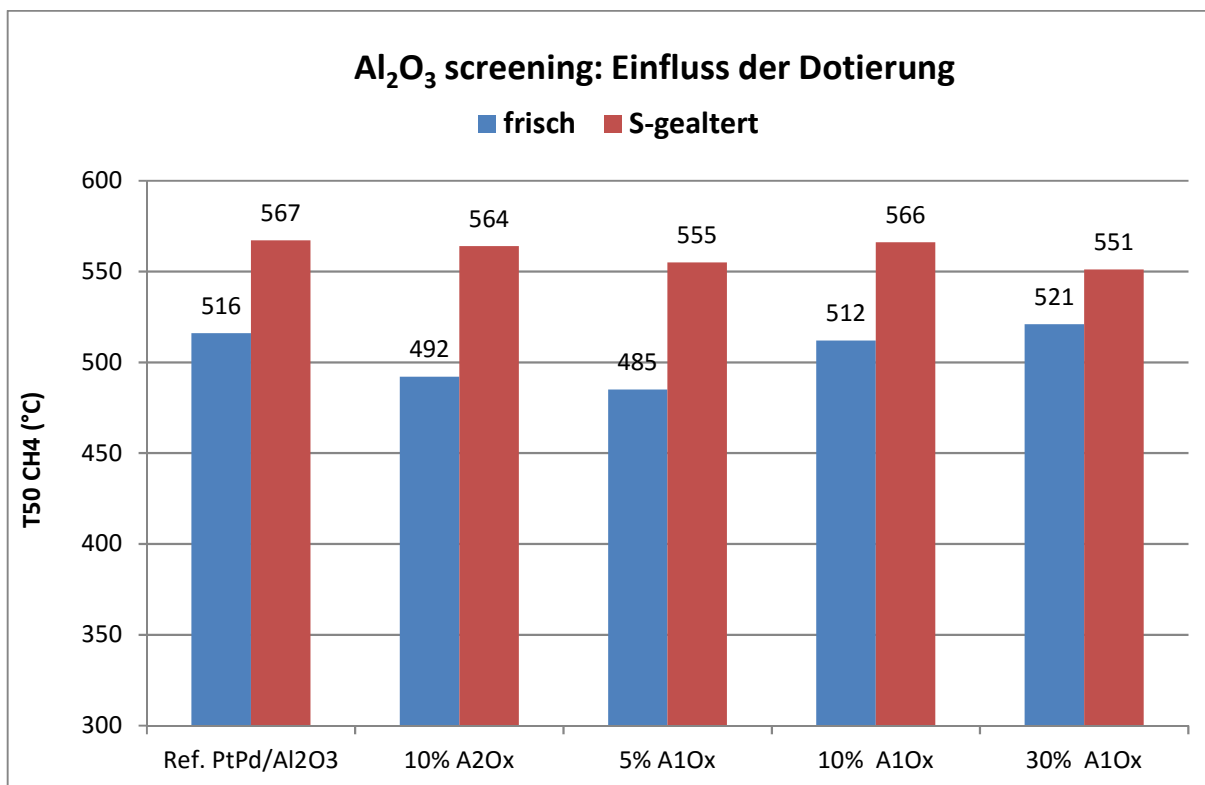


Abbildung 11 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Methan- T_{50} -Werte für Wabenprobenkörper mit unterschiedlich dotierten Aluminiumoxiden und einer Imprägnierung mit einer Kombination der Edelmetalle Pt und Pd sowie die Referenzprobe

Die Dotierung von 5% Al_2O_x und 10% B_2O_x zeigt einen positiven Effekt auf die Frischaktivität der PtPd-Katalysatoren. Die Dotierung mit 5% Al_2O_x scheint im Vergleich zum Referenzkatalysator ebenfalls die Aktivität im gealterten Zustand zu stabilisieren. Andererseits wirken sich höhere Dotierungen (30% Al_2O_x) wieder negativ auf die Katalysatoraktivität aus. Für jede Dotierung muss deshalb ein Konzentrations-Optimum gefunden werden.

Dotierung mit B_2O_x

Um den Einfluss des Trägermaterials besonders auf die Langzeitstabilität des Katalysators zu ermitteln, wurden zwei weitere Katalysatoren mit zu Al_2O_3 alternativem Trägermaterial B_2O_x präpariert und im Teststand hinsichtlich Methanumsetzung untersucht:

- PtPd 1:10 100 g/ft³ geträgert auf Mischung aus 50% Al_2O_3 -50% B_2O_x
- PtPd 1:10 100 g/ft³ geträgert auf reinem B_2O_x

In Abbildung 12 ist die Aktivität der Katalysatoren in frischem und gealtertem Zustand im Vergleich zum Referenzkatalysator dargestellt. Der Katalysator auf reinem B_2O_x als Trägermaterial bringt keine Vorteile in der Methanaktivität gegenüber dem Referenzsystem auf Al_2O_3 . Allerdings wird eine höhere Schwefeltoleranz mit ΔT (frisch – gealtert) von ca. 30 °C beobachtet – das Referenzsystem weist hier beim Alterungsverhalten ein ΔT von ca. 50 °C auf.

Der Katalysator auf der Trägermischung Al_2O_3 und B_2O_x weist eine vergleichbare Aktivität wie die Referenz auf, könnte jedoch wegen der besseren Schwefeltoleranz des B_2O_x - Anteils eine interessante Langzeitaktivität aufweisen.

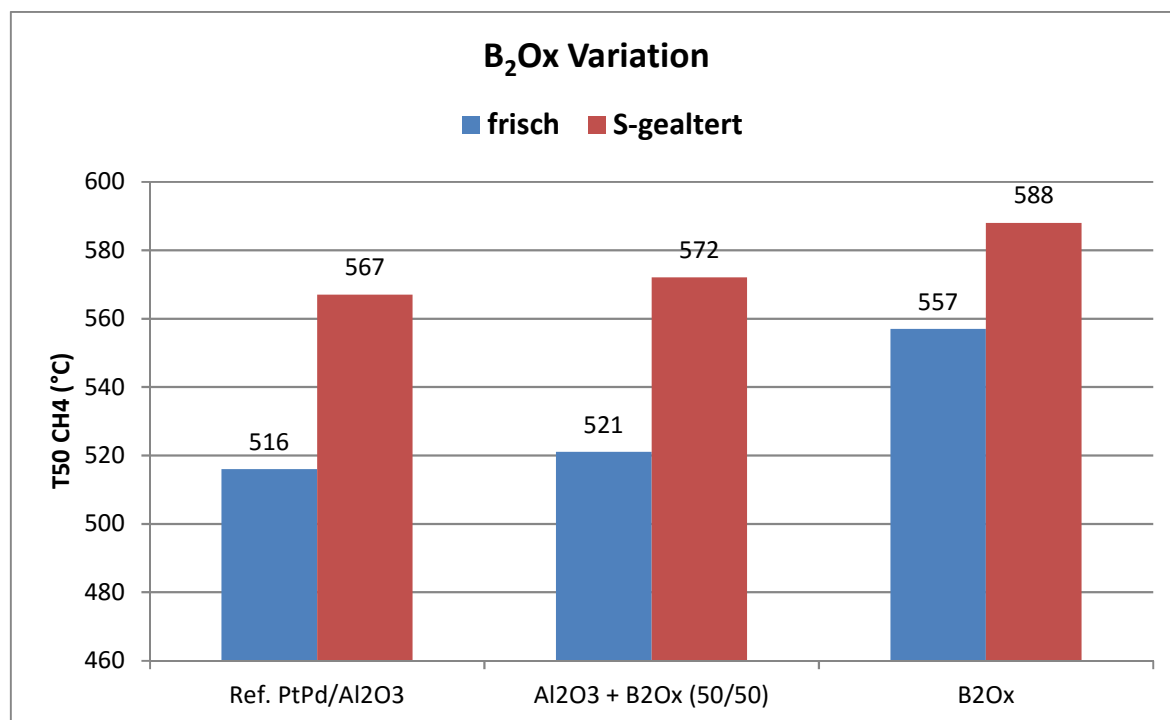


Abbildung 12 Vergleich Methan- T50-Werte / Katalysatorprobenkörper PtPd auf Al_2O_3 / B_2O_x -Mischung und reinem B_2O_x gegen Referenzprobe

Dotierung mit A_6O_x

Ein weiteres Metalloxid A_6O_x ist nach Literaturangaben besonders geeignet, Pd zu stabilisieren. Es wurden einige Katalysatoren mit A_6O_x -dotiertem Al_2O_3 und auf reinem A_6O_x hergestellt, um diese stabilisierende Wirkung zu testen. Die Imprägnierung mit Edelmetall erfolgte gleich dem Referenzsystem (PtPd 1:10, 100 g/ft³), um einen direkten Einfluss des Trägermaterials beobachten zu können.

In Abbildung 13 sind auch hier die T_{50} -Werte der verschiedenen Systeme im Vergleich zur Referenz dargestellt. Die Wahl des Trägermaterials Al_6O_x hat kaum Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren in frischem Zustand. Nach S-Alterung zeigt sowohl der Katalysator auf reinem A_6O_x als auch der Katalysator auf A_6O_x -dotiertem Al_2O_3 einen geringeren Aktivitätsverlust im Vergleich zum Referenzkatalysator, was darauf schließen lässt, dass die S-Toleranz dieser beiden Systeme höher ist.

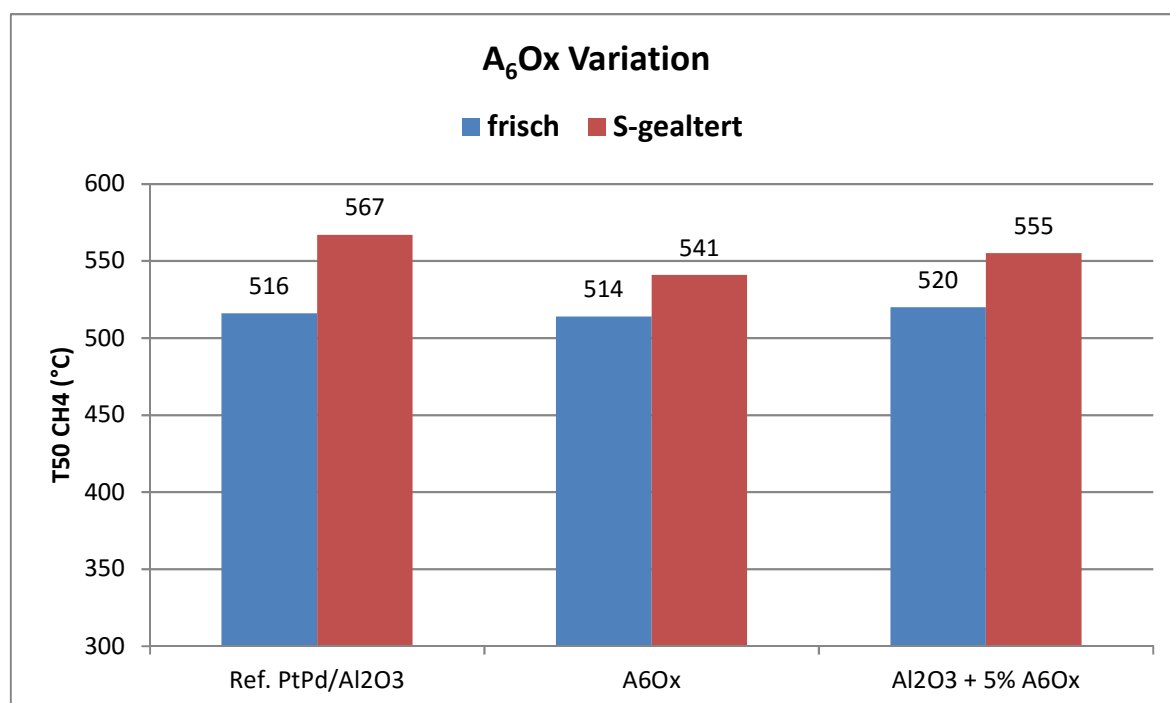


Abbildung 13 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Methan- T_{50} -Werte für Wabenprobenkörper mit A_6O_x dotierten Aluminiumoxid und einer Imprägnierung mit einer Kombination der Edelmetalle Pt und Pd sowie die Referenzprobe

Edelmetall-Kombination

Es ist bekannt, dass Pd das effektivste Edelmetall für die Methanoxidation darstellt, jedoch kann eine Mischung oder Legierung mit anderen Edelmetallen besonders für die Stabilität und S-Toleranz einen positiven Effekt ergeben.

A_6O_x eignet sich zur Stabilisierung von Pd und Katalysatoren geträgert auf A_6O_x zeigten eine verbesserte Aktivität nach S-Alterung im Vergleich zum Referenzkatalysator PtPd 1:10 (100g/ft³) geträgert auf Al_2O_3 . Einige Katalysatormuster mit verschiedenen EM-Kombinationen wurden mit diesem Trägermaterial

gefertigt und in unserer Anlage untersucht. In Abbildung 14 sind die verschiedenen Edelmetallkombinationen dargestellt, die untersucht worden sind.

Die Zugabe von Rh hat einen leicht positiven Effekt auf die Aktivität in frischem Zustand, die S-Toleranz des Katalysators wird jedoch verschlechtert.

Die zwei neuen EM-Kombinationen zeigen im Frischzustand verbesserte CH₄ - Oxidation und eine um ca. 20 °C niedrigere Light-off-Temperatur im Vergleich zur Referenz. Die neue Kombination (1) weist darüber hinaus auch eine verbesserte S-Toleranz auf und der Katalysator zeigt eine bessere Aktivität nach S-Alterung. Demgegenüber ist die S-Toleranz bei der zweite Kombination geringer und die Light-off-Temperatur im Vergleich zum PtPd-Katalysator geträgert auf A₆O_x um ca. 30 °C höher.

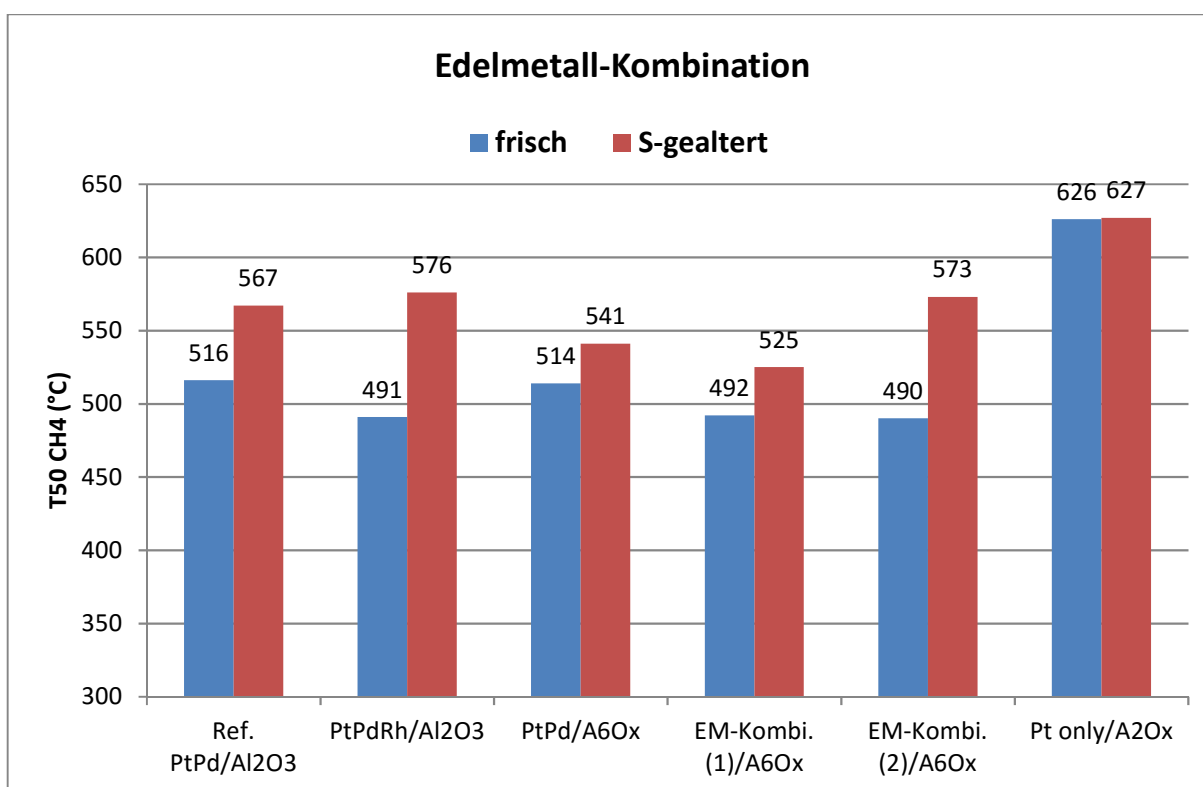


Abbildung 14 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Methan-T₅₀-Werte für Wabenprobenkörper mit verschiedenen EM-Kombinationen sowie die Referenzprobe

Pt auf A₂O_x als Träger hatte sich bei den Untersuchungen an der UdS in der High-Throughput-Anlage als vielversprechende Zusammensetzung gezeigt. Leider ließen sich die Ergebnisse der in Saarbrücken gemessenen Pulverproben bei Übertragung auf beschichtete Wabenkörper nicht verifizieren. Bei Beschichtung von Probewaben mit dieser Zusammensetzung liegt die gemessene Aktivität deutlich niedriger als die Referenz. Die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten zwischen Pulverproben und Wabengeträgerten Katalysatoren müssen noch untersucht werden. Dennoch zeigt dieses Pt-basierte Systeme eine hohe S-Toleranz und die Aktivität nach S-Alterung entspricht annähernd der Aktivität im Frischzustand. Dieses Pt-reiche System wurde weiter untersucht, um zu erfahren, in welcher Form Pt als „Schutz“ für das aktive, aber alterungsanfällige Pd eingesetzt werden kann.

Katalysatorsystem mit Pt „Schutz“ Katalysator

In Abbildung 16 unten sind die Ergebnisse von drei unterschiedlichen Katalysatorsystemen dargestellt (Kombinationen mit 2 verschiedenen Katalysatorwaben). Das erste System (141226+141230) basiert auf den ursprünglichen Referenzkatalysatoren geliefert an DBFZ (Variante B). Diese ursprüngliche Referenz (141226) ist ein PtPd 1:10 (300g/ft³) Katalysator geträgert auf reinem Al₂O₃. Eine unbeschichtete Wabe (141230) wurde in unserer Anlage vor der Referenz eingebaut, um die Raumgeschwindigkeit konstant zu behalten.

Die Wabe 141228 basiert auf derselben EM-Kombination jedoch geträgert auf Al₂O₃ dotiert mit 5% Al₁O_x, welches vielversprechende S-Toleranz aufweist. Ein Pt-reicher Katalysator 141227 wurde vor 141228 eingebaut als „Schutzkatalysator“.

Das dritte System (141228+141227) basiert auf EM-Kombination (1) (300g/ft³) geträgert auf demselben dotierten Al₂O₃. Das dritte System zeigt eindeutig einige Vorteile gegenüber dem Referenzsystem basierend auf Variante B und weist niedrigere CH₄-Light-off-Werte sowohl im frischen, als auch gealtertem Zustand auf. Diese drei Systeme wurden ebenfalls als Muster an das DBFZ für weitere Tests unter Realgasbedingungen geliefert. Dabei zeigte das System basierend auf EM-Kombination (1) ebenfalls verbesserte Langzeitstabilität in der realen Biogasanlage.

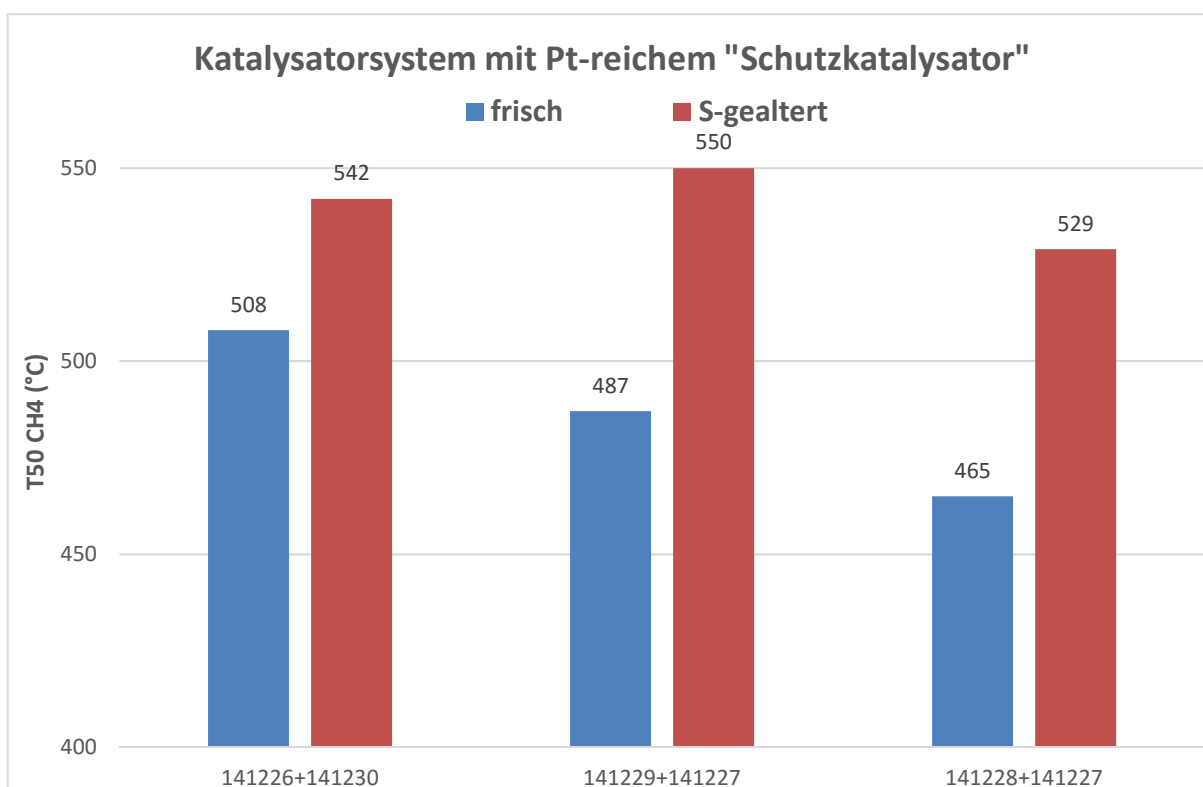


Abbildung 15 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Methan- T₅₀-Werte für Katalysatorsystem mit verschiedenen EM-Kombinationen

2.1.2.4 Demonstrator

Die besten Ergebnisse in Hinsicht Frischaktivität und Langzeitverhalten wurden bisher mit Katalysatorsystemen basierenden auf Edelmetall-Kombination (1), geträgert auf dotiertem Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Al}_2\text{O}_x$) als Hauptkatalysator und vorgeschaltetem Schutzkatalysator erhalten. Dieses Kombinationssystem wurde deshalb für die Herstellung eines Demonstrators zum Test unter realen Bedingungen an einer Biogasanlage ausgewählt.

Es wurde ein bauliches Konzept für die Herstellung und den Aufbau der beiden Katalysatormodule erarbeitet und dieses mit CES abgestimmt. Abbildung 16 zeigt schematisch den Aufbau und Anpassung der Katalysatormodule in den Abgasstrang der Biogasanlage.

Auf Grund von Lieferverzögerungen bei den Rohwaben, notwendigen Anpassungen/Umbau der Produktionsanlagen zur Beschichtung der Waben und Verzögerungen beim externen Gehäuseverpacker konnte der Demonstrator erst in KW 27 fertiggestellt werden. Der Einbau und erste Messungen erfolgten am 7. Juli in der Biogasanlage in Karsdorf unter Anwesenheit von CES, DBFZ und HDE.

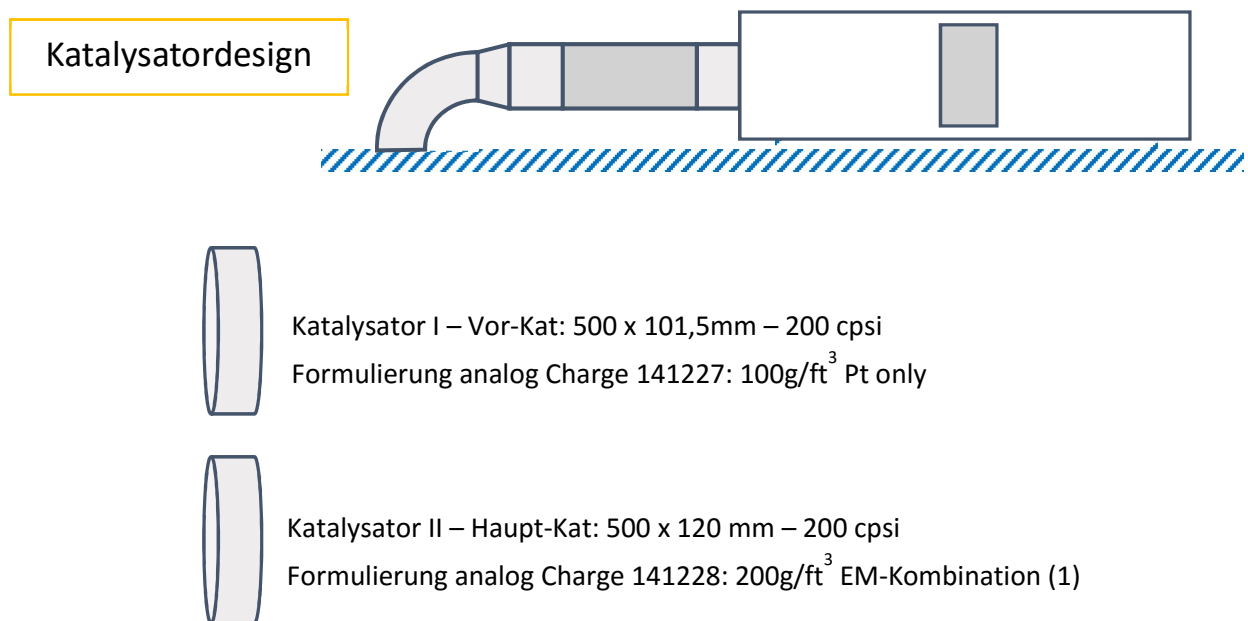


Abbildung 16 Schematische Darstellung des Demonstratoraufbaus

2.1.3 Ergebnisse der Arbeiten am DBFZ

2.1.3.1 Aufbau der Testapparaturen

Stationärer Versuchsstand VGA (Vergleichsapparatur)

Die Apparatur sollte grundsätzlich sowohl für die Verwendung von Modellabgasen (mit Methan oder Propan als Modellschadstoff) als auch für die Verwendung von realen Abgasen ausgelegt werden.

Am DBFZ war bereits eine Anlage zur Testung von Katalysatoren (KDA/VGA) mit stark vereinfachtem Modellabgas (Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisch; Kohlenwasserstoff: Methan oder Propan; Kohlenwasserstoffkonzentration im ppm-Bereich) vorhanden. Im Rahmen dieses Projektes waren Untersuchungen von monolithischen Wabenkörperkatalysatoren mit einem möglichst realen Abgas vorgesehen. Daher sollte eine Erweiterung dieser Anlage erfolgen, um ein Modellabgas mit komplexerer Zusammensetzung, d.h. möglichst realem Abgas, erzeugen zu können.

Die Zusammensetzung des Modellabgases wurde an die eines mit Biomasse betriebenen Blockheizkraftwerkes (BHKW) angelehnt und im Projektkonsortium abgestimmt. Die in Tabelle 10 aufgeführte Gaszusammensetzung wurde als Grundlage für die Anlagenauslegung herangezogen.

Tabelle 10 Zusammensetzung eines typischen Abgases eines Biogas-BHKW (nach Ottomotorprinzip)

Abgaskomponente	Konzentration
H ₂ O	12 Vol.-%
CO ₂	12,5 Vol.-%
O ₂	9 Vol.-%
CH ₄	2500 ppm
CO	550 ppm
NO	120 ppm
NO ₂	40 ppm
SO ₂	10 ppm
N ₂	Rest

Formaldehyd wurde aus Sicherheitsgründen lediglich im Realgasversuch an der Biogasanlage gemessen. Der Effekt auf die Versuche wurde als vernachlässigbar eingestuft.

Das Betreiben der Anlage mit NO₂ durch direkte NO₂-Einspeisung war am DBFZ aus sicherheitstechnischen Gründen nicht möglich. Die am DBFZ als „komplexeres Modellabgas“ bezeichnete und verwendete Gasmischung war demnach wie in Tabelle 11 aufgeschlüsselt zusammengesetzt. Eine Fotografie der erweiterten KDA/VGA ist in Abbildung 17 zu sehen.

Tabelle 11 Zusammensetzung des als „komplexeres Modellabgas“ bezeichneten Testgases

Testgaskomponente	Konzentration
H ₂ O	12 Vol.-%
CO ₂	12,5 Vol.-%
O ₂	9 Vol.-%
CH ₄	2500 ppm
CO	550 ppm
NO	120 ppm
SO ₂	10 ppm (nur nach Bedarf zugeschaltet)
N ₂	Rest



Abbildung 17 Fotografie der erweiterten KDA/VGA (im Aufbau)

Auf die wesentlichen Komponenten der Anlage wird im Folgenden eingegangen. Die Gasversorgung erfolgte über Druckgasflaschen. Zudem bestand die Möglichkeit, die Anlage über das im Technikum des DBFZ vorhandene Druckluft- und Stickstoffnetz mit Luft (trocken) und Stickstoff zu versorgen.

In Abbildung 18 ist der schematische Aufbau skizziert. Die Gasmischung wurde mit Hilfe von mehreren Massenflussreglern und einem Verdampfersystem (für Wasser) realisiert. Über eine beheizte Leitung gelangte die Gasmischung in den Reaktor aus Quarzglas, in dem der zu testende Katalysator untergebracht war. Die Beheizung erfolgte über einen Klapprohfen.

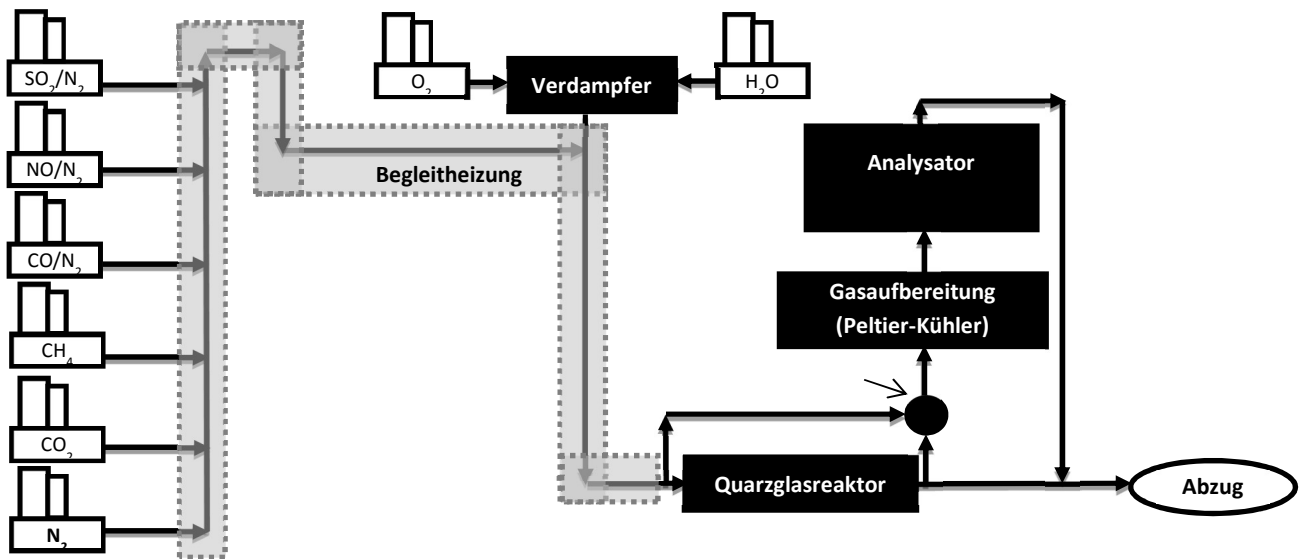


Abbildung 18 Schematische Zeichnung der erweiterten Anlage zur Testung von Katalysatoren (KDA/VGA)

Die Bestimmung der Gaszusammensetzung (O_2 , CO_2 , CO , CH_x , NO) erfolgte mittels eines Infrarotgasanalysators mit integriertem paramagnetischem Sauerstoffanalysator. Dem Analysator war eine Gasaufbereitung (Peltier-Kühler) vorgeschaltet, um das Wasser vor Eintritt in den Analysator zu entfernen. Die Gasaufbereitung war zwingend erforderlich, um die Detektion der einzelnen Komponenten des komplexeren Modellabgases mit dem Analysator zu ermöglichen. Aus dem Konzentrationsunterschied einer Schadstoffkomponente vor und nach dem Katalysator wurde deren Umsatz berechnet.

Die Auftragung des ermittelten Umsatzes gegen die Temperatur am Katalysator wird als Temperatur-Umsatz-Kurve bezeichnet, mit deren Hilfe die Bestimmung der kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor) erfolgen kann, wenn der Reaktionsmechanismus bekannt oder vereinfacht angenommen werden kann.

Die Testung der monolithischen Katalysatoren unter ähnlichen Strömungsbedingungen wie an einem BHKW erfolgte mit Hilfe des in Abbildung 19 skizzierten Reaktors.

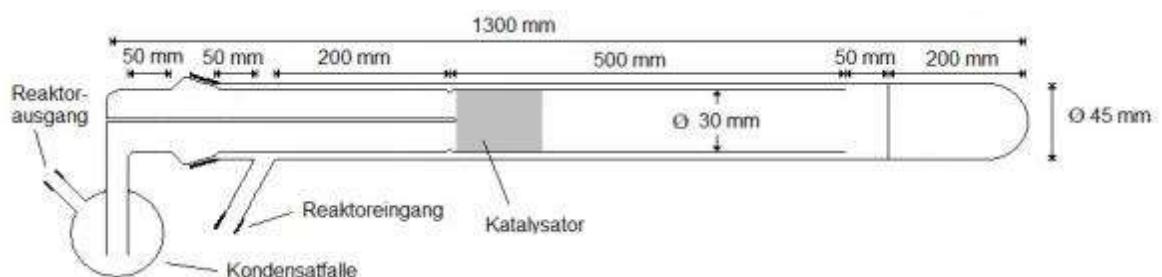


Abbildung 19 Skizze des Reaktors (VGA-Reaktor) zur Testung der monolithischen Katalysatorproben

Ein Versuch mit leerem Reaktor ergab, dass bei Verwendung des komplexen Modellabgases erst ab einer Temperatur von 550 °C eine Beeinflussung der Gaszusammensetzung durch das System selbst stattfindet. Damit ist die Aufzeichnung von Temperatur-Umsatz-Kurven bis 550 °C problemlos möglich.

Mobiler Versuchsstand MoKatTA (Mobile Katalysatorortestanlage)

Der Aufbau einer mobilen Katalysatorortestanlage (MoKatTA) erfolgte, um die im Rahmen dieses Projektes zu entwickelnden Katalysatoren auch direkt an einem BHKW testen zu können, d.h. Temperatur-Umsatz-Kurven direkt vor Ort mit realem Abgas aufzeichnen zu können, was allein durch die Installation entsprechender Probenkörper im Abgaskanal des BHKW, wie das bereits zur der Alterung der Referenzkatalysatoren realisiert wurde, nicht möglich ist.

Bei der Konzeptionierung wurden die Unterbringung in einem Container oder in einem Anhänger sowie die Integration eines entsprechenden Aufbaus direkt in einem BHKW in Erwägung gezogen. Die Entscheidung fiel auf die Unterbringung in einem Anhänger. Der separate Aufbau (im Vergleich zum integrierten) ermöglicht den störungsfreien Betrieb des BHKW sowie Untersuchungen an mehreren Anlagen und durch die Unterbringung in einem Anhänger kann die Anlage ohne großen Aufwand transportiert werden (im Vergleich zu einem Container).

Anlagenkonzept:

Eine schematische Darstellung des Aufbaus der MoKatTA befindet sich in Abbildung 20. Die Versorgung der MoKatTA mit elektrischer Energie erfolgt über eine Einspeisesteckdose nach CEE-Norm (400 V, 16 A, Drehstrom) durch das BHKW. Gleichzeitig ist vorgesehen, Fehlermeldungen von der MoKatTA an das BHKW über einen potentialfreien Meldekontakt zu übertragen. CES ist dann in der Lage, über das Internet Fehlermeldungen zentral zu empfangen und kann diese an das DBFZ weiterleiten, damit eine Überprüfung vor Ort durchgeführt werden kann.

Das Konzept (siehe Abbildung 20) sieht weiterhin vor, dass die Anlage von dem Teil einer beheizten Transferleitung, welcher mit dem Reaktor verbunden ist, bis zur Abgasleitung nach dem Seitenkanalverdichter in dem Anhänger untergebracht ist. Die Hochtemperaturgasentnahmesonde (HTES) wird auf dem Dach des BHKW installiert und ist mit dem anderen Ende der beheizten Transferleitung verbunden.

Über die HTES wird Abgas aus dem Abgaskanal eines BHKW, welcher sich auf dessen Dach befindet, entnommen. Mit Hilfe der Sonde wird die Temperatur des Abgasteilvolumenstroms von ca. 460 °C auf 180 °C abgesenkt, um den Transfer über die beheizte Leitung (Seele aus Polytetrafluorethylen) zu ermöglichen. Die Sonde wird über einen 2 ½“- Stutzen, welcher bereits für die Staubmessung (siehe 4. Zwischenbericht) durch CES angebracht wurde, mit dem Abgaskanal verbunden.

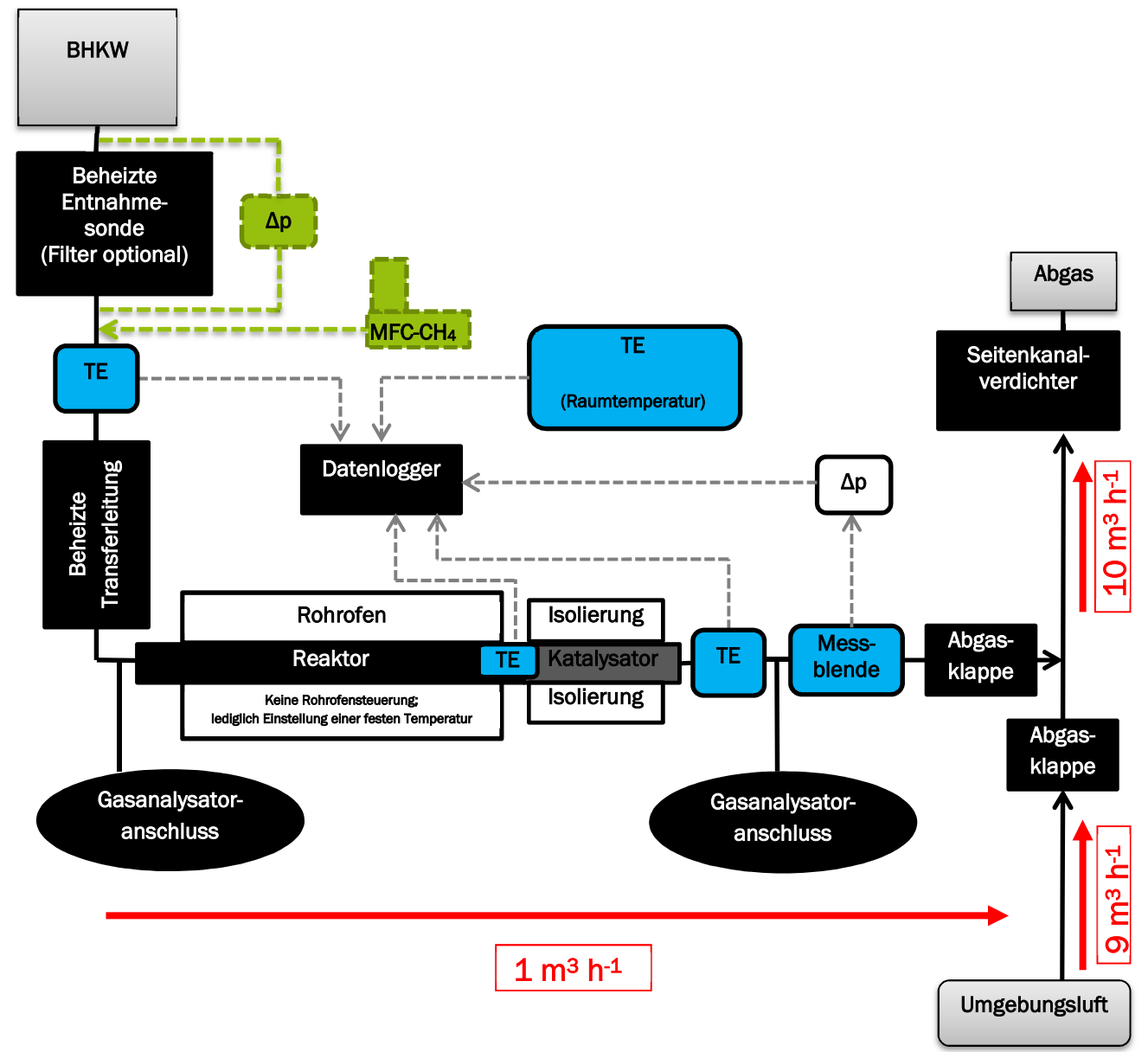


Abbildung 20 Schematische Darstellung des Aufbaus der MoKatTA

Nach der HTES ist ein NC-Ventil installiert, mit welchem im Notfall der Abgasteilvolumenstrom hin zur MoKatTA unterbrochen werden kann. Unmittelbar vor dem NC-Ventil wird die Abgastemperatur durch ein Thermoelement überwacht. Sollte aus irgendeinem Grund die Temperatur des Abgasteilvolumenstroms vor dem Ventil 180 °C überschreiten, wird das Ventil geschlossen, um die Seele aus Polytetrafluorethylen der beheizten Transferleitung vor Beschädigungen bzw. Zerstörung zu schützen.

Die Transferleitung ist stromabwärts mit dem Reaktor verbunden, welcher teilweise in einem Rohröfen untergebracht ist. Über den Rohröfen soll die Temperatur des Abgases wieder auf die ursprüngliche Abgastemperatur erhöht werden bzw. sollen entsprechende Temperaturrampen zur Aufzeichnung von Temperatur-Umsatz-Kurven vor Ort gefahren werden, wie es auch bei der VGA mit simuliertem Abgas durchgeführt wird.

Der Reaktor besteht im groben aus zwei Teilen. Der vordere Teil des Reaktors ist im Rohrofen untergebracht und dient zur Erwärmung des Abgasteilvolumens auf eine gewünschte Temperatur. Der hintere Teil des Reaktors befindet sich nicht mehr in der beheizten Zone des Rohrofens. In diesem wird der zu testende Katalysator untergebracht. Damit sollen die Bedingungen in einem Abgaskanal nachgestellt werden, in denen der Katalysator nicht durch Strahlungswärme (durch einen Ofen) sondern durch den Wärmestrom des Abgas auf die entsprechende Betriebstemperatur gebracht wird.

Unmittelbar vor und hinter der Position, an welcher die Katalysatoren eingesetzt werden, sind Stutzen zur Installation von Thermoelementen angebracht, um die Temperaturen vor und nach dem Katalysator bestimmen zu können. Ebenso wurden Gasentnahmestutzen am Reaktoreingang und Reaktorausgang zur Konzentrationsbestimmung der einzelnen Abgaskomponenten angebracht. Nachdem Reaktor erfolgt die Bestimmung des Abgasteilvolumenstromes über eine Messblende, welche auf die Bedingungen vor Ort angepasst und kalibriert wurde.

Über einen Seitenkanalverdichter, der saugseitig mit dem Reaktor verbunden ist, wird ein Abgasteilvolumenstrom über den Reaktor und die Transferleitung aus dem Abgaskanal des BHKW in Höhe von ungefähr einem $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (im Normzustand) gezogen. Der Seitenkanalverdichter selbst ist für die Förderung eines Volumenstromes von $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (im Normzustand) ausgelegt. Zum Schutz vor thermischer Überlastung des Seitenkanalverdichters oder vor Unterschreitung des Abgastaupunktes in dessen Inneren wird gezielt Umgebungsluft zur Verdünnung im Verhältnis 1 zu 9 mit angesogen. Die Abstimmung der beiden Volumenströme - Abgasteilstrom durch den Reaktor in Höhe von $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und Verdünnungsluftvolumenstrom von $9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ - wird über zwei Abgasklappen manuell eingestellt, da die strömungsmechanischen Bedingungen vor Ort (Überdruck auf dem Abgaskanal des BHKW, Druckverlust über die Gasentnahmesonde, Transferleitung und Reaktor) nur schwer abschätzbar sind.

Die Verwendung eines Vorfilters, welcher in der HTES installiert werden kann, die Bestimmung des Druckverlustes über die Sonde sowie die Einspeisung von zusätzlichen Methan aus einer Druckgasflache über einen MFC für weiterführende Aktivitätsuntersuchungen wurden als Option mit vorgesehen.

Die Aufzeichnung der Abgaszusammensetzung erfolgt nicht kontinuierlich, sondern nur wenn Personen vor Ort sind. Dafür werden mobile Abgasmessgeräten eingesetzt. CES stellte hierzu ein FTIR zur Verfügung. Das DBFZ war ergänzend dazu u.a. im Besitz von mobiler Messtechnik, wie diese auch für Messungen durch Schornsteinfeger verwendet wird.

Die Aufzeichnung der Temperatur und Druckdaten erfolgte über eine speicherprogrammierbare Steuerung (Siemens LOGO!, Typ OBA7). Mit dieser war die kontinuierliche Aufzeichnung von Temperatur und Druckdaten (Messblende) in halbstündigen Intervallen über einen Zeitraum von 41 Tagen möglich. Über ein zusätzliches Modul konnte der Aufzeichnungszeitraum deutlich erhöht werden. Die speicherprogrammierbare Steuerung war gleichzeitig für die Steuerung der Anlage verantwortlich.

Reaktor:

Auf Grund der mit dem Transport im Anhänger einhergehenden hohen mechanischen Beanspruchung wurde sich anstelle von Glas für die Verwendung von Edelstahl 1.4301 (V2A-Stahl) als Reaktormaterial entschieden.

Dieser Edelstahl zeichnet sich u.a. bei nicht Vorhandensein von großen Temperaturschwankungen durch Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit bis $750 \text{ }^\circ\text{C}$ aus.

Die Gestaltung des Reaktors wurde entsprechend der von HDE zur Verfügung gestellten Katalysatorprobenkörpern geplant. Die Katalysatorprobenkörper besaßen eine zylinderförmige Geometrie mit einem Außendurchmesser von 25 mm und einer Länge von 20 mm. Der Reaktor ist in Abbildung 21 skizziert.

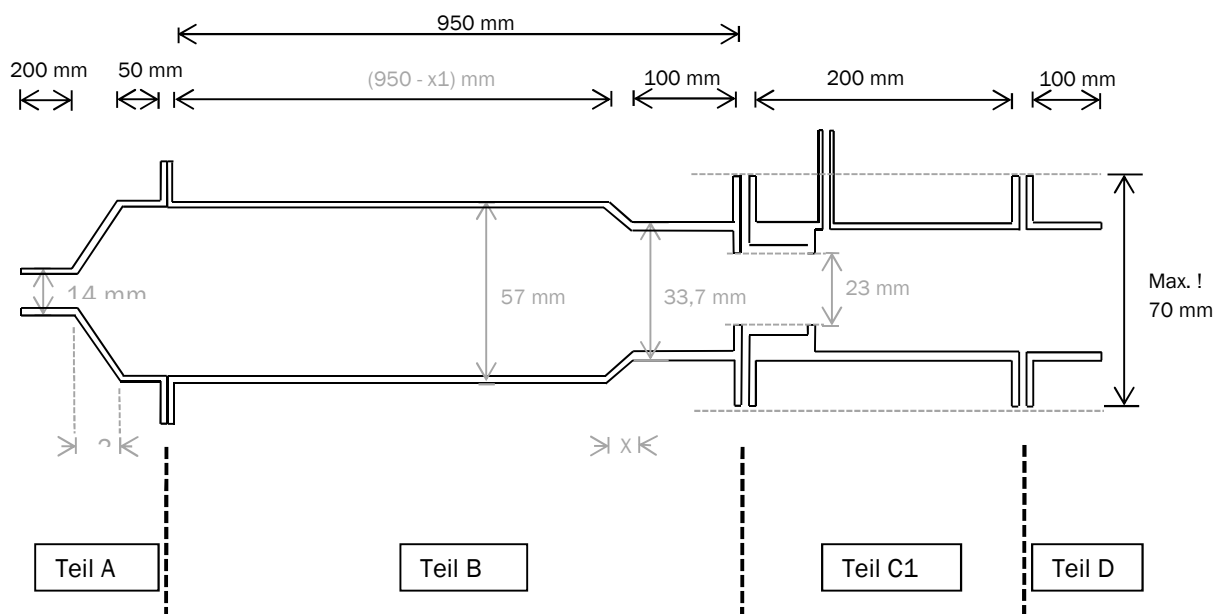


Abbildung 21. Schematische Zeichnung des Edelstahlreaktors für die MoKatTA

Sicherheitskonzept:

Der sichere und unterbrechungsfreie Betrieb des BHKW muss stets gewährleistet sein. Als Hauptgefahren wurden Abgasaustritt und Brand im Anhänger angesehen. Da die MoKatTA an das BHKW gekoppelt sein wird, u.a. zur Stromversorgung, sind entsprechende Sicherheitseinrichtungen in das Anlagenkonzept eingebunden worden.

- Verlegung der Elektroinstallation in dem Anhänger (im Auslieferungszustand durch den Anhängerlieferanten) entsprach VDE 0100 717 und VDE 0100 722 und kann durch entsprechende Zertifikate nachgewiesen werden.
- Die nachträglichen Elektroinstallationen sollen nach Fertigstellung geprüft werden.
- Die Steuerung besitzt ein Sicherheitskettenprogramm.
- Der Abgasaustritt soll über mehrere Sensoren erfasst werden, u.a. Methan, CO, Rauch sowie Temperatur und Strömungsüberwachung.
- Der Abgasstrom wird durch einen durch Verdünnungsluft (DR = 10) gekühlten Seitenkanalverdichter abgeführt. Eine Möglichkeit der Komponentenschädigung durch Abgasvolumenstromausfall konnte nicht identifiziert werden.
- Der Abgasstrom kann durch ein NC-Ventil im Alarmfall abgeschaltet werden.
- Im Störfall wird der Ventilator auf maximale Leistung geschaltet, das Licht bleibt ebenfalls an. Dies dient dem Personenschutz als Vorrang vor einem möglichen Sachschutz.
- Bei der Abgasabführung soll sichergestellt werden, dass die Klappe nicht versehentlich geschlossen sein kann.
- Eine Raumtemperaturüberwachung soll einen weiteren Schutz vor unerwünschten Betriebszuständen bieten.

2.1.3.2 Aktivitätsuntersuchungen von Katalysatorprobenkörpern

Referenzkatalysatoren

Von HDE wurden drei unterschiedliche Arten von Referenzkatalysatoren für Voruntersuchungen zur Verfügung gestellt (Variante A, Variante B, Variante C). Diese unterschieden sich bei gleichem massebezogenem Edelmetallgehalt in der Edelmetallzusammensetzung sowie der Art des Washcoats. Durch den Vergleich der Temperatur-Umsatzkurven für Methan (siehe Abbildung 22), welche bei komplexer Modellgaszusammensetzung aufgezeichnete wurden, konnte folgende Aktivitätsreihenfolge abgeleitet werden: Variante B > Variante A > Variante C. Die gleiche Aktivitätsreihenfolge konnte auch für die Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid beobachtet werden.

Unter den gegebenen Bedingungen (genannte Gaszusammensetzung; GHSV: 100 000 h⁻¹), die annähernd denen im Abgaskanal eines BHKW entsprachen, wurden mit dem aktivsten der drei Katalysatorotypen (Variante B) bezüglich Methan bei 450°C (derzeitige Abgastemperatur in einem typischen BHKW) Umsätze von knapp 80% erreicht. In Anbetracht des Bestrebens der Motoren- bzw. BHKW-Hersteller die Abgastemperatur zwecks Wirkungsgradsteigerung weiter zu senken, wurde der Entwicklungsbedarf für aktivere Katalysatoren offensichtlich.

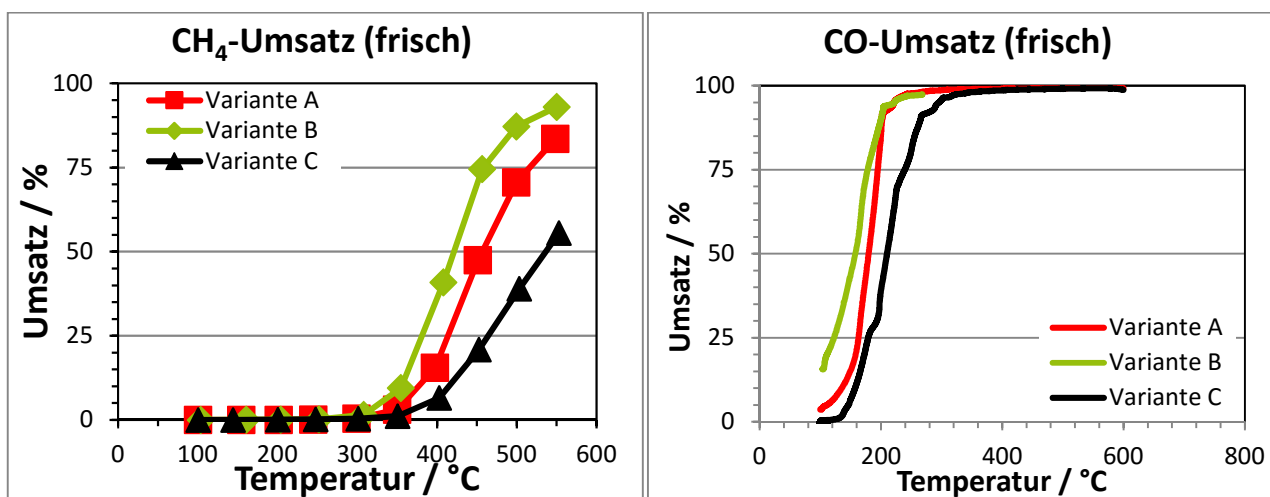


Abbildung 22 Links: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten im frischen Zustand für Methan; rechts: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten im frischen Zustand für Kohlenstoffmonoxid

2.1.3.3 Alterungsuntersuchungen von Katalysatorprobenkörpern

Referenzkatalysatoren

Die frischen Referenzkatalysatoren (1x Variante A, 1x Variante B, 1x Variante C) wurden in den Abgaskanal des BHKW Sprotta zur gezielten Alterung unter realen Abgasbedingungen eingebaut. Nach dem Ausbau der Proben nach 4 bzw. 9 Wochen wurden die Proben zurück ans DBFZ gegeben und auf deren Aktivität hin untersucht.

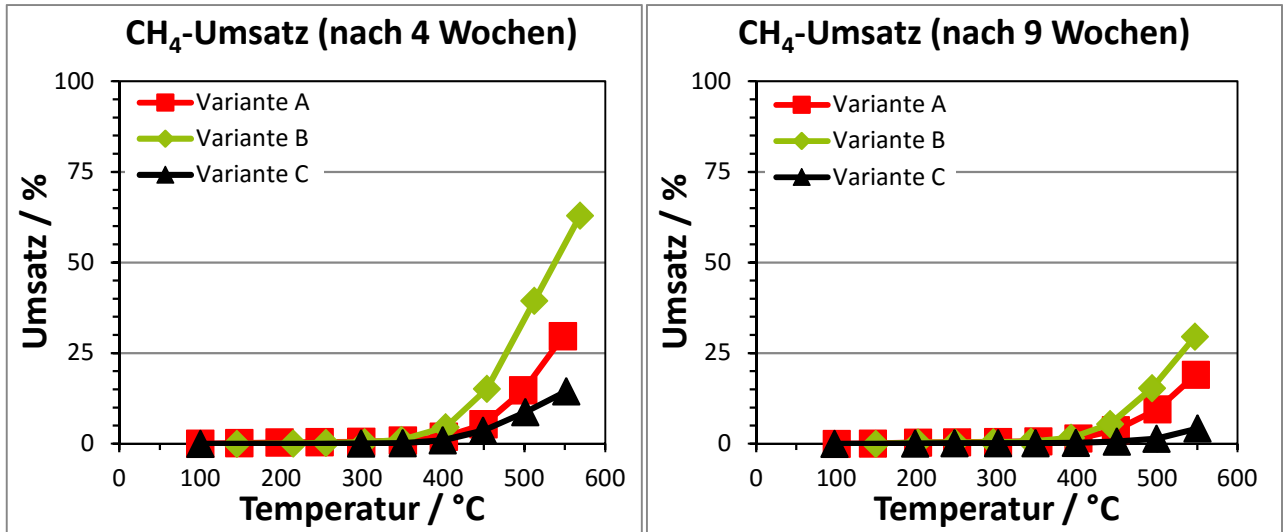


Abbildung 23 Links: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten nach 4 Wochen Alterung für Methan; rechts: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten nach 9 Wochen Alterung für Methan

Auch nach der Alterung der Referenzkatalysatoren war bezüglich der Umsetzung von Methan die gleiche Aktivitätsreihenfolge festzustellen. Deutlich hervor ging, dass in Abhängigkeit von der Alterungsdauer die Aktivität reduziert wurde, zu erkennen an der Verschiebung der Temperatur-Umsatz-Kurve in Richtung höherer Temperaturwerte. Vergleiche dazu Abbildung 22 (links) und Abbildung 23.

Ebenso war für die Kohlenstoffmonoxidumsätze eine Abnahme der Aktivität in Abhängigkeit von der Alterungsdauer zu verzeichnen, allerdings nicht in so ausgeprägtem Maße wie es für Methan zu beobachten war (Vergleiche hier zu Abbildung 22 (rechts) und Abbildung 24), d.h. die Verschiebung der Temperatur-Umsatz-Kurve in Richtung höherer Temperaturwerte.

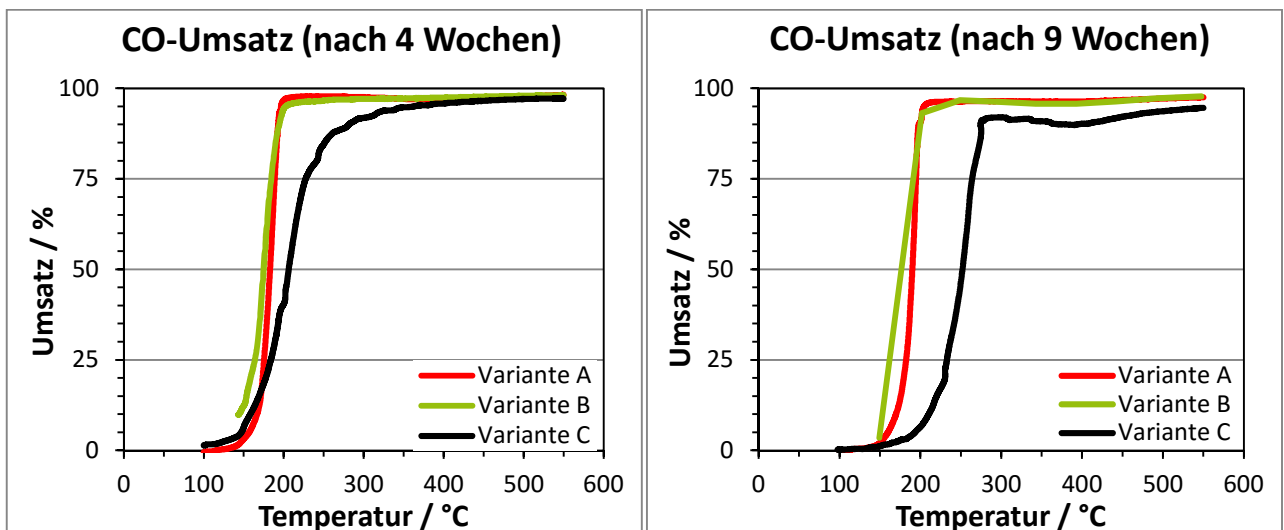


Abbildung 24 Links: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten nach 4 Wochen Alterung für Kohlenstoffmonoxid; rechts: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten nach 9 Wochen Alterung für Kohlenstoffmonoxid

Damit konnte die mangelnde Stabilität aller drei Referenzkatalysatorarten nachgewiesen werden. Die Untersuchungsergebnisse konnten als Vergleichsgrundlage für die neu zu entwickelnden Katalysatoren herangezogen werden.

Alterungsuntersuchungen an neuartigen Katalysatoren

1. Generation

Die erste Generation an in diesem Projekt neuentwickelten Katalysatorproben, welche dem DBFZ durch HDE zur Verfügung gestellt werden konnte, waren die Proben mit den Chargennummern 14 0061, 14 0063, 14 0068, 14 0070 und 14 0081.

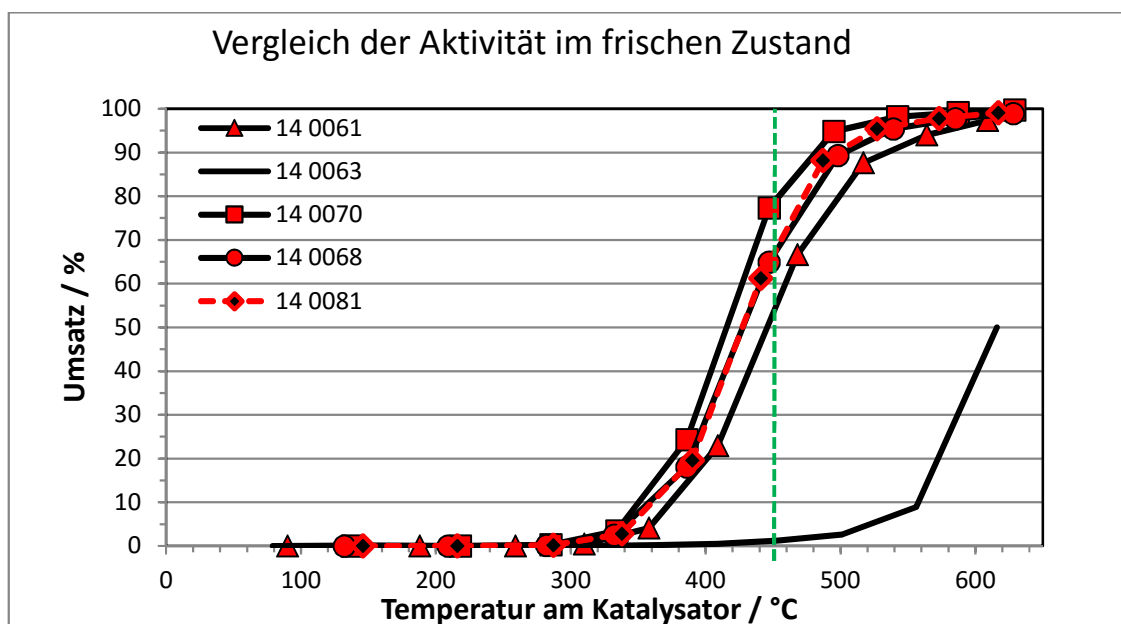


Abbildung 25 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der frischen Katalysatorproben (1. Generation)

Für die Alterungsuntersuchungen wurde jeweils ein Exemplar pro Charge für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealtert. Jeweils ein weiteres Exemplar pro Charge wurde für einen Zeitraum von vier Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealtert. Dabei wurde entsprechend der Alterung der Referenzkatalystoren im BHKW Sprotta vorgegangen (Siehe 5. Zwischenbericht). Die Daten der für eine bzw. vier Wochen gealterten Katalysatorproben wurden HDE zur Verfügung gestellt. Die Temperatur-Umsatz-Kurven für den Methanumsatz der jeweiligen Katalysatorproben im frischen Zustand und nach einer bzw. vier Wochen Alterung sind in den Abbildung 25, Abbildung 26 und Abbildung 27 vergleichend dargestellt.

Im frischen Zustand waren die T_{50} -Temperaturen von vier der fünf Chargen etwas geringer als bzw. lagen nahe bei 450 °C (Siehe Abbildung 25). Die Probe aus der Charge 14 0070 stach dabei mit einer T_{50} -Temperatur von weniger als 420 °C besonders hervor. Aus Abbildung 26 geht hervor, dass bereits nach einer Alterungsdauer von einer Woche eine deutliche Verschiebung der Temperatur-Umsatz-Kurven zu höheren Temperaturen stattgefunden hatte (Aktivitätsminderung) und die T_{50} -Temperaturen aller Katalysatorproben (Chargen) größer als 450 °C waren. Nach einer Alterungsdauer von vier Wochen waren die Temperatur-Umsatz-Kurven noch weiter in Richtung höherer Temperaturen verschoben (Siehe Abbildung 27).

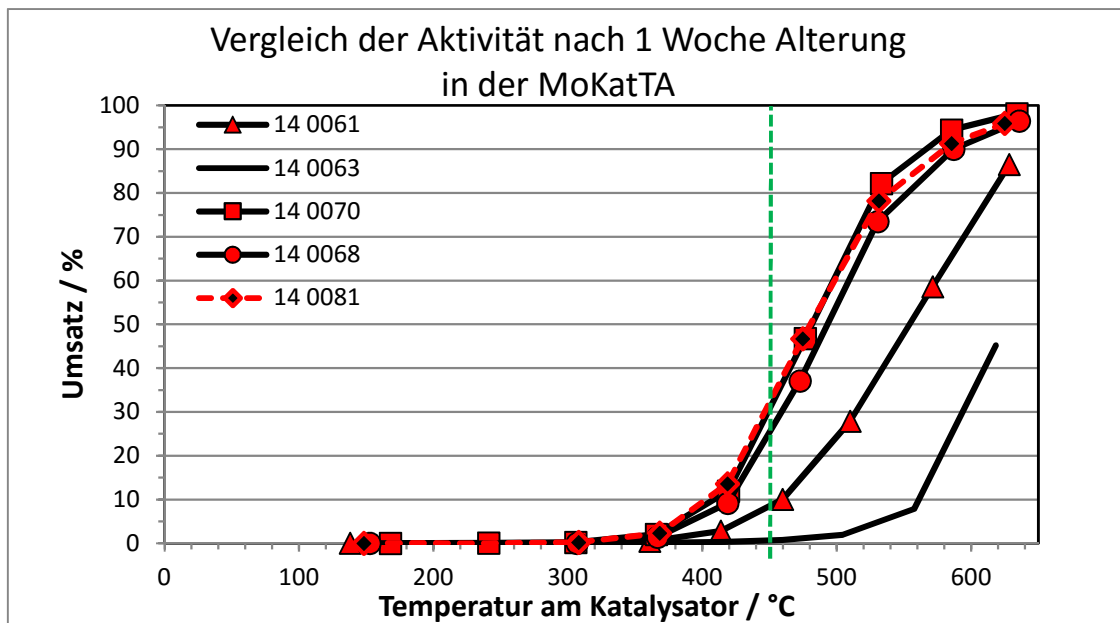


Abbildung 26 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealterten Katalysatorproben (1. Generation)

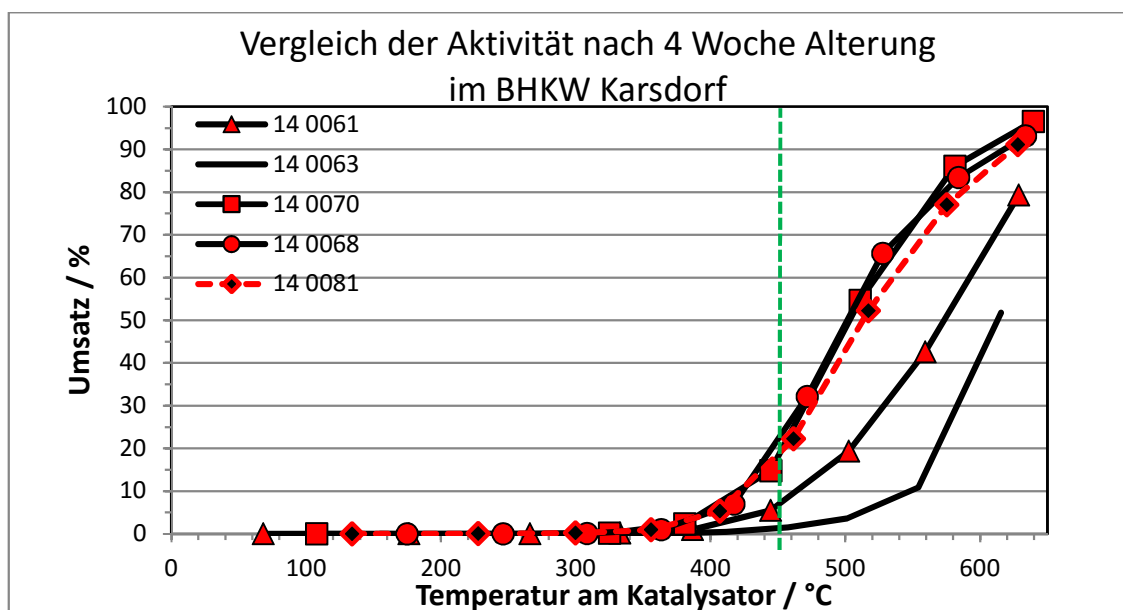


Abbildung 27 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für 4 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealterten Katalysatorproben (1. Generation)

In Anbetracht der deutlichen Aktivitätsverluste nach bereits vier Wochen Alterungsdauer bzw. der nicht vorhandenen Oxidationsaktivität (14 0063) erwiesen sich alle Chargen für die Verwendung im Abgastrakt eines Biogas-BHKW als nicht optimal. Der weitere Optimierungsbedarf hinsichtlich der Stabilität wurde offensichtlich.

2. Generation

Die Katalysatorproben mit den Chargennummern 14 0746, 14 0747, 14 0748 und 14 0749 stellen die 2. Generation an neuartigen Katalysatorproben dar. Die Alterung wurde in analoger Weise zur 1. Generation durchgeführt, d.h. jeweils ein Exemplar pro Charge wurde für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealtert. Jeweils ein weiteres Exemplar pro Charge wurde für einen Zeitraum von 4 bzw. 8 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealtert. Die Daten der gealterten Katalysatorproben wurden HDE zur Verfügung gestellt. In den Abbildung 28 bis Abbildung 31 sind die Temperatur-Umsatz-Kurven für den Methanumsatz der jeweiligen Katalysatorproben im frischen und gealterten Zustand dargestellt.

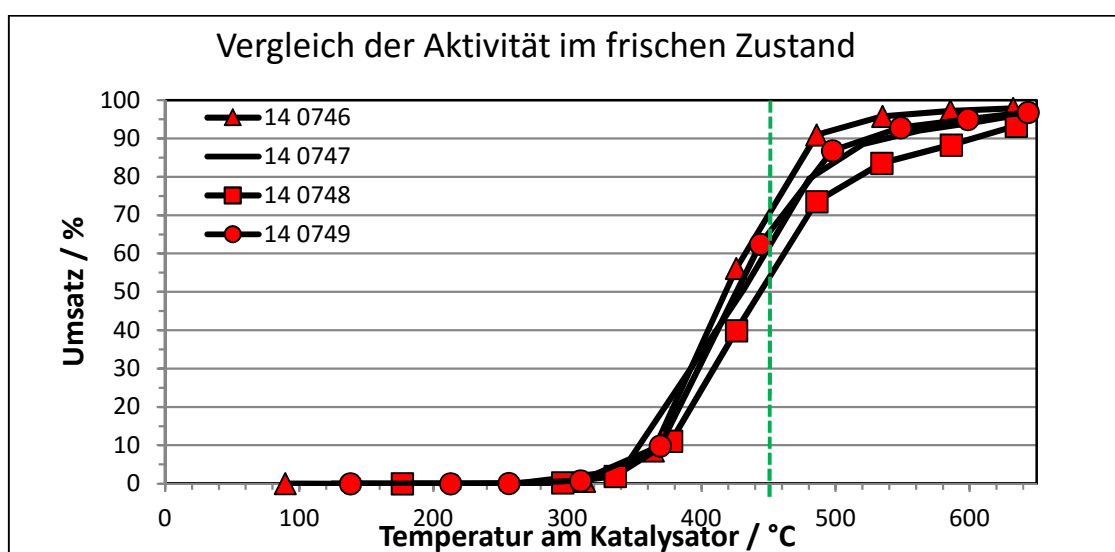


Abbildung 28 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der frischen Katalysatorproben (2. Generation)

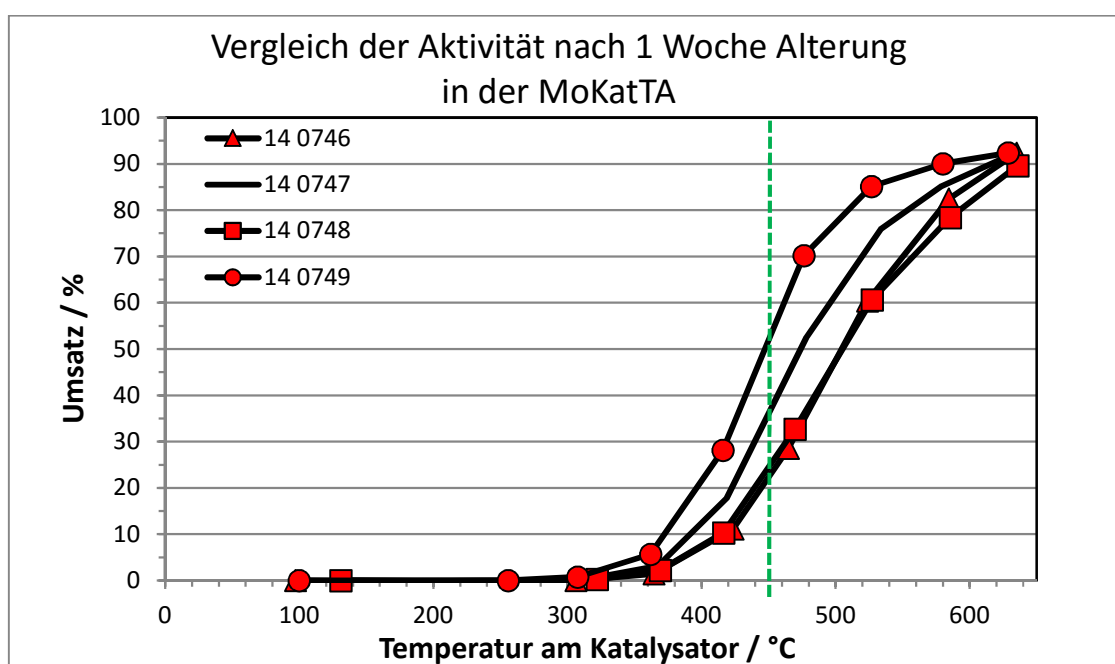


Abbildung 29 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealterten Katalysatorproben (2. Generation)

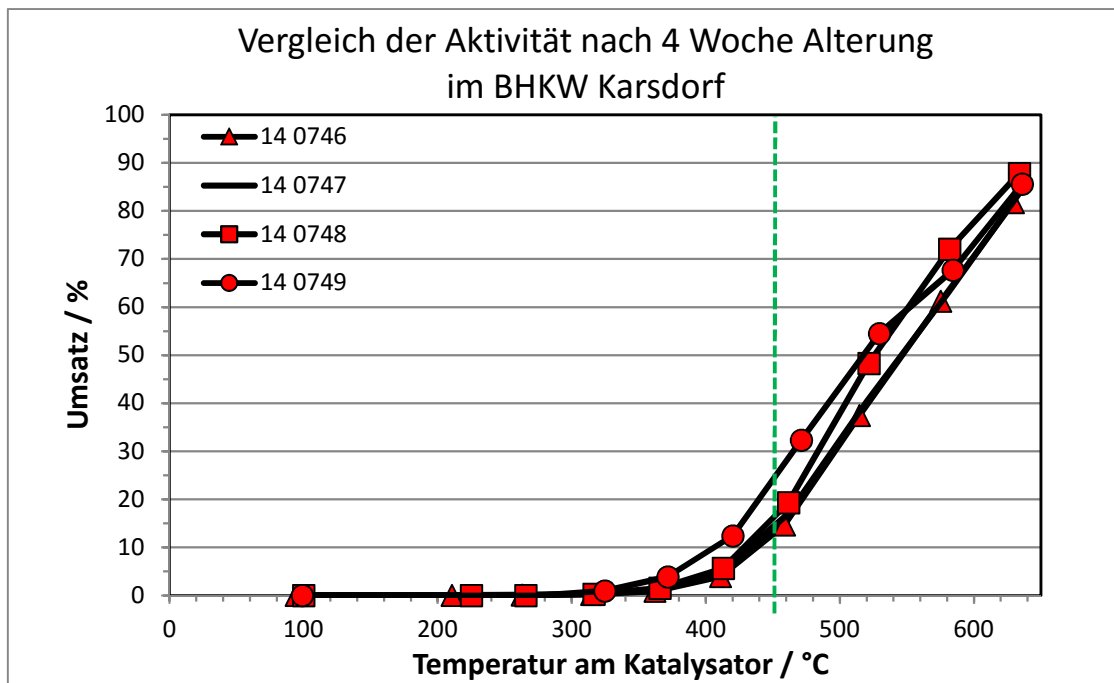


Abbildung 30 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für 4 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealterten Katalysatorproben (2. Generation)

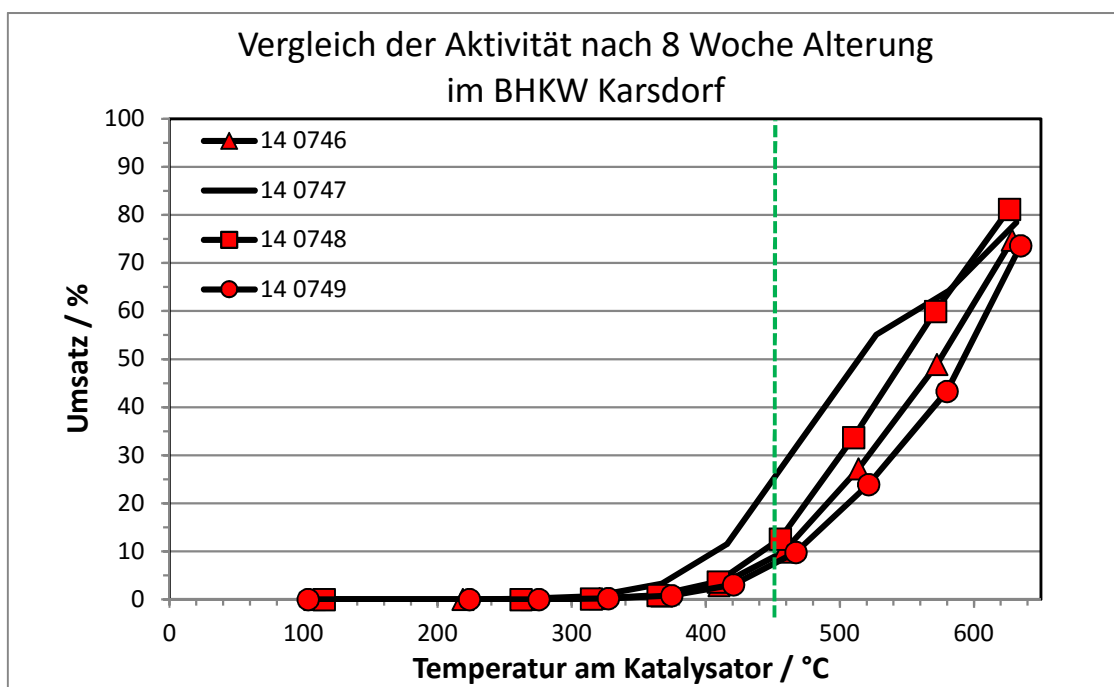


Abbildung 31 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für 8 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealterten Katalysatorproben (2. Generation)

3. Generation

Mit den Katalysatorproben der 3. Generation wurde in gleicher Weise wie auch jenen der 1. und 2. Generation verfahren. Bei der 3. Generation an Katalysatorproben handelt es sich um jene mit den Chargennummern 14 1096, 14 1097, 14 1104 und 14 1105.

Jeweils ein Exemplar pro Charge wurde für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealtert. Jeweils ein weiteres Exemplar pro Charge wurde für einen Zeitraum von 8 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealtert. Auch diese Daten wurden HDE zur Verfügung gestellt. In den Abbildung 32 bis Abbildung 34 sind die Temperatur-Umsatz-Kurven für den Methanumsatz der jeweiligen Katalysatorproben im frischen und gealterten Zustand dargestellt.

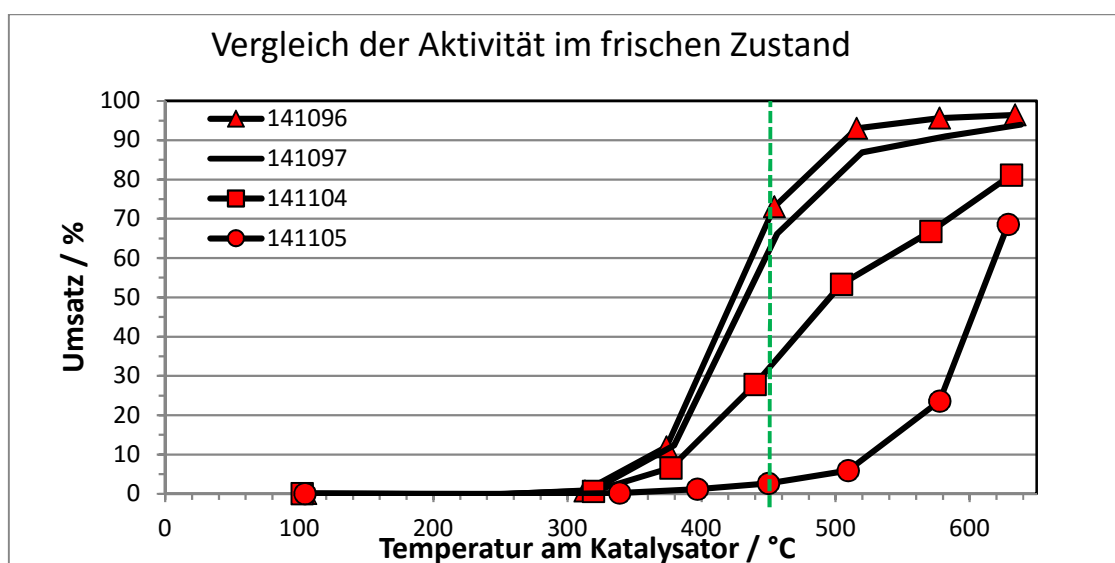


Abbildung 32 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der frischen Katalysatorproben (3. Generation)

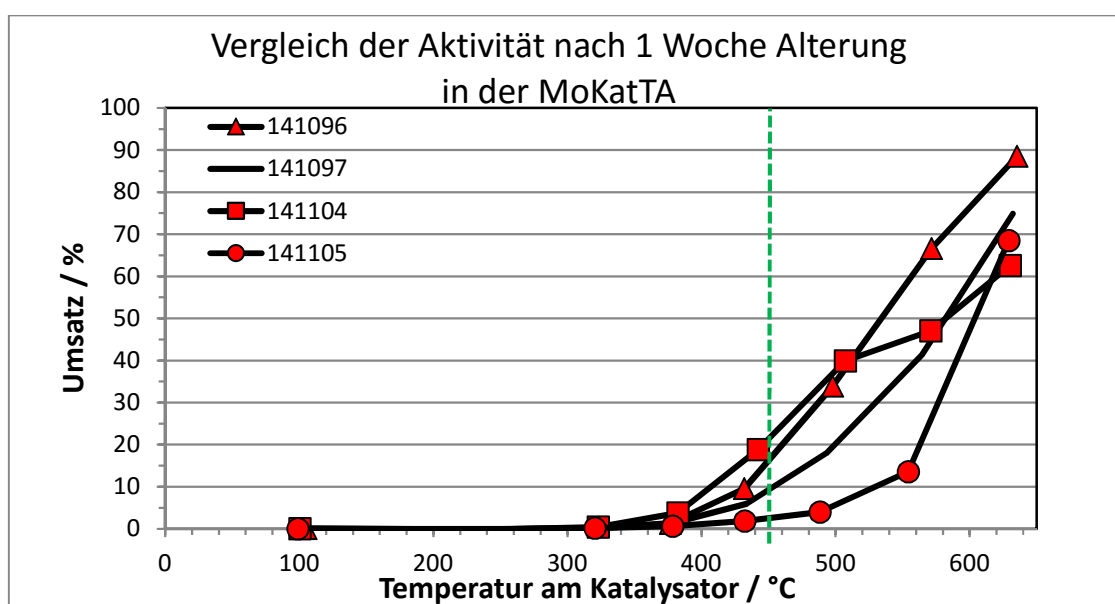


Abbildung 33 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealterten Katalysatorproben (3. Generation)

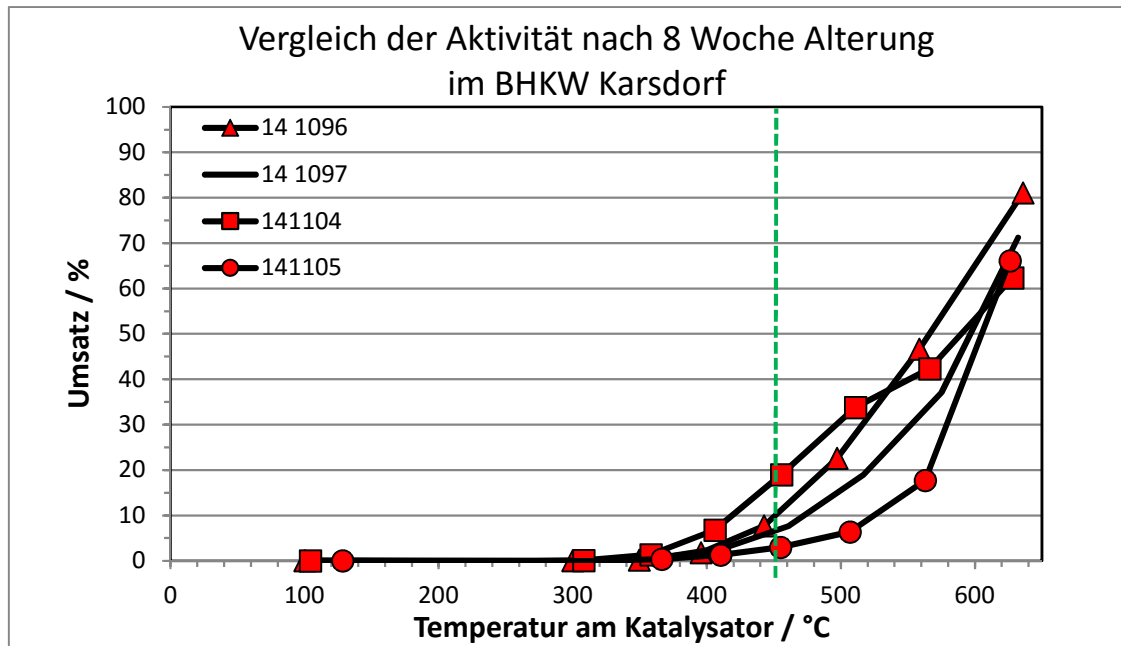


Abbildung 34 Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für 8 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealterten Katalysatorproben (3. Generation)

Bei der 3. Generation stach besonders Probe 14-1104 hervor. Diese besaß zwar im frischen Zustand eine deutlich geringere T_{50} -Temperatur (ca. 500°C) als beispielsweise Probe 140748 (T_{50} = 440°C) aus der 2. Generation.

Jedoch betrug der CH_4 -Umsatz bei 450°C auch nach 8 Wochen Alterung im BHKW Karsdorf immer noch fast 20%. Die Differenz aus den CH_4 -Umsätzen bei 450°C im frischen Zustand und nach 8 Wochen Alterung betrug damit - ausgehend von 33% im frischen Zustand - nur ca. 13%. Im Vergleich dazu betrug für Probe 14-0748 diese Differenz - (frischer Zustand: 53%; nach Alterung: ca. 12%) etwa 41%. Dies stellte unter den gegebenen Voraussetzungen eine deutliche Steigerung der Alterungsstabilität dar. Der Vergleich beider Proben ist in Abbildung 35 gezeigt.

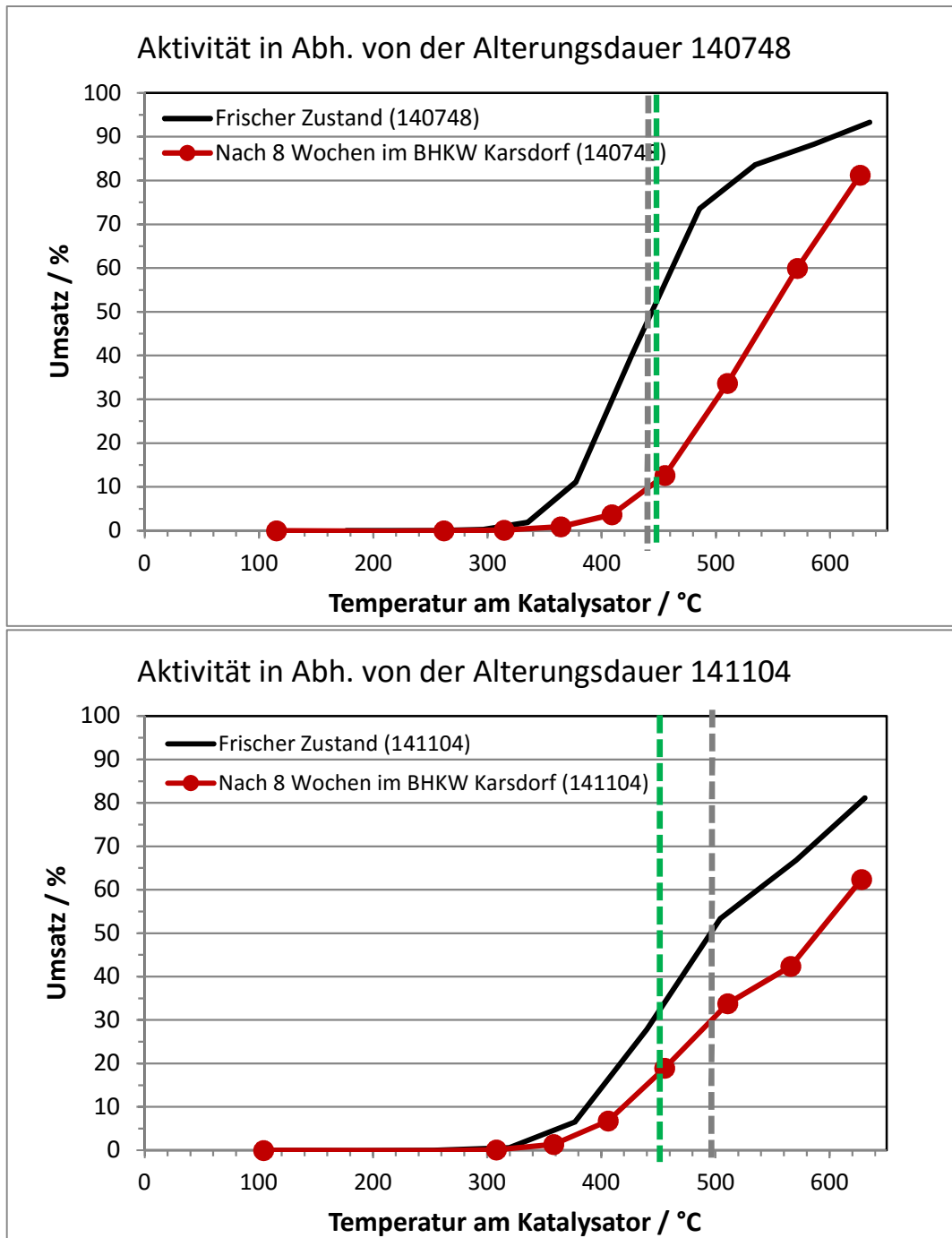


Abbildung 35 Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorproben Proben 14-0748 und 14-1104 im frischen Zustand und nach 8 Wochen Alterung

Untersuchungen zur Verwendung eines Vorkatalysators

Bei einigen Pt-reichen Katalysatoren, welche für das Katalysatorscreening hergestellt wurden, wurde durch HDE ein interessanter Schutzeffekt in Bezug auf die Methanoxidationsaktivität beobachtet. Diese Erkenntnisse führten dazu die Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus zwei unterschiedlichen Katalysatoren anzustreben, nämlich einem Pt-reichen Vorkatalysator (Schutzkatalysator) und dem eigentlichen Hauptkatalysator. Der Vorkatalysator sollte mit potentiellen

Katalysatorgiften im BHKW-Abgas reagieren und damit den eigentlichen Katalysator (Hauptkatalysator) schützen.

Um den Einfluss von Vorkatalysatoren auf das Alterungsverhalten des eigentlichen Katalysators zu untersuchen, wurden mit unterschiedlichen Vorkatalysatorvarianten in Kombination mit dem Referenzkatalysator Variante B Alterungsversuche in der MoKatTA und direkt im Abgastrakt des BHKW Karsdorf durchgeführt. Nach dem Ausbau aus der MoKatTA bzw. aus dem BHKW erfolgten die Aufzeichnungen der Temperatur-Umsatz-Kurven mittels der stationären Katalysortestanlage im Technikum des DBFZ.

Der Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven von zwei für 4 Wochen direkt im Abgastrakt mit Vorkatalysator gealterten Katalysatorproben der Variante B mit einer 4 Wochen im Abgastrakt gealterten Katalysatorprobe der Variante B ohne Vorkatalysator sowie eine nicht gealterten Katalysatorprobe der Variante B ist in Abbildung 36 gezeigt. Der Vergleich zeigt den positiven Einfluss den Vorkatalysatoren auf die Alterungsanfälligkeit eines Katalysators haben kann, der über einen Zeitraum von 4 Wochen direkt im Abgastrakt eines BHKW gealterte wurde.

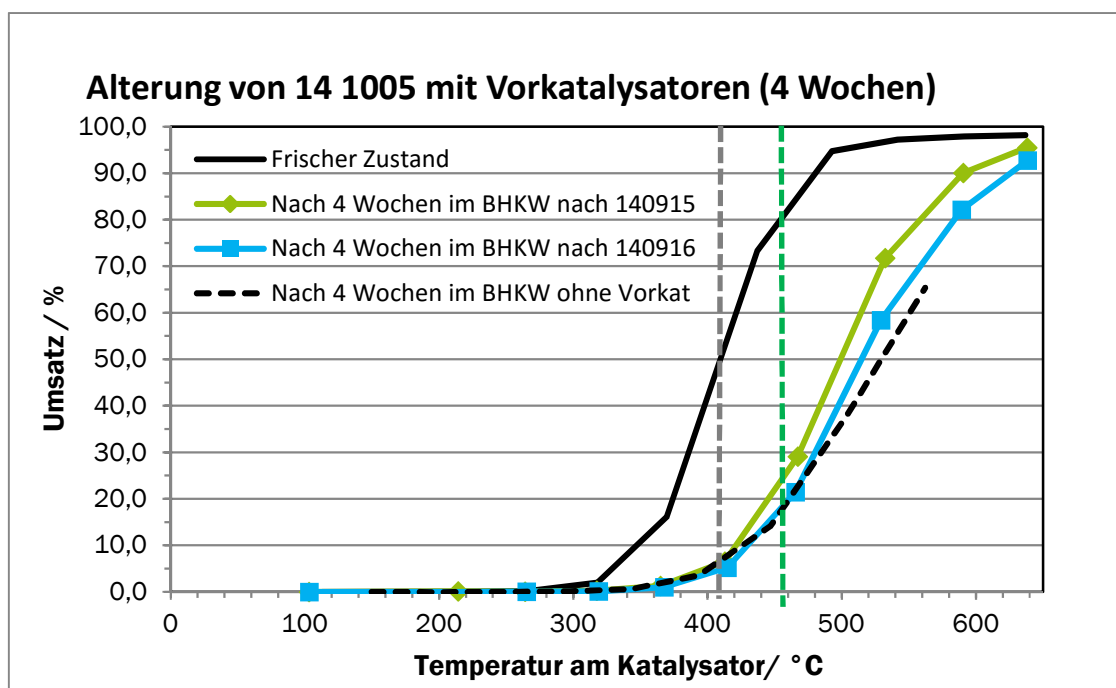


Abbildung 36 Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven von zwei für 4 Wochen direkt im Abgastrakt mit Vorkatalysator gealterten Katalysatorproben der Variante B mit einer 4 Wochen im Abgastrakt gealterten Katalysatorprobe der Variante B ohne Vorkatalysator sowie eine nicht gealterten Katalysatorprobe der Variante B

Untersuchungen zur Übertragung vom Labormaßstab auf den Praxisbetrieb (Demonstrator)

Für die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Alterungsversuche wurden die einzelnen Katalysatorprobenkörper zur Alterung mit realem Abgas beaufschlagt (im BHKW-Abgastrakt bzw. in der MoKatTA) und anschließend der Testung (Aufzeichnung der Temperatur-Umsatz-Kurven) in einem komplexen Modellabgas im stationären Versuchstand am DBFZ unterzogen. Damit war der Vergleich der einzelnen Katalysatorprobenkörper untereinander möglich.

Für die Übertragung in den großen Maßstab bzw. den Bau des Demonstrators war entscheidend wie hoch der Umsatz eines entsprechenden Probenkörpers im realen Abgas ist. Um darauf erste Hinweise zu erhalten, wurden drei ausgewählte Katalysatorprobenkörperkombinationen (Var I, Var II, Var III) in die MoKatTA eingebaut. Die Kombinationen können der folgenden Aufstellung entnommen werden:

Var I	unbesch. Wabe	Variante B
Var II	Vorkat.	PtPd auf Al ₂ O ₃ + 5% Al ₂ O _x
Var III	Vorkat.	EM-Kombination (1) auf Al ₂ O ₃ + 5% Al ₂ O _x

Die Bestimmung der Umsätze von CO, Formaldehyd (HCHO) und Methan bei der Zieltemperatur von 450 °C am Katalysator erfolgte direkt in der MoKatTA. Dazu wurde die Abgaszusammensetzung vor und nach Katalysator mittels eines mobilen FTIR bestimmt, welches von CES zur Verfügung gestellt wurde. Aus den Konzentrationen der Abgaskomponenten vor und nach Katalysator wurde der jeweiligen Umsätze berechnet. Der Umsatz wurde für jede Kombinationsvariante im frischen Zustand und nach einer Woche Alterung in der MoKatTA bestimmt.

Mit allen drei Kombinationen von Vorkatalysator und Katalysator wurden CO und HCHO im realen Abgas sowohl im frischen Zustand als auch nach einer Woche Alterung vollständig umgesetzt. Dagegen konnte auch im frischen Zustand mit keiner der Kombinationen ein hundertprozentiger CH₄-Umsatz erreicht werden. Nach einer Woche Alterung war der CH₄-Umsatz für Var I und Var II drastisch reduziert, d.h. von 69% auf 7% bzw. von 75% auf 9% gefallen.

Bei Var III verringerte sich der CH₄-Umsatz nach einer Woche Alterung weniger drastisch, d.h. dieser sank von 65% auf 21%. Der in dieser Kombination verwendete Katalysator ist im Rahmen dieses Projektes entwickelt worden und zeigt den Entwicklungsfortschritt auf. Die Ergebnisse sind in den Tabelle 12, Tabelle 13 und Tabelle 14 dargestellt und wurden HDE zur Verfügung gestellt, damit diese in die Weiterentwicklung der Katalysatoren einfließen konnten.

Tabelle 12 Auflistung der mittels FTIR bestimmten Konzentrationen der einzelnen Abgaskomponenten vor und nach der in die MoKatTA eingebauten Katalysatorprobenkörperkombination aus 141230 (unbesch. Wabe) und 141226 (Var B), sowie die daraus abgeleiteten Umsätze für die Abgaskomponenten (Tabelle geteilt; Fortsetzung: nächste Seite)

Frisch	CH₄	HCHO	CO	O₂	H₂O	CO₂	NO	NO₂	NO_x	SO₂
Messung vor Kat bei 460 °C*	1417 ppm	55 ppm	382 ppm	8 Vol.-%	12 Vol.-%	12 Vol.-%	91 ppm	58 ppm	149 ppm	2 ppm
Messung nach Kat bei 460 °C*	446 ppm	0 ppm	0 ppm	8 Vol.-%	12 Vol.-%	12 Vol.-%	161 ppm	11 ppm	172 ppm	1 ppm
Umsatz	69%	100%	100%	2%	-1%	-2%	-77%	81%	-15%	60%
Gealtert	CH₄	HCHO	CO	O₂	H₂O	CO₂	NO	NO₂	NO_x	SO₂
Messung vor Kat bei 460 °C*	1380 ppm	54 ppm	382 Ppm	8 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	79 ppm	53 ppm	132 ppm	4 ppm
Messung nach Kat bei 460 °C*	1284 ppm	0 ppm	3 ppm	8 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	162 ppm	0 ppm	162 ppm	3 ppm
Umsatz	7%	100%	99%	-5%	-4%	-4%	-105%	100%	-23%	27%

Tabelle 13 Auflistung der mittels FTIR bestimmten Konzentrationen der einzelnen Abgaskomponenten vor und nach der in die MoKatTA eingebauten Katalysatorprobenkörperkombination aus 141227 und 141229, sowie die daraus abgeleiteten Umsätze für die Abgaskomponenten

Frisch	CH₄	HCHO	CO	O₂	H₂O	CO₂	NO	NO₂	NO_x	SO₂
Messung vor Kat bei 460 °C*	1437 ppm	56 ppm	388 ppm	8 Vol.-%	12 Vol.-%	12 Vol.-%	85 ppm	69 ppm	154 ppm	5 ppm
Messung nach Kat bei 460 °C*	319 ppm	0 ppm	0 ppm	8 Vol.-%	12 Vol.-%	12 Vol.-%	157 ppm	18 ppm	175 ppm	5 ppm
Umsatz	78%	100%	100%	-1%	1%	0%	-85%	74%	-13%	-3%
Gealtert	CH₄	HCHO	CO	O₂	H₂O	CO₂	NO	NO₂	NO_x	SO₂
Messung vor Kat bei 460 °C*	1489 ppm	56 ppm	392 ppm	8 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	84 ppm	47 ppm	131 ppm	6 ppm
Messung nach Kat bei 460 °C*	1359 ppm	0 ppm	0 ppm	8 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	159 ppm	0 ppm	159 ppm	4 ppm
Umsatz	9%	100%	100%	1%	-1%	-2%	-91%	100%	-22%	37%

Tabelle 14 Auflistung der mittels FTIR bestimmten Konzentrationen der einzelnen Abgaskomponenten vor und nach der in die MoKatTA eingebauten Katalysatorprobenkörperkombination aus 141227 und 141228, sowie die daraus abgeleiteten Umsätze für die Abgaskomponenten

Frisch	CH₄	HCHO	CO	O₂	H₂O	CO₂	NO	NO₂	NO_x	SO₂
Messung vor Kat bei 460 °C*	1487 ppm	57 ppm	402 ppm	8 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	76 ppm	53 ppm	129 ppm	7 ppm
Messung nach Kat bei 460 °C*	524 ppm	0 ppm	0 ppm	8 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	119 ppm	38 ppm	156 ppm	2 ppm
Umsatz	65%	100%	100%	2%	-1%	-2%	-56%	29%	-21%	77%
Gealtert	CH₄	HCHO	CO	O₂	H₂O	CO₂	NO	NO₂	NO_x	SO₂
Messung vor Kat bei 460 °C*	1579 ppm	57 ppm	382 ppm	8 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	83 ppm	57 ppm	140 ppm	4 ppm
Messung nach Kat bei 460 °C*	1251 ppm	0 ppm	0 ppm	8 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	167 ppm	0 ppm	167 ppm	2 ppm
Umsatz	21%	100%	100%	-4%	1%	-2%	- 101%	100%	-19%	51%

2.1.3.4 Untersuchungen zur Regeneration der Referenzkatalysatoren

Es ist üblich bei Wartungsarbeiten an BHKW mit eingebautem Katalysator (meist zur Minderung der Formaldehydemissionen) diesen mit Druckluft zu reinigen. Dahinter steht die Vermutung, dass sich loser Staub auf diesen abgelagert bzw. deren Poren verstopft und damit die aktive Oberfläche blockiert.

Das Entfernen dieses Staubes durch Druckluft sollte die aktive Oberfläche wieder freigeben und zur Regenerierung des Katalysators führen. CES konnte die Wirksamkeit dieser Maßnahme an einem Beispiel bestätigen. Herr Baas informierte darüber beispielsweise auf dem VDMA-Workshop am

14.03.2011 in Frankfurt am Main in Form eines Vortrags. Aus diesem Grund wurden die zuvor im BHKW für 4 bzw. 9 Wochen gealterten Katalysatorprobenkörper ebenfalls zunächst mit Druckluft gereinigt.

Bei der Druckluftreinigung wurde darauf geachtet, dass ähnlichen Bedingungen vorlagen, wie auch bei der während Wartungsarbeiten an einem BHKW durchgeführten Druckluftreinigung, d.h. es wurde Druckluft aus einem Luftkompressor (Kondensator und Adsorber) und eine entsprechende Druckluftpistole verwendet. Gleichzeitig wurde der abgeblasene Staub auf einem Filter gesammelt, um diesen analysieren zu können. Danach wurden erneut Temperatur-Umsatz-Kurven im stationären Versuchsstand (VGA) des DBFZ aufgezeichnet.

Aus dem Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven von gealterten und gereinigten Katalysatorproben (siehe Abbildung 37 bis Abbildung 42) ergab sich, dass bei keiner der Katalysatorarten durch die Druckluftreinigung eine signifikante Änderung der Methanumsätze erzielt werden konnte. Dies galt sowohl für die Katalysatorproben, welche vier Wochen gealtert wurden, als auch für jene, die neun Wochen gealtert wurden. Für die drei untersuchten Katalysatorarten war demnach eine Regeneration hinsichtlich Methanoxidation auf diese Weise nicht möglich.

Somit scheint die Vermutung, dass lose anhaftende Ablagerungen auf der äußeren Oberfläche der Katalysatoren für den Aktivitätsverlust ursächlich sind, nicht zuzutreffen. Nicht ausgeschlossen werden kann aber, dass es durch den feinen Staub zur Verstopfung der Poren des Washcoats kam, wobei dieser durch Druckluftreinigung nicht aus den Poren entfernt werden konnte.

Die durch Druckluft gereinigten Katalysatorproben wurden anschließend mit Reinstwasser gewaschen. Dazu wurden diese einzeln in Probenröhrchen eingebracht, mit jeweils 50 ml Reinstwasser vollständig umspült und 10 Minuten auf einem Schütteltisch geschüttelt. Daraufhin erfolgte eine Trocknung über 12 Stunden bei 105 °C. Anschließend wurden erneut Temperatur-Umsatz-Kurven aufgezeichnet, welche ebenfalls in Abbildung 37 bis Abbildung 42 dargestellt sind.

An den Varianten A und B waren auch nach der Reinigung mit Reinstwasser keine signifikant erhöhten Methanumsätze zu verzeichnen. Diese Aussage gilt sowohl für die vier Wochen gealterten Katalysatorproben als auch für die neun Wochen gealterten Katalysatoren.

Grundsätzlich waren die mit Variante C erzielten Methanumsätze stets geringer, als jene welche mit Variante B erzielt werden konnten. Jedoch konnten an der Katalysatorprobe der Variante C, welche für vier Wochen gealtert wurde, nach dem Spülen mit Reinstwasser Methanumsätze erzielt werden, welche nahezu den Werten im frischen Zustand entsprachen. Dieser Effekt war an der für neun Wochen gealterten Katalysatorprobe deutlich geringer ausgeprägt.

Wird angenommen, dass die Aktivitätssteigerung auf die Entfernung des feinen Staubes aus den Poren des Washcoats zurückzuführen war, erklärt dies nicht, warum der Methanumsatz bei steigender Alterungsdauer weiter abgenommen hat. Damit ist diese Annahme, auch im Hinblick auf die Tatsache, dass an den Katalysatorvarianten A und B keine Aktivitätssteigerungen erzielt werden konnten, in Frage zu stellen.

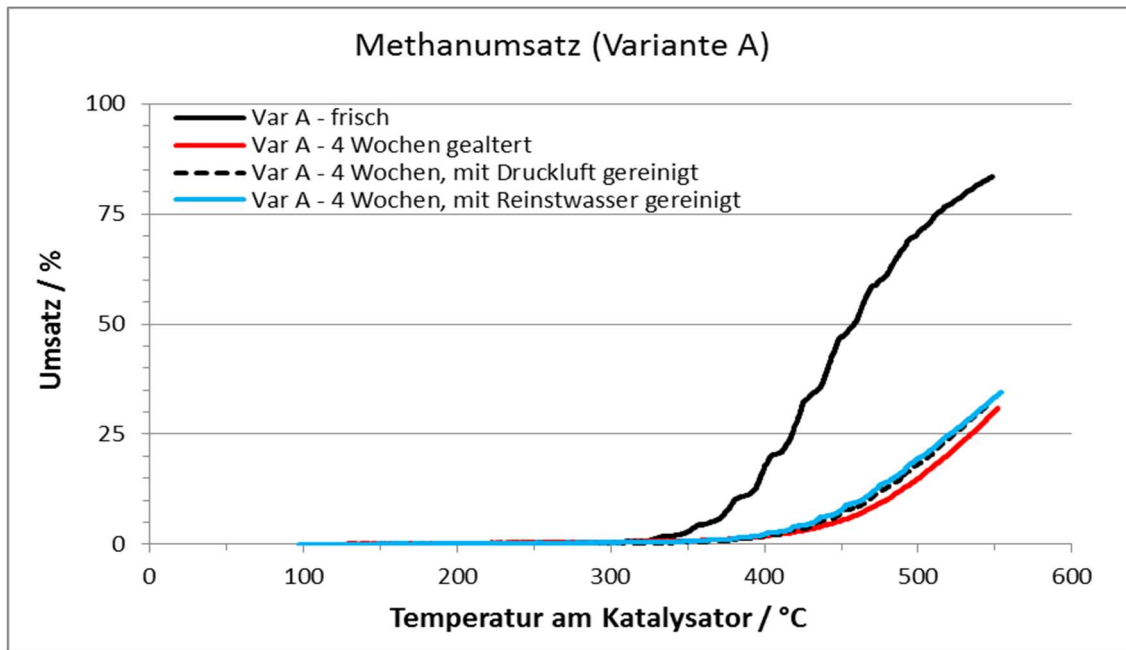


Abbildung 37 Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante A im frischen Zustand, nach vierwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe und nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe

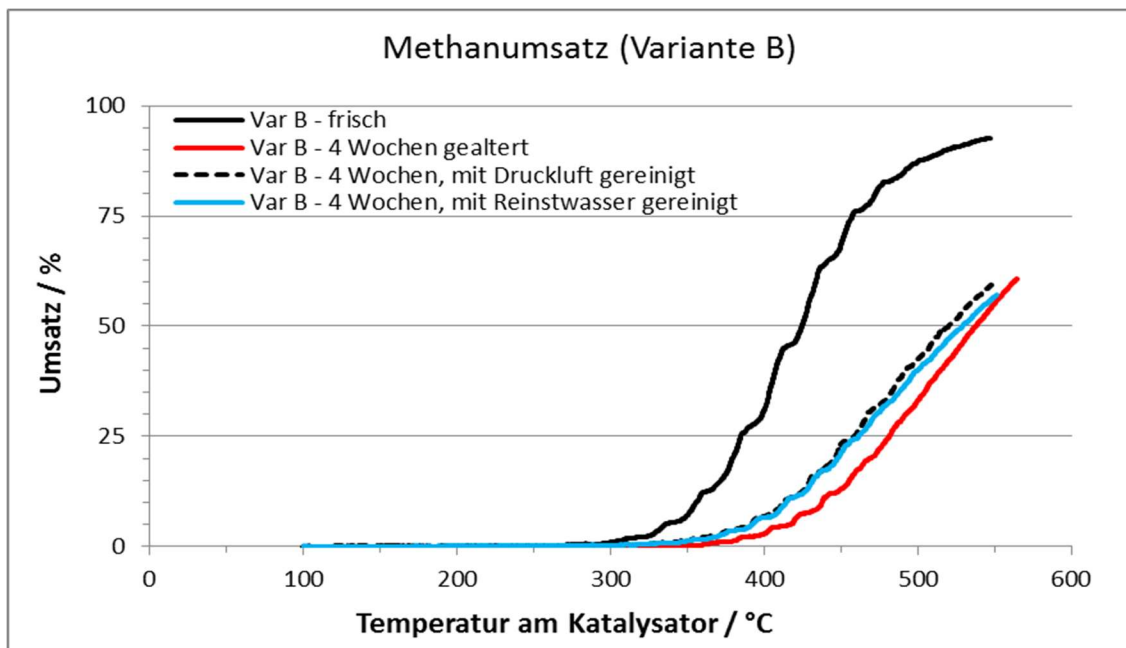


Abbildung 38 Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante B im frischen Zustand, nach vierwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe und nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe

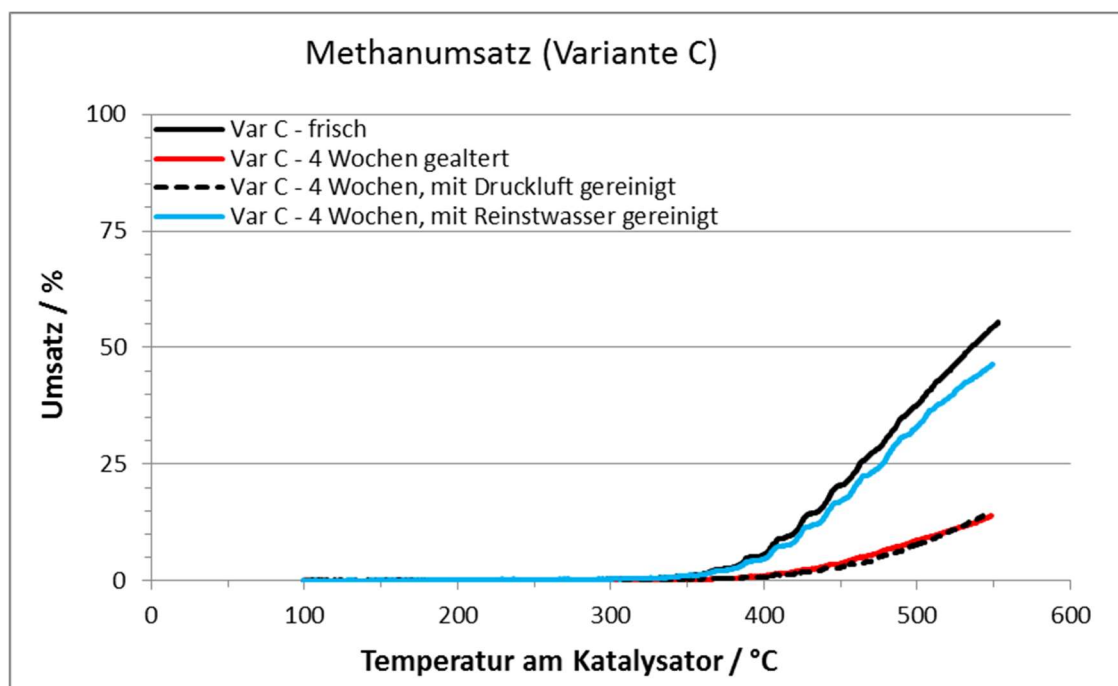


Abbildung 39 Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante C im frischen Zustand, nach vierwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe und nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe

Zusätzlich zu den bisherigen Regenerierungsversuchen über Druckluft- bzw. Reinstwasserbehandlung wurden die für neun Wochen gealterten Katalysatorprobenkörper einer weiteren Behandlung unterzogen. Die Probenkörper wurden zunächst in 4-%iger Essigsäurelösung für eine halbe Stunde und anschließend in kochendem Wasser für 15 Minuten behandelt. Dieses Vorgehen war angelehnt an eine EPA-Informationsschrift (EPA-22A-4001) zur Installation, Betrieb und Wartung von Einzelraumkleinfeuerungsanlagen (Kaminenöfen) mit integrierten Katalysatoren.

Nach der Reinigung der Referenzproben Variante A („Var A“) und Variante B („Var B“) auf die oben beschriebene Weise waren keine wesentlichen Änderungen des Temperatur-Umsatz-Verhaltens nachzuweisen (Siehe Abbildung 40 und Abbildung 41). Demgegenüber war nach erfolgter Reinigung der Referenzprobe Variante C („Var C“) eine deutliche Aktivitätssteigerung (bzgl. der Methanoxidation) festzustellen (Siehe Abbildung 42).

Mit diesen Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass die Möglichkeit der Regenerierung der Katalysatoren sehr stark von der Art des Katalysators selbst abhängig ist. Allerdings zeigte sich auch, dass die Regenerierung nur bei der Katalysatorprobe mit der geringsten Aktivität im frischen Zustand möglich war und auch bei nahezu vollständiger Regenerierung bei der Zieltemperatur von 450 °C Methanumsätze von lediglich ca. 20% erzielt werden konnten.

Die beschriebenen Maßnahmen zur Regeneration der Katalysatoren erschienen auf Grund der beschriebenen Beobachtungen zumindest für die untersuchten Katalysatorvarianten nicht aussichtsreich. Außerdem kam es, wie im folgenden Kapitel beschrieben, beim Reinigen mit Druckluft auch zum Abtrag von Washcoat aus den Katalysatorprobenkörpern.

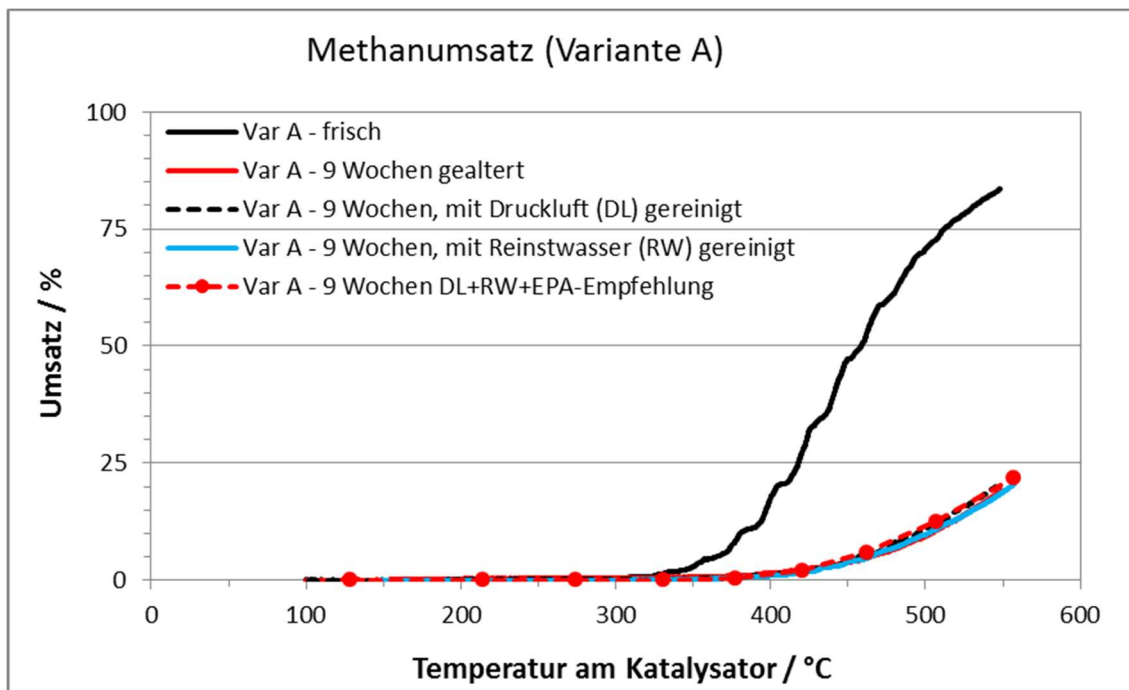


Abbildung 40 Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante A im frischen Zustand, nach neunwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe, nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe, sowie nach Behandlung mit Essigsäurelösung

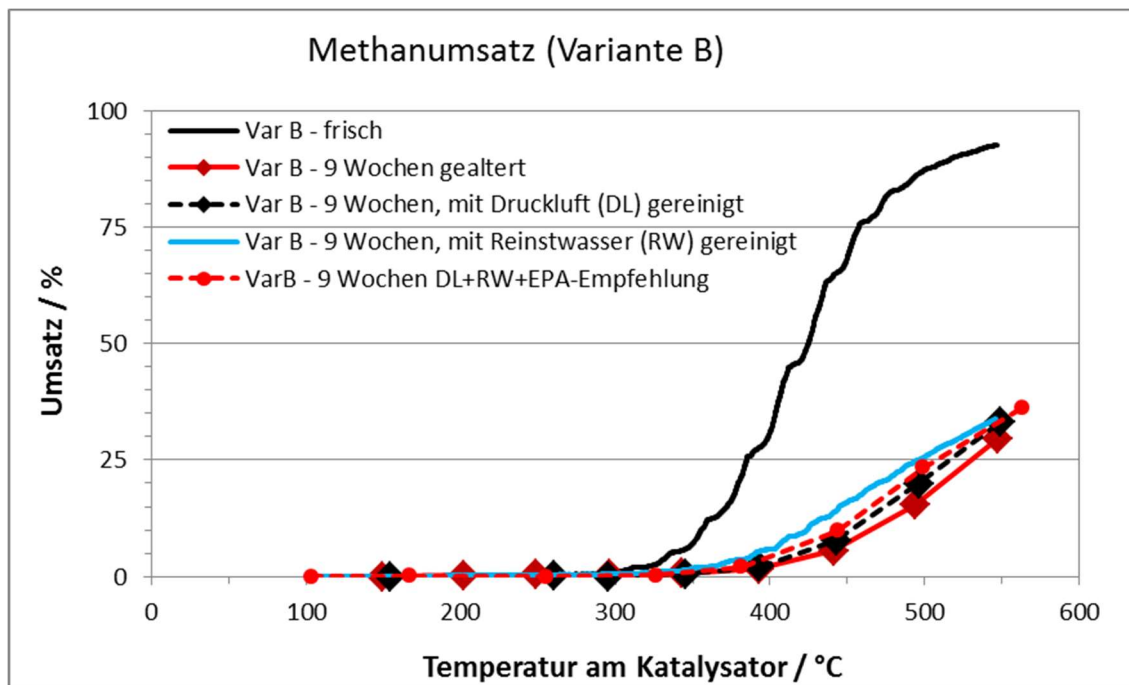


Abbildung 41 Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante B im frischen Zustand, nach neunwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe, nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe sowie nach Behandlung mit Essigsäurelösung

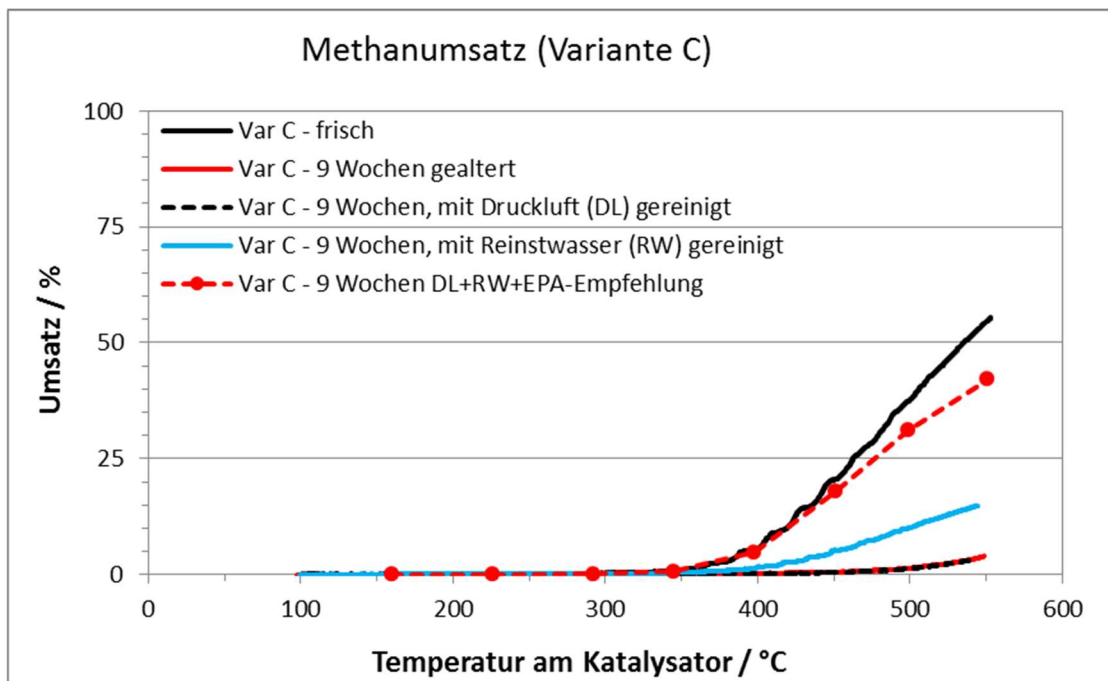


Abbildung 42 Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante C im frischen Zustand, nach neunwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe, nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe sowie nach Behandlung mit Essigsäurelösung

2.1.3.5 Staubmessung am BHKW-Sprotta

Es wird vermutet, dass Staub eine entscheidende Rolle bei der Desaktivierung des Katalysators spielt. Von daher war es von Interesse, die genaue Staubmenge im Abgas des BHKW zu bestimmen und die chemische Zusammensetzung des Staubes zu ermitteln.

Daher wurde am 28.11.2013 durch das DBFZ eine Staubmessung durchgeführt. Näheres zur Durchführung wurde im 4. Zwischenbericht erwähnt. Bei dieser Probennahme konnte nur wenig Staub auf dem entsprechenden Filtern abgeschieden werden, wie dem 5. Zwischenbericht zu entnehmen ist. Die Menge war nicht ausreichend für die gewünschte Staubanalyse.

Da eine Analyse der Zusammensetzung des Staubes im Abgas des BHKW weiterhin gewünscht war, wurde nach einer alternativen Möglichkeit zur Staubprobennahme gesucht. Ein neuer Ansatz bestand darin den Staub im Abgaskanal selbst über einen längeren Zeitraum zu sammeln. Dazu wurden drei durch CES gefertigte Katalysatorhalterungen mit Staubprobennahmefiltern versehen (Siehe Abbildung 43) und auf der Einschubmatrix befestigt. Somit konnte Staub über einen Zeitraum von insgesamt 98 Tagen gesammelt werden. Auf die Ergebnisse der Staubanalyse wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Ein weiterer Ansatz war, den Staub, welcher von den im Abgaskanal gealterten Proben bei den Versuchen zur Regeneration der selbigen abgeblasen und gesammelt wurde, zu charakterisieren. Auf diese Ergebnisse wird im übernächsten Abschnitt eingegangen.



Abbildung 43 Oben links: Filter im Filterhalter wie dieser für standardmäßige Staubprobenahme durch das DBFZ verwendet wird (Anströmseite); Oben rechts: Filter im Filterhalter wie er für standardmäßige Staubprobenahme durch DBFZ verwendet wird (Abströmseite); Unten links: durch CES angefertigte Katalysatorhalterung zum Anbringen an eine entsprechende Einschubmatrize für den Abgaskanal des BHKW; Unten rechts: In der Katalysatorhalterung installierter Staubprobenahmefilter

Analyse des Staubes aus dem Abgastrakt des BHKW Sprotta

Da sich über der gesamten Matrize genügend Staub angesammelt hatte (siehe Abbildung 44), der sich sehr einfach entnehmen ließ, wurde nur dieser einer Elementar- und EC/OC-Analyse unterzogen. Auf die Analyse der Ablagerungen auf den Staubprobefiltern selbst wurde verzichtet, weil dies mit einem höheren Aufwand verbunden gewesen wäre.

Der auf der Einschubmatrize abgeschiedene Staub wurde einer Elementaranalyse unterzogen. Eine grafische Darstellung der Analysenergebnisse befindet sich in Abbildung 45. Im Staub waren nur Elemente nachweisbar, welche auf Ölasche zurückzuführen waren.

Die EC/OC-Analyse offenbarte, dass der Kohlenstoffgehalt im Staub sehr gering war (vgl. Abbildung 46) und untermauert damit die Annahme, dass die Staubablagerungen im Wesentlichen auf Ölasche zurückzuführen waren.



Abbildung 44 Fotografie der Einschubmatrize mit den Katalysatorhalterungen nach dem Ausbau aus dem Abgaskanal des BHKW Sprotta nach 98 Tagen mit deutlich erkennbaren Staubablagerungen über der gesamten Matrize und den Staubprobenahmefiltern

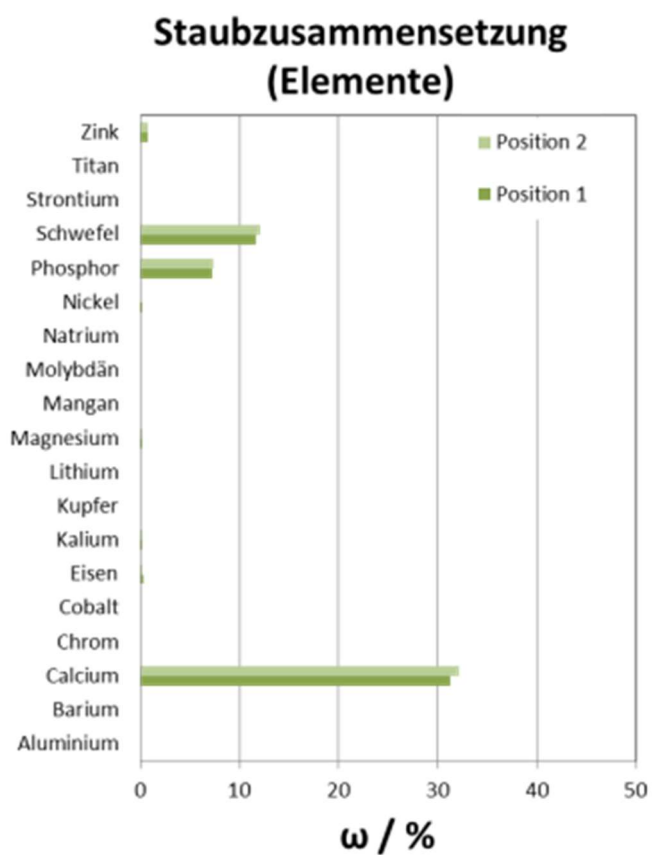


Abbildung 45 Diagramm zur Darstellung der prozentualen Massenanteile (bezogen auf die Gesamtmasse des Staubes im Abgastrakt des BHKW) der Elemente aus der Elementaranalyse

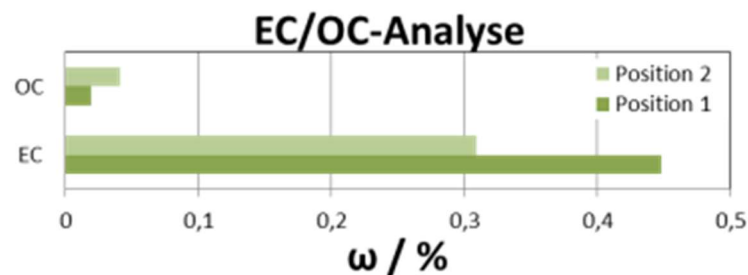


Abbildung 46 Diagramm zur Darstellung der prozentualen Massenanteile (bezogen auf die Gesamtmasse des Staubes im Abgastrakt des BHKW) des Kohlenstoffs aus der EC/OC-Analyse

Analyse des Staubes, welcher bei der Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorproben anfiel

Der bei der Druckluftreinigung der gealterten Katalysatoren gesammelte Staub wurde ebenfalls einer Elementaranalyse unterzogen. Unter der Annahme, dass sämtliches mittels Elementaranalyse nachgewiesenes Aluminium als Al_2O_3 vorlag, wurde aus dem prozentualen Massegehalt des Aluminiums der prozentuale Massegehalt von Al_2O_3 errechnet. Dieser betrug 77 bis 86% (siehe Abbildung 47). Daraus konnte geschlossen werden, dass es durch die Druckluftreinigung hauptsächlich zum Austrag des Washcoats kam. Daneben waren Elemente nachweisbar, die auf Ölasche zurückzuführen waren.

Der Abtrag von Washcoatbestandteilen aus Katalysatorproben durch die Druckluftreinigung und der damit verbundenen Verlust an aktiver Phase ließen dieses Vorgehen zur Katalysatorregeneration als nicht geeignet erscheinen.

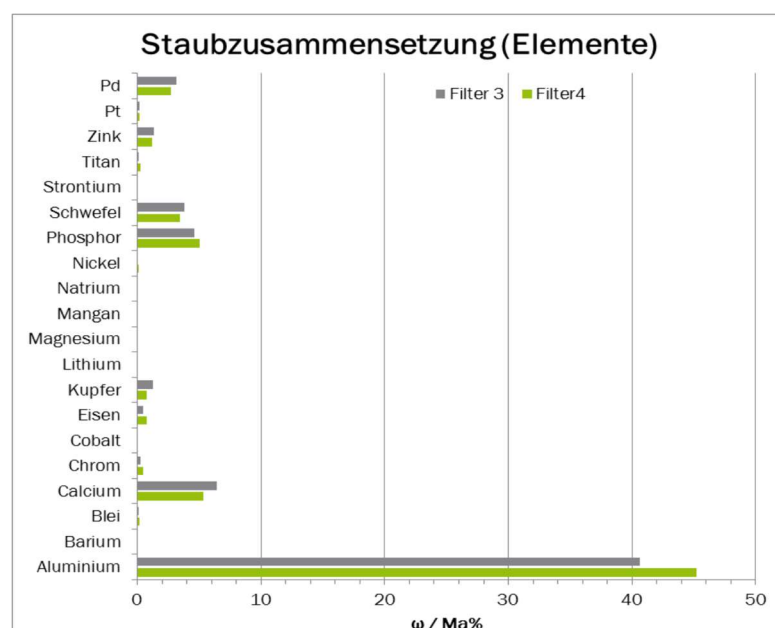


Abbildung 47 Diagramm zur Darstellung der prozentualen Massenanteile (bezogen auf die Gesamtmasse des Staubes) der Elemente aus der Elementaranalyse

2.1.3.6 Alterung des Demonstrators im Praxisbetrieb

Die Inbetriebnahme des großen Demonstrators am BHKW Karsdorf erfolgt am 07.07.2015. Alle getroffenen Maßnahmen waren auf den Katalysator bezogen und konnten so ohne größere Eingriffe in den motorischen Anlagenbetrieb erfolgen. Der Demonstrator zeigte zu Beginn eine sehr schnelle Abnahme der CH_4 - Umsatzraten und im Anschluss daran ein weiteres langsames Altern auf niedrigem Niveau. So betrug der CH_4 -Umsatz nach 231 Tagen etwa noch 10%. Der Verlauf der am Demonstrator erzielten Umsätze von CH_4 , CO und HCHO während der Alterung im Abgasstrom des BHKW Karsdorf ist in Abbildung 48 gezeigt.

Demgegenüber konnten am Demonstrator auch nach 231 Tage Betriebszeit immer noch nahezu 100% an CO und Formaldehyd beibehalten werden. Auch über den Projektzeitraum wurde der Demonstrator Praxisbetrieb am BHKW Karsdorf belassen, um weitere Erkenntnisse über die Alterungsstabilität insbesondere bezüglich der beiden Schadstoffe Formaldehyd und Kohlenstoffmonoxid zu sammeln.

Jedoch ging aus den Ergebnissen, welche bis zum Projektende erhalten werden konnten, klar hervor, dass in Bezug auf die CH_4 -Alterungsstabilität, weiterhin erheblicher Forschungsbedarf besteht.

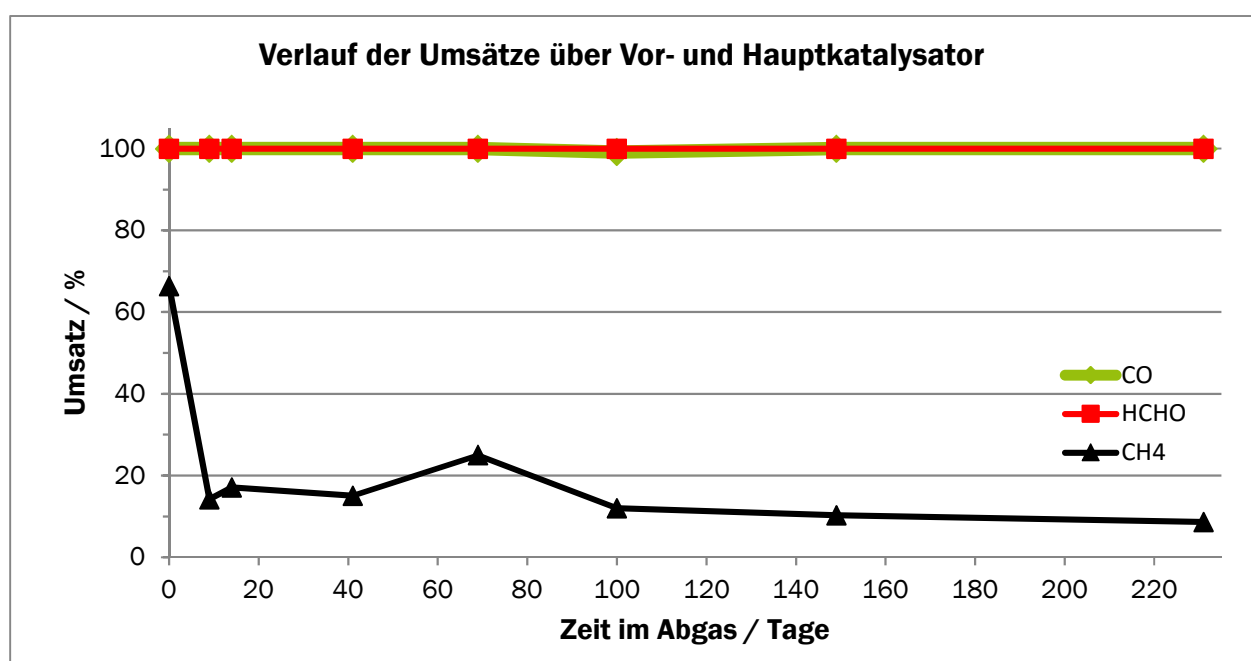


Abbildung 48 Diagramm zur Darstellung des Verlauf der am Demonstrator erzielten Umsätze von CH_4 , CO und HCHO über einen Zeitraum von 231 Tagen im Abgasstrom des BHKW Karsdorf

2.1.3.7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen im Rahmen von AP3

Vorgehensweise

Die wirtschaftliche Bewertung wurde mit einem modifizierten Wirtschaftlichkeitstool des DBFZ durchgeführt. Ausgangspunkt bildete eine Modell-Biogasanlage mit einer installierten Leistung von 600 kW_{el} und einer Bemessungsleistung von 548 kW_{el}. Es wurde dabei die Annahme getroffen, dass es sich hierbei um eine Bestandsanlage handelte, welche einen Vergütungsanspruch nach dem Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) 2009 hat. Für die Wirtschaftlichkeitsberechnungen flossen u. a. die zusätzlichen Kosten der notwendigen Investitionen (inkl. Inbetriebnahme), Betriebsmittel und Personal für folgende Ausrüstungen ein:

- Investition Formaldehyd-Katalysator inkl. Einbau und Inbetriebnahme
- Investition REMISBIO-Katalysator inkl. notwendiger Umbaukosten auf Basis aktueller Edelmetallpreise (Juni 2016) und Inbetriebnahme
- Investition Regenerative Thermische Nachverbrennungsanlage (RTO) inkl. Generalüberholung nach 60 000 Betriebsstunden (Bh) sowie Verrohrung und Verkabelung
- Strombedarf für Ventilatoren und elektrische Verbraucher der RTO
- Flüssiggas für eine notwendige Stützfeuerung der RTO
- Service- bzw. Wartungskosten der RTO sowie
- jährlich durchzuführende behördliche Messungen

Zusätzliche Aufwendungen für Instandhaltung wurden pauschal nach allgemeinen Standardsätzen angenommen. Bei der Betrachtung unberücksichtigt blieben Aufwendungen für Versicherung, Verwaltung, Planung, Genehmigung sowie ggf. notwendige weiterführende Wartungs- und Reinigungsarbeiten. Für die Bewertung wurden insgesamt 3 Modellfälle betrachtet:

- Ermittlung der Stromgestehungskosten der Modell-Biogasanlage inkl. der technischen Ausrüstung mithilfe eines Formaldehyd-Katalysators (Basisszenario)
- Ermittlung der Stromgestehungskosten der Modell-Biogasanlage inkl. der zusätzlichen technischen Ausrüstung mithilfe eines REMISBIO-Katalysators (Szenario 1)
- Ermittlung der Stromgestehungskosten der Modell-Biogasanlage inkl. der zusätzlichen technischen Ausrüstung mithilfe einer RTO (Szenario 2)

Die drei genannten Szenarien wurden sowohl im Rahmen einer Teil- als auch einer Vollkostenbetrachtung miteinander verglichen. In einer Teilkostenbetrachtung erfolgte die direkte Gegenüberstellung der jährlichen Kosten der einzelnen Technologien. Bei der Vollkostenbetrachtung wurde hingegen der Einfluss der Kosten durch die zusätzlichen technischen Komponenten auf die Wirtschaftlichkeit der gesamten Modell-Biogasanlage analysiert.

Ergebnisse

Darstellung der Modellanlage – Annahmen und Kennwerte

Hinsichtlich der konzeptionellen Auslegung wurde als Gegenstand der Untersuchung eine Modell-Biogasanlage gewählt, welche in allen drei Szenarien eine jährliche Volllaststundenzahl von 8.000 Stunden aufwies. Dabei betrug der elektrische Wirkungsgrad des Biogas-BHKW bei Nennleistung¹ 40 %. In Tabelle 15 sind Eingangsdaten hinsichtlich der Annahmen zu den Substraten in den Szenarien aufgelistet. In den Berechnungen fand ein Substratmix mit einem frischmassebezogenen Substratverhältnis von 65 %_{Masse} Maissilage und 35 %_{Masse} Rindergülle Anwendung.

Tabelle 15 Substrateinsatz 600 kWel-Modell-Biogasanlage

	Gasertrag lt. KTBL [12]	Substratpreis (Anfangspreis Basisjahr=2009)	Silierverluste	Substratzusammensetzung (frischmassebezogen)
	m ³ CH ₄ /t _{FM}	€/t _{FM} frei BGA	%	%
Maissilage	105,96	32,00	7	65
Rindergülle (mit Futterresten)	16,72	0,00	-	35

Der hohe Gülleanteil wurde nicht zuletzt aufgrund der Anforderungen für den Erhalt des Güllebonus im EEG 2009 gewählt. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass ca. 85 % der Betreiber von Biogasanlagen, die einen Vergütungsanspruch nach EEG 2000 - 2009 innehaben, den Güllebonus erhalten [13].

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Modellanlage - Methodik

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zur ökonomischen Bewertung der drei Szenarien zu gewährleisten, wurden die dargestellten Eingangsdaten und Rahmenbedingungen einheitlich und konsistent in den Berechnungen berücksichtigt. Dazu wurden Investitionsrechnungen auf Grundlage der Annuitätenmethode nach der VDI 2067 [14] durchgeführt, die als Ergebnis Stromgestehungskosten auswiesen. Die Gesamtkosten der Biogasverstromung setzten sich dabei aus den kapital-, verbrauchs-, betriebs- und sonstigen Kosten für Bau, Betrieb und entsprechende Erweiterungen der Modellanlagen zusammen. Diesen Kosten standen Erlöse aus dem Verkauf von Strom, Wärme und gegebenenfalls Erlösen für weitere (Neben-)Produkte gegenüber. Eine Übersicht über die Zuordnung der einzelnen Kostenpositionen zu den jeweiligen Kostenarten der angewendeten Berechnungsmethode ist in Abbildung 49 dargestellt.

¹ Nennleistung bezeichnet die Leistung, mit der ein Aggregat im Dauerbetrieb gemäß Herstellerangaben betrieben werden darf. Siehe Kap. 3.3 der DIN 3046-1.

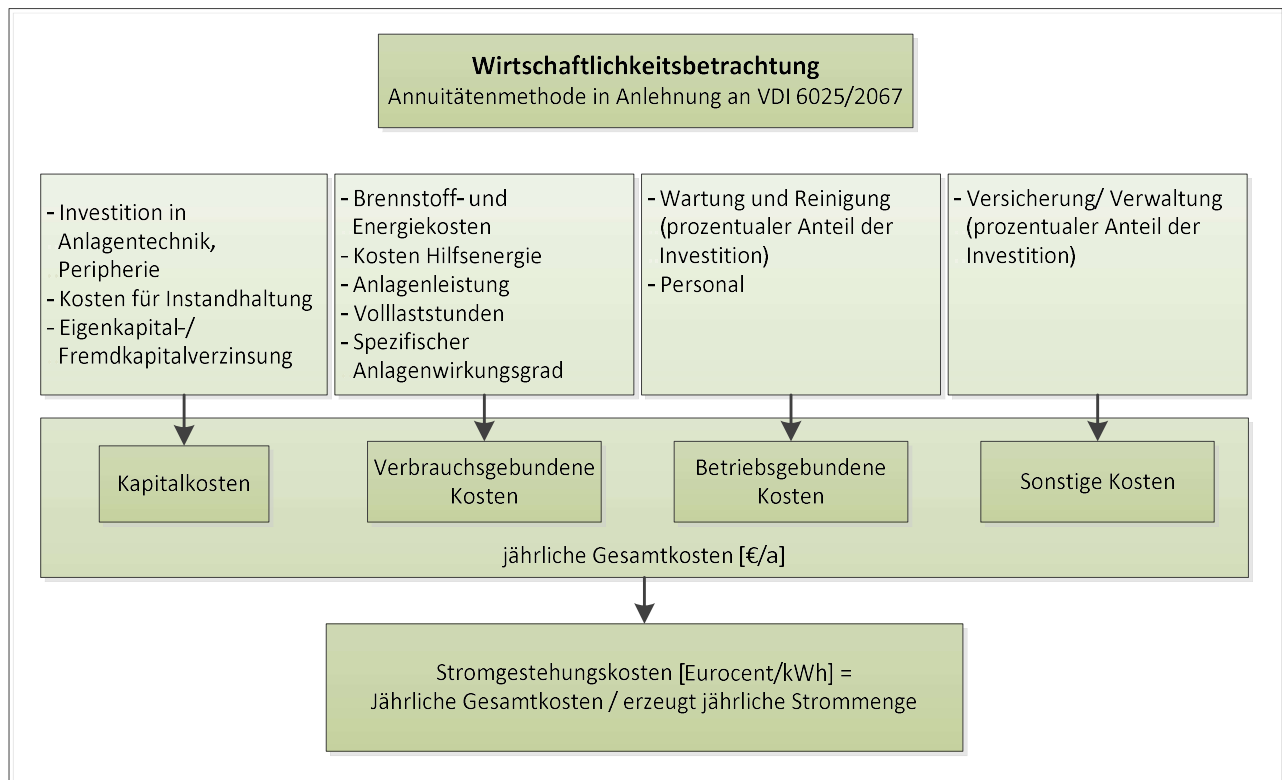


Abbildung 49 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung - Annuitätenmethode in Anlehnung an die VDI 2067

Der Vergütungsanspruch von Biogasanlagen in Deutschland ist in der Regel auf insgesamt 20 Jahre festgeschrieben. Der Betrachtungszeitraum der gesamten Modell-Biogasanlage war auf 20 Jahre festgeschrieben und orientierte sich somit an der Dauer der Einspeisevergütung (Vollkostenbetrachtung). Da es sich um eine Modell-Biogasanlage mit einer Erstinbetriebnahme zum 01.01.2009 handelte, die zum 01.01.2017 um die entsprechenden technischen Komponenten erweitert werden sollte, wurde für die Teilkostenbetrachtung der Betrachtungszeitraum für alle drei Modellfälle allerdings auf 12 Jahre festgelegt.

Der Fokus der Betrachtung lag hauptsächlich auf der Ermittlung der Stromgestehungskosten der Modell-Biogasanlage. Grund hierfür war, dass durch die Installation der zusätzlichen technischen Komponenten die Vergütung in allen drei Szenarien unverändert blieb.

Rahmenparameter und Datenbasis

In Tabelle 16 sind wesentliche wirtschaftliche Parameter aufgelistet. Sie bildeten die Grundlage für alle Wirtschaftlichkeitsberechnungen der Modellanlagen und ermöglichten den Vergleich der verschiedenen Szenarien. Alle hier getroffenen Annahmen basierten auf langjährigen Erfahrungswerten oder sind Vorgaben der VDI 2067.

Der Mischkalkulationszinssatz betrug für alle Modellanlagen 6 %. Die Inflation für kapitalgebundene Kosten betrug 1 % pro Jahr, für verbrauchs-, betriebs- und sonstige Kosten jeweils 2 % pro Jahr.

Tabelle 16 Wirtschaftliche Rahmenparameter der Modell-Biogasanlage

Parameter	Erläuterung	Einheit	Wert
Erstinbetriebnahme	Inbetriebnahme der Biogasanlage	-	1. Jan. 2009
Kalkulationszinssatz	Mischkalkulationssatz für Gesamtkapital	%	6
Inflation für kapitalgebundene Kosten	Investment und Instandsetzung	%/a	1
Inflation für verbrauchs-, betriebs- und sonstige Kosten	jährliche Inflation	%/a	2
Instandsetzung	durchschnittlich bezogen auf die Gesamtinvestition	%/a	1
Arbeitskosten	Arbeitgeberbruttolohn	€/h	20
Versicherung	bezogen auf die Gesamtinvestition	%/a	0,5
Verwaltung	bezogen auf die Gesamtinvestition	%/a	0,5
Nutzungsdauer	Nutzungsdauer der Bestandsanlage	a	20
Fremd-/ Eigenkapital-Verhältnis	Anteil von Fremd- und Eigenkapital an der Gesamtinvestition	%	80/ 20
Strombezugspreis	Graustrom aus Nieder-/ Mittelspannungsnetz	€/ct/kWh _{el}	16,0
Wärmepreis	Wärmeerlöse durch Auskopplung	€/ct/kWh _{th}	3,0
Wärmeauskopplung	Die Wärmeauskopplung bezieht sich auf die insgesamt zur Verfügung gestellte thermische Nettoleistung. Der Eigenwärmebedarf bleibt hierbei unberücksichtigt.	%	56

Als Datenbasis für die Kosten der verschiedenen Komponenten der Modell-Biogasanlage wurden verschiedene Primärdatenerhebungen des DBFZ genutzt. Dabei handelte es sich um Herstellerangaben (sogenannte Richtpreise). Eine Umsatzsteuer fand in den Berechnungen keine Berücksichtigung, d. h. alle Angaben und Kosten wurden Netto ausgewiesen.

Bezüglich des Investitionsbedarfs eines Formaldehyd- und eines REMISBIO-Katalysators, der Investitionsbedarf einer RTO inkl. Generalüberholung und deren verbrauchs- und betriebsgebundenen Kosten sowie die sonstigen Kosten (behördliche Messung) wurden nach derzeitigen Recherchestand in Tabelle 17 folgende Annahmen zugrunde gelegt:

Tabelle 17 Rahmenparameter Formaldehyd-Katalysator, REMISBIO-Katalysator und Regenerativer Thermischer Nachverbrennungsanlage (RTO)

Parameter	Erläuterung	Einheit	Wert
Erstinbetriebnahme	Inbetriebnahme Katalysatoren bzw. RTO	-	1. Jan. 2017
Invest Formaldehyd-Katalysator	Hierbei handelte es sich um einen Standard-Katalysator. Die notwendige Datenbasis entstammt dem Projektkonsortium.	€	5 400
Invest REMISBIO-Katalysator inkl. Umbaukosten	Die notwendige Datenbasis entstammte dem Projektkonsortium. Als Zeitpunkt der Kostenaufstellung wurden die Edelmetallpreise vom Juni 2016 berücksichtigt.	€	15 800
Invest RTO inkl. Verrohrung und Verkabelung	Als Datenbasis wurde eine Herstellerbefragung durchgeführt.	€	135 000
Kosten Generalüberholung RTO	Nach ca. 60 000 Bh ist laut Herstellerangaben eine Generalüberholung durchzuführen.	€	80 000
verbrauchs- und betriebsgebundene Kosten Katalysatoren	Es fallen sowohl für den Formaldehyd- als auch dem REMISBIO-Katalysator keine weiteren verbrauchs- und betriebsgebundene Kosten an.	€/a	-
verbrauchsgebundene Kosten RTO (Strom und Flüssiggas) - Anfangswert	Strom für Ventilatoren und elektrische Verbraucher sowie Flüssiggas für die notwendige Stützfeuerung.	€/a	7 400
betriebsgebundene Kosten RTO - Anfangswert	Die pauschalen Service- bzw. Wartungskosten werden mit 0,5 €/Bh angegeben und mit den jährlichen Volllaststunden (8 000 h) multipliziert.	€/a	4 000
Kosten behördliche Messung - Anfangswert	Hierbei handelte es sich um eine jährlich vorgeschriebene, behördliche Emissionsmessung.	€/a	5 000
Nutzungsdauer Formaldehyd- und REMISBIO-Katalysator	Es wurde die Annahme getroffen, dass der REMISBIO-Katalysator über die gleiche Nutzungsdauer wie der Formaldehyd-Katalysator verfügt.	a	2
Nutzungsdauer RTO	Es erfolgte die Angabe der Nutzungsdauer bei Durchführung einer Generalüberholung nach 60 000 Bh (entspricht etwa 7,5 Jahre).	a	12

Kosten-Leistungs-Rechnung - Vollkostenbetrachtung

Den mittleren Stromgestehungskosten der Modell-Biogasanlage wurden die Gutschriften aus der EEG-Vergütung sowie die Wärmeerlöse aus der Vermarktung in einem Nahwärmenetz gegenübergestellt. Die Modell-Biogasanlage erhielt eine feste EEG-Vergütung nach dem EEG 2009. Die Vergütung der Modell-Biogasanlage setzte sich dabei zusammen aus der Mindestvergütung, dem NawaRo-, Gülle-, KWK- sowie Emissionsbonus bei einer Förderungshöchstdauer von 20 Jahren unter Berücksichtigung des Inbetriebnahmejahres.

Die Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsberechnungen sind in Abbildung 50 dargestellt. Demnach lagen die Stromgestehungskosten für alle drei hier dargestellten Modellfälle unterhalb der erzielbaren Erlöse aus dem Verkauf von Strom und Wärme. Unter den gegebenen Annahmen war sowohl bei einem Formaldehyd- als auch einem REMISBIO-Katalysator ein wirtschaftlicher Betrieb der Modell-Biogasanlage gegeben. Aufgrund der deutlich höheren Investitionen sowie der vergleichbar hohen Kosten für die Generalüberholung fiel die Wirtschaftlichkeit der Modell-Biogasanlage unter Einsatz einer RTO trotz positivem Deckungsbeitrag mit einer Annuität (Gewinn) von 130 027 Euro pro Jahr am schlechtesten aus. Bei einem Formaldehyd-Katalysator (Basisszenario) hingegen war die Annuität mit 170 118 Euro pro Jahr am größten. Die Annuität unter Einsatz eines REMISBIO-Katalysators lag bei 165 082 Euro pro Jahr.

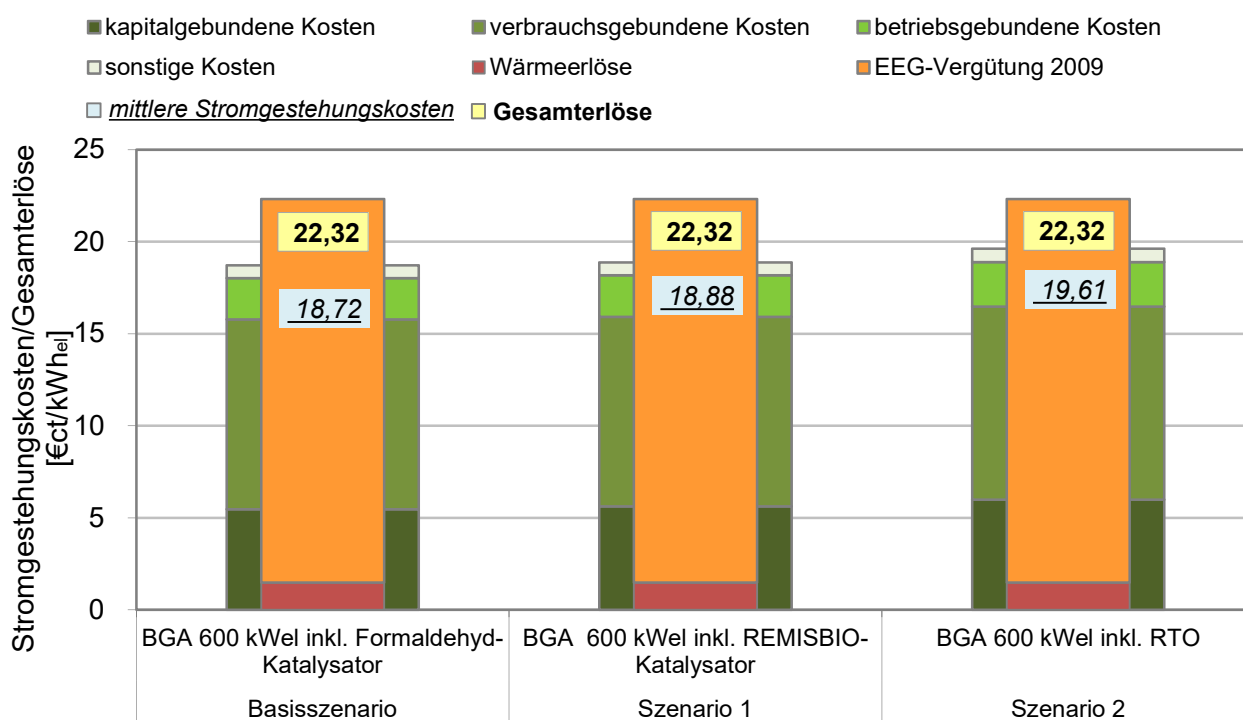


Abbildung 50 Stromgestehungskosten und Gesamterlöse für die Modell-Biogasanlage für die beschriebenen Modellfälle

Generell konnte festgestellt werden, dass der Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Modell-Biogasanlage bei Installation eines REMISBIO-Katalysators sehr marginal ausfiel. So stiegen unter Einsatz eines REMISBIO-Katalysators die Stromgestehungskosten um 0,16 €/kWh_{el} von 18,72 €/kWh_{el} auf 18,88 €/kWh_{el}. Im Vergleich dazu stiegen bei der Nutzung einer RTO die Stromgestehungskosten deutlicher um insgesamt 0,89 €/kWh_{el} auf 19,61 €/kWh_{el}.

Kosten-Leistungs-Rechnung – Teilkostenbetrachtung

In Tabelle 18 wurden die absoluten jährlichen Mehrkosten, die sich durch den Zubau eines REMISBIO-Katalysators bzw. einer RTO ergeben, im Rahmen einer Teilkostenbetrachtung einem Formaldehyd-Katalysator gegenübergestellt. Die kapitalgebundenen Kosten stellten bei allen Szenarien die größte Kostenposition dar. Verbrauchs- und betriebsgebundene Kosten werden sowohl beim Formaldehyd- als auch beim REMISBIO-Katalysator (Basisszenario und Szenario 1) keine ausgewiesen (Vgl. Kapitel „Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Modellanlage – Methodik“, Seite 53). Bei der RTO stellten die verbrauchsgebundenen Kosten die zweitgrößte Kostenposition dar (Szenario 2).

Tabelle 18 Teilkostenrechnung zur Ermittlung der jährlichen Mehrkosten von Szenario 1 und Szenario 2 ggü. dem Basisszenario

Kostenposition	Einheit	Basisszenario	Szenario 1	Szenario 2
kapitalgebundene Kosten	€/a	2 739	7 260	24 074
verbrauchsgebundene Kosten	€/a	0	0	8 158
betriebsgebundene Kosten	€/a	0	0	4 410
sonstige Kosten	€/a	5 512	5 512	5 512
Summe Kosten	€/a	8 251	12 772	42 154
jährliche Mehrkosten ggü. Basisszenario	€/a	-	4 521	33 903

Die Gesamtkosten eines Formaldehyd-Katalysators betragen bei einer Standzeit von 2 Jahren über einem Betrachtungszeitraum von 12 Jahren hinweg (5-maliger Tausch erforderlich) insgesamt 8 251 Euro pro Jahr. Für den REMISBIO-Katalysator ergaben sich jährliche Kosten von 12 772 Euro. Somit lagen die jährlichen Mehrkosten eines REMISBIO-Katalysators gegenüber einem Formaldehyd-Katalysator bei 4 521 Euro pro Jahr. Die jährlichen Kosten einer RTO lagen bei 42 154 Euro pro Jahr und damit um 33 903 Euro pro Jahr höher als bei Einsatz eines Formaldehyd-Katalysators.

Wichtig zu beachten ist, dass die Dimensionierung aller technischen Komponenten der drei untersuchten Fälle exakt auf ein Biogas-BHKW mit einer installierten elektrischen Leistung von 600 kW_{el} bezogen waren. Eine notwendige Entschwefelung der Abgase des Biogas-BHKW wurde dabei vorausgesetzt.

2.1.4 Ergebnisse der Arbeiten von CES

Aufgabe von CES im Rahmen des Forschungsvorhabens REMISBIO war die Umsetzung der zuvor im Labor ermittelten und vorgetesteten Katalysatorkonzepte auf einer großtechnischen Biogasanlage. Die Funktionalität und die erreichbaren Standzeiten sollten im Rahmen von AP2 „Umsetzung von Maßnahmen an großtechnischer Anlage“ nachgewiesen werden.

2.1.4.1 Findung und Vorbereitung der Feldteststandorte

Für die Versuche im großtechnischen Maßstab wurde das Biogas-BHKW Sprotta (siehe Kapitel 1.4.3) ausgewählt. Im Laufe des Projektes musste auch auf eine baugleiche Schwesteranlage auf der BGA Karsdorf (Abbildung 51) zurückgegriffen werden.



Abbildung 51 Fotografie des BHKW am Standort Karsdorf

Durch CES wurden die Lasten und Pflichten für die Durchführung des Versuchsbetriebes an den Standorten Sprotta und Karsdorf mit den Betreibern der Biogas-BHKW unter Berücksichtigung der Erfordernisse des Biogasanlagenbetriebes abgestimmt. Das Personal vom DBFZ und CES erhielt bei Vorortterminen Unterweisungen in die Sicherheitsbestimmungen der Biogasanlagen. Danach konnten die Umbaumaßnahmen zum Einbau der Messstrecken und der Versuchsträger beginnen.

Zwei Möglichkeiten zum Testen der Katalysatorproben wurden geschaffen. Zum einen die Entnahme eines Teilstroms des Abgases, mit dem Katalysatorproben im mobilen Versuchsstand MoKatTA beaufschlagt und deren katalytische Aktivitäten bei unterschiedlichen Abgastemperaturen untersucht werden konnten. Die Planung und der Bau der MoKatTA (siehe Seite 27) erfolgten durch das DBFZ mit beratender Unterstützung von CES.

Zum anderen wurde die Möglichkeit geschaffen, Katalysatorproben direkt im Abgasstrom des Biogasmotors zu altern. Hierfür konstruierte und fertigte CES zwei Katalysatorprobenträgerbleche (siehe Abbildung 52 und Abbildung 53). Diese Bleche erlauben bis zu 6 verschiedene Katalysatorproben parallel im Abgas zu altern. Diese Untersuchungen waren deshalb besonders wichtig, da mit diesen Versuchen erste Erkenntnisse bezüglich Praxistauglichkeit der durch die Laboruntersuchungen definierten Katalysatoren gewonnen werden konnten.

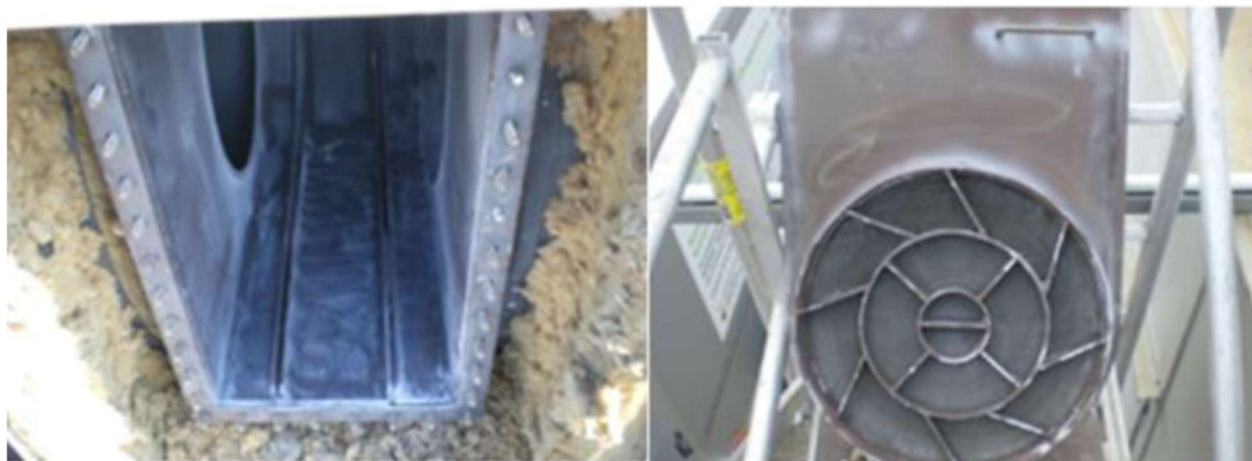


Abbildung 52 Fotografien des Katalysatorgehäuses mit zwei Einschubplätzen (links) und des Formaldehydkatalysators (rechts)



Abbildung 53 Fotografien der eingebauten Einschubmatrize bestückt mit Probenträgern links neben dem Formaldehydkatalysator

Die vorhandenen Katalysatorgehäuse hatten zwei Katalysatoreinschubplätze. Der Bestandskatalysator wurde für den Testbetrieb in Abgasströmungsrichtung gesehen nach stromabwärts gerückt und das Probeträgerblech in den vorderen Einschubplatz gesteckt (siehe Abbildung 53). Dadurch durchströmte das Abgas der Biogasanlage während der durchgeführten Untersuchungen zunächst die Katalysatorproben, um dann im Bestandskatalysator auf die vorgeschriebenen behördlichen Grenzwerte gereinigt zu werden.

Die Ergebnisse der von CES durchgeführten Emissionsmessungen am Abgasaustritt ergaben, dass mit den gemessenen Werten für NO_x mit $< 500 \text{ mg/m}^3$ (i.N.), CO mit $< 70 \text{ mg/m}^3$ (i.N.) sowie CHOH mit $< 20 \text{ mg/m}^3$ (i.N.) Abgas bei 5% O_2 sowohl die vorgeschriebenen Grenzwerte gemäß TA-Luft 2002 für Biogase als auch die Auflagen der Genehmigungsbehörde bei beiden Anlagen eingehalten wurden. Eine negative Beeinflussung durch den Probetrieb konnte somit während der gesamten Testphase ausgeschlossen werden. Zum Einsatz bei der Emissionsmessung kam eine Gaset-FTIR DX 4000. Die Motorleistung betrug bei den Messungen 100%. Die Messstellen befanden sich vor und nach dem Katalysator sowie am Kaminaustritt. Der mit einem U-Rohr gemessene Druckverlust lag dabei mit bis zu 4,0 mbar höher, als ohne Katalysatorproben. Dies hatte keinen negativen Einfluss auf den Motorbetrieb.

2.1.4.2 Staubmessung am BHKW Sprotta

Zunächst erfolgte eine Untersuchung bezüglich Staubmenge im Abgas, weil aus dem Betrieb mit Formaldehydkatalysatoren vermutet wurde, dass sich Ölasche auf der Katalysatoroberfläche ablagert und einen wesentlichen Beitrag zur Desaktivierung des Katalysators liefert. Es folgte die Installation einer Messstrecke zur Staubprobenahme und Emissionsmessung vor dem Katalysator am BHKW Sprotta (Abbildung 54). Der Einbau der Messstrecke konnte auf Grund der exakten Vorfertigung des Rohrformstücks zügig an einem Tag durchgeführt werden. Die Isolierung des Abgasrohres erhielt Anpassungen und Kappen, um problemlos und schnell an die Messstellen zu gelangen und Mess- und Prüfleitungen ohne Demontage der gesamten Isolierung anschließen zu können (Abbildung 55 und Abbildung 56).



Abbildung 54 Fotografien der mit Staub bedeckten Einschubmatrize und Staubprobenahmefilter unmittelbar nach Ausbau aus dem BHKW Sprotta



Abbildung 55 Fotografien der Staubprobenahme und Emissionsmessstelle vor Katalysator (links ohne, rechts mit Isolierung)



Abbildung 56 Fotografien der installierten Staubprobenahmesonde (links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht)

Auch die Katalysatorisolierung wurde durch einen abnehmbaren Deckel so modifiziert, dass der Austausch der Katalysatorproben einfach und schnell durchzuführen war (Abbildung 57).



Abbildung 57 Fotografien der modifizierten Katalysatorisolierung (links: mit Deckel, rechts: ohne Deckel)

Die Durchführung der Staubmessung erfolgte mittels OUT-Stack-Staubemissionseinrichtung des DBFZ. Zur Staubermittlung wurden zwei Filterelemente jeweils 90 Minuten beprobt. Auf die Staubmessung wurde in Kapitel 2.1.3.5 bzw. im 4. und 5 Zwischenbericht zu diesem Projekt eingegangen.

2.1.4.3 Alterung von Katalysatorproben im BHKW-Abgastrakt

Im Anschluss an die Staubmessungen am BHKW Sprotta wurden mehrere Katalysatorchargen im Abgastrakt der Biogasmotoren gealtert (Abbildung 58). Die Messergebnisse sind Kapitel 2.1.3.3 zu entnehmen. Diese Ergebnisse dienten als Grundlage für die Entscheidung mit welchem Aufbau der Vollkatalysator (Demonstrator) für den Dauerbetrieb zu fertigen war.



Abbildung 58 Fotografien der in die Träger eingebauten Katalysatorproben (links: frisch; rechts: nach 661 Betriebsstunden)

Die Auswertungen der bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Messungen hatten gezeigt, dass es notwendig war, eine Katalysatorkombination aus einem Vorkatalysator und dem eigentlichen Methankatalysator einzusetzen, um dessen Standzeit zu erhöhen. Anhand des Aufbaus des kompletten Abgassystems wurden verschiedene Möglichkeiten zum Einbau der Katalysatoren unter Berücksichtigung der notwendigen Katalysatordimensionierung und den baulichen Gegebenheiten untersucht.

2.1.4.4 Einbau und Alterung des Demonstrators

Zum Einbau des Vorkatalysators war es notwendig die Messstrecke vor dem Abgasschalldämpfer, die zur Staubmessung diente, zu demontieren (Abbildung 59). Der Vorkatalysator erhielt die gleichen Anschlussmaße wie die Messstrecke und konnte so ohne weitere Anpassungsarbeiten montiert werden (Abbildung 60). Die Installation des Methankatalysators erfolgte im Wechselgehäuse des Schalldämpfers. Nachdem der Vorkatalysator isoliert war, konnte die Inbetriebnahme starten.



Abbildung 59 links: Fotografie des Methankatalysators (Demonstrator) vor dem Einbau; rechts: Fotografie des im Wechselgehäuse eingebauten Methankatalysators



Abbildung 60 Fotografie des am BHKW Karsdorf installierten Vorkatalysators vor Anbringung des Isolationsmaterials

Die Messstellen zur Emissionsmessung befanden sich vor dem Vorkatalysator, zwischen beiden Katalysatoren und nach dem Methankatalysator. Die Ergebnisse der Emissionsmessung im Rahmen der Inbetriebnahme zeigten die gewünschte Wirkung der Katalysatoren, so wurde Methan um ca. 2/3, Kohlenmonoxid und Formaldehyd nahezu vollständig umgesetzt. Aus den Erfahrungen der vorangegangenen Untersuchungen wurden kurze Messintervalle festgelegt. Leider bestätigten die weiteren Messungen, dass die Alterung sehr schnell fortschritt und schon nach wenigen Tagen konnte keine ausreichende Methankonvertierung mehr nachgewiesen werden. Die Werte für Kohlenmonoxid und Formaldehyd lagen weiterhin auf einem sehr niedrigen Niveau. Detailangaben sind Kapitel 2.1.3.6 zu entnehmen.

2.2 Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis wurde durch die Administration/Verwaltung der Projektpartner erstellt und wird dementsprechend gesondert dem Projektträger/Fördermittelgeber zur Verfügung gestellt.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Rahmen dieses Projektes konnte die gesamte Entwicklungskette eines Oxidationskatalysators zur Abgasnachbehandlung an mit Biogas betriebenen BHKW von den Grundlagen bis zur Anwendung im Praxisbetrieb durchlaufen werden. Dabei konnte das Projektkonsortium auf den einzelnen Teilgebieten bzw. Entwicklungsschritten sehr weit voranschreiten und interessante Teilergebnisse erzielen.

Die Laboruntersuchungen zur Findung eines entsprechend aktiven und stabilen Materials sowie die Übertragung in eine im Praxisbetrieb anwendbare Form waren aufwändig und schwierig, so dass der Terminplan mehrfach fortgeschrieben werden musste. Dieser Umstand bestätigte die mit dem Beitritt des Projektpartners HDE angestrebte und notwendige Fokussierung auf diese Entwicklungsschritte.

So zeigte es sich bei der Umsetzung der Ergebnisse von UdS, dass ein Augenmerk auf weitere, grundlegende Untersuchungen zum Material-Scale-Up, der durch die UdS identifizierten neuen Material-Kombinationen gelegt werden musste, um positive Ergebnisse aus dem Hochdurchsatzscreening erfolgreich in den industriellen Maßstab überführen zu können. Dies war ein zeitaufwändiger Prozess, da hier zum größten Teil völlig neue Grundmaterialien, die bisher in der Emissionskatalyse wenig verwendet wurden, in produktionstauglichen Prozessen eingesetzt werden mussten. Eine gründliche Untersuchung dieser für die Emissionskatalyse neuen Materialien hinsichtlich chemisch-physikalischer Eignung, kommerzieller Verfügbarkeit, Umweltrelevanz und Verarbeitbarkeit war Voraussetzung für den Einsatz in industriellem Maßstab. Nur Materialien, die diese Anforderungen erfüllen, sollten in den weiteren Schritten näher betrachtet werden.

Aus den bisherigen Untersuchungen zeigte sich, dass Katalysatorformulierungen gefunden wurden, die gegenüber den Referenzkatalysatoren deutlich verbessertes Umsatzverhalten für die Methanoxidation aufwiesen. Neben den zeitaufwändigen Untersuchungen zum Scale-up dieser Materialien war aber besonders das Alterungsverhalten für die Eignung in einem späteren realen System von zentralem Interesse. Um hier aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, waren Alterungszyklen mit längeren Laufzeiten erforderlich. Obwohl die Alterung der Proben in unterschiedlicher Ausprägung bei UdS, HDE, DBFZ oder am aussagekräftigsten im Abgas einer realen Biogasanlage durchgeführt werden sollen, erforderten die Experimente einen hohen zeitlichen Aufwand und verlangsamten die iterative Weiterentwicklung und Optimierung der gefundenen Katalysatorformulierungen.

Hinsichtlich der Alterungsuntersuchungen wurden die Grundlagen geschaffen, um die Alterung von Katalysatoren unter realen Bedingungen weitergehend zu untersuchen. So standen am Projektende zwei neuentwickelte Versuchsaufbauten zur Verfügung, d.h. bei CES eine parallelisierte Messeinrichtung zur Alterung von mehreren Katalysatorproben (im Labormaßstab) direkt im Abgastrakt eines BHKW und beim DBFZ ein mobiler Versuchsstand zur Charakterisierung von Katalysatorproben (im Labormaßstab) unter Verwendung des Abgases aus einem BHKW.

Die Biogasanlagen standen während der gesamten Projektlaufzeit immer zur Aufnahme von neuen Katalysatorproben und für den Demonstrator bereit. Auch die zwischenzeitlich aufgetretenen Anlagenprobleme auf der Biogasanlage Sprotta konnten durch kurzfristigen Umzug auf die Schwesteranlage in Karsdorf behoben werden, ohne dass es diesbezüglich zu nennenswerten Verzögerungen im Projektablauf kam. Die Richtigkeit der Auswahl der Versuchsanlagen hat sich im Rahmen des Projektablaufs bestätigt. Sie sorgten für die gewünscht hohen und für ein solches Entwicklungsprojekt notwendigen Praxisanforderungen. Die Erfahrung von CES beim Aufbau und der Durchführung von Versuchen an Bestandsanlagen sowie die Bereitschaft und das Verständnis auf Seiten der Anlagenbetreiber sorgten für einen reibungslosen Vor-Ort-Versuchsbetrieb. Der Versuchsaufbau hatte sich bewährt und war ideal geeignet zur Untersuchung unterschiedlicher Katalysatormaterialien im realen Abgasstrom.

Im Rahmen des Projektes (AP2 „Umsetzung von Maßnahmen an großtechnischer Anlage“) wurde wie vorgesehen ein Demonstrator entwickelt, um die Funktion im Praxisbetrieb nachweisen zu können. Diese Versuche im großtechnischen Maßstab konnten nur auf einer Biogasanlage gefahren werden, da sich auch bei den konventionellen Abgasoxidationskatalysatoren, wie sie seit Anfang 2009 auf Biogasanlagen eingebaut werden, gezeigt hatte, dass teilweise erhebliche Abweichungen zwischen Labor- und Realbetrieb bestehen.

Die angestrebte Betriebszeit von mindestens einem Jahr konnte auch mit zweimaliger Verlängerung der Projektlaufzeit, auf Grund der Herausforderungen bei der Entwicklung, nicht realisiert werden. Somit standen bis Ende der Projektlaufzeit lediglich 5 Monate für den Praxisbetrieb zur Verfügung.

Auf Grund der schnellen Desaktivierung des Demonstrators bezüglich der Oxidation von Methan war dieser Zeitraum allerdings ausreichend, um den weiteren Forschungsbedarf deutlich hervorzuheben. So stand die Standzeit des Demonstrators bezüglich der Minderung des Methanschlupfes im Praxisbetrieb in keinem vernünftigen Verhältnis zu dessen Investitionskosten, weshalb die kommerzielle Umsetzung als „Katalysator zur Reduktion des Methanschlupfes“ als wirtschaftlich nicht realisierbar anzusehen war.

Mit dem zugesagten Projektkostenanschlag für CES wurde sehr sorgsam umgegangen, so dass der Kostenrahmen nicht vollständig in Anspruch genommen werden musste. Gleiches galt für das DBFZ.

2.4 Nutzen, Verwertbarkeit und Fortschreibung der Verwertung

2.4.1 Alternative zum „Katalysator zur Reduktion des Methanschlupfes“

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben waren für die kommerzielle Nutzung des entwickelten Katalysators als „Katalysator zur Reduktion des Methanschlupfes“ noch weitere Entwicklungsfortschritte erforderlich.

Allerdings konnte nachgewiesen werden, dass der Demonstrator eine sehr ausgeprägte Stabilität hinsichtlich der Oxidation von CO und HCHO aufwies. Aus diesem Grund wurde eine deutlich höhere Standzeit des Demonstrators bezüglich der Umsetzung von CO und HCHO im Vergleich zu am Markt bereits erhältlichen Formaldehydkatalysatoren erwartet und die kommerzielle Umsetzung als

„neuartiger Formaldehydkatalysator“ zur Minderung von CO und HCHO als eine mögliche Alternative betrachtet.

Um dies final beurteilen zu können, war jedoch eine Weiterführung des Praxistest erforderlich, um die Stabilität (Standzeit) des Demonstrators bezüglich dieser beiden Abgaskomponenten ermitteln zu können und damit den Vergleich der Verhältnisse von Investitionskosten zu Standzeit von dem „neuartiger Formaldehydkatalysator“ und einem „am Markt verfügbaren Formaldehydkatalysator“ zu ermöglichen. Erst über den Vergleich dieser Verhältnisse kann dann eine Aussage getroffen werden, ob der „neuartiger Formaldehydkatalysator“ bei entsprechend langer Standzeit wirtschaftlicher ist als ein „am Markt verfügbaren Formaldehydkatalysator“.

Die Projektpartner einigten sich daher darauf, den Demonstrator auch über den Projektzeitraum hinaus im Praxisbetrieb zu betreiben. Der Praxistest dauerte über das Verfassen des Endberichtes hinaus an.

2.4.2 Heraeus (HDE)

Ein Katalysator zur Minderung, der bisher nicht regulierten Emissionen von Methan von mit Biogas- bzw. Erdgasbetriebenen Stationärmotoren erweitert das Produktportfolio und HDE kann seine Position als Hersteller von Emissionskatalysatoren durch die Vermarktung eines entsprechenden Produkts stärken. Gleiches gilt für die Vermarktung eines unter Kapitel 2.4.1 erwähnten „neuartigen Formaldehydkatalysator“.

2.4.3 DBFZ

Die wissenschaftliche Verwertung in Form von Publikation der erzielten Ergebnisse ist im Kapitel 2.6 aufgelistet. Es konnte das Potential der untersuchten Emissionsminderungsmaßnahmen gezeigt werden, aber auch die Herausforderungen, welche insbesondere im Praxisbetrieb auftreten. Die Ergebnisse wurden bereits auf mehreren Tagungen präsentiert und werden auch im Anschluss an das Projekt noch in Fachzeitschriften veröffentlicht.

Weiterhin fließen die gesammelten Erfahrungen und Erkenntnisse in weitere Projekte und Weiterentwicklungen ein und sollen außerdem durch das Forschungsschwerpunktthemas „Katalytische Emissionsminderung“ am DBFZ sowohl intern als auch im Besonderen nach außen zur Beratung von Wirtschaft und Politik verwendet werden.

Die mobile Katalysatorortestanlage MoKatTA, welche im Rahmen dieses Projektes aufgebaut wurde, soll nach Projektende auch für andere Projekte bzw. Vorhaben zur Untersuchungen von Katalysatoren vor Ort an BHKW verwendet werden. Bereits im Januar 2014, noch bevor die Umsetzung zur Biogasanlage Karsdorf erfolgte, konnte die MoKatTA in Verbindung mit dem DBFZ-eigenen BHKW im Rahmen eines Kleinstprojektes für eine zweitägige Katalysatorortestkampagne einem externen Projektkonsortiums zur Verfügung gestellt werden. Es ist geplant auch in Zukunft diese Anlage für Vororttestungen von Katalysatoren an BHKW einzusetzen.

2.4.4 CES

CES ist eines der marktführenden Unternehmen für Biogasmotoren und bietet für diese bereits Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung an, welche im Wesentlichen für die Reduktion von Formaldehyd ausgelegt ist. Ein Katalysator zur Minderung des Methanschlupfes könnte die bisher eingesetzte Katalysatortechnik ersetzen. Damit verbunden wäre ein geringer Aufwand bei der Neuauslegung entsprechender Anlagen.

Nicht jede Biogasmotoren von CES wird mit einem Katalysator ausgerüstet, da viele Aggregate ohne Anlagenkomponenten an Anlagenbauer verkauft werden. CES wird die Katalysatoren allen Verwendern von CES-Aggregaten anbieten und auch mögliche Nachrüstungen anstreben.

Der zu entwickelnde Katalysator kann auch an Erdgasmotoren eingesetzt werden, wobei Erdgasmotoren grundsätzlich geringere Anforderungen an einen Nachbehandlungskatalysator stellen.

Um in Deutschland in nennenswerten Stückzahlen verkaufbar zu sein, muss der zu entwickelnde Katalysator im Vergleich zu den bereits eingesetzten Formaldehydkatalysatoren konkurrenzfähig sein, auch aus dem Grund, dass bisher in Deutschland keine Emissionsgrenzwerte für Methanemissionen existieren, die einen entsprechenden wirtschaftlichen Anreiz bieten.

2.5 Fortschritt während des Vorhabens bei anderen Stellen

Bis zum Projektende sind keine weiteren relevanten Forschungsergebnisse Dritter bekannt geworden.

2.6 Veröffentlichungen der Ergebnisse

2.6.1 Vorträge:

- Die Ergebnisse einer Studie zum Einsatz von Katalysatoren an Biogas-BHKW zur Reduzierung von oxidierbaren Abgasbestandteilen, welche im Rahmen des Projektes REMISBIO vom DBFZ durchgeführt wurde, wurden auf dem 5. Rostocker Bioenergieforum im November 2011 vorgestellt.
- Ebenso erfolgte im November 2011 auf dem 3. Statuskolloquium des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ die Vorstellung des Projektes REMISBIO in Form eines Plenumsvortrages.
- Auf dem 4. Statustreffen des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung – Neue Technologien und Konzepte für die Bioenergie der Zukunft“ im November 2012 in Berlin wurde die erweiterte Katalysatortestanlage in Form eines Posters präsentiert.
- Weiterhin erfolgte eine Vorstellung des Projektes im Rahmen einer Vorlesungs- und Praktikumsveranstaltung, welche das DBFZ für Studenten der Universität Leipzig im Masterstudiengang Chemie (Wintersemester 2012) angeboten hatte.
- CES: Auf dem VDI-Spezialtag "Emissionen aus Biogasanlagen" im Juni 2013 in Nürtingen wurden in Form eines Vortrages der aktuelle Stand der Emissionsminderung und der Abgasnachbehandlung

an mit Gasotomotoren betriebenen BHKW durch CES vorgestellt, sowie die Hintergründe, Ziele und Herangehensweise des Forschungsvorhabens REMISBIO aufgezeigt.

- Am 14.11.2013 wurde der aktuellen Stand der Arbeiten des DBFZ im Rahmen des SuB-Statusseminars vorgestellt, um im Rahmen des Förderprogramms auf das Projekt aufmerksam zu machen und die Vernetzung mit anderen Förderprojekten bzw. potentiellen industriellen Projektpartnern zu ermöglichen.
- Auf dem VDI-Forum Emissionen aus Biogasanlagen“ vom 24.09.14 bis 25.09.14 in Frankfurt wurde der aktuelle Stand der Technik hinsichtlich der katalytischen Abgasnachbehandlung an mit Biogas betriebenen Blockheizkraftwerken sowie zu den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Untersuchungen zu den Ursachen der Desaktivierung an nicht für Biogas-BHKW optimierten bzw. entwickelten Katalysatoren präsentiert.
- Vom 24. bis 27.08.2014 fand die „8th International Conference on Environmental Catalysis“ in Ashville, North Carolina, USA statt. Für diese Konferenz wurde ein Abstract für einen Vortrag eingereicht, in dem Ergebnisse aus dem Projekt REMISBIO vorgestellt werden sollen. Vom Veranstalter der Konferenz wurde die Zusage für die Präsentation eines Posters erteilt. Die Präsentation des Posters erfolgte im Rahmen eines Vortrags von 10 Minuten („Oral Postersession“) und einer zweistündigen Posterausstellung (Postersession).

2.6.2 Poster:

- Auf der 23. Jahrestagung des Fachverband Biogas e.V. vom 14. bis 16.01.2014 in Nürnberg wurden Ergebnisse des Projektes sowie die mobile Katalysatorortestanlage MoKatTA präsentiert.
- Auf der IBC LEIPZIG - International Biomass Conference vom 24. bis 26.05.2011 in Leipzig wurde der stationäre Versuchstand VGA vorgestellt.
- Ebenso erfolgte die Vorstellung des stationären Versuchsstandes VGA auf dem 4. Statustreffen des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ am 05.-06. November 2012 in Berlin.

2.6.3 Artikel und Aufsätze

- Das DBFZ machte am 29.10.2013 in Form einer Pressemitteilung auf seiner Internetseite auf die Fertigstellung der im Rahmen dieses Projektes entwickelten mobilen Anlage aufmerksam (<http://www.dbfz.de/web/presse/pressemitteilungen-2013/dbfz-entwickelt-mobile-miniaturanlage-zum-katalysatorentest-an-bioenergieanlagen.html>).
- Ebenfalls wurde am 08.11.2013 eine entsprechende Mitteilung im Rahmen des Service- und Begleitvorhabens veröffentlicht (<https://www.energetische-biomassenutzung.de/de/presse/pressemitteilungen/details/article/mobile-miniaturanlage-zum-katalysatorentest-an-bioenergieanlagen.html>). Damit sollte Interesse bei Vertretern aus Industrie und Wirtschaft geweckt sowie weiterführende Projekte bzw. neue Projektideen angeregt werden.

2.6.4 Beiträge in Tagungsbänden

- Keine

2.6.5 Fachveranstaltung

- Siehe Posterpräsentation auf der 23. Jahrestagung des Fachverband Biogas e.V. vom 14. bis 16.01.2014 in Nürnberg wurden Ergebnisse des Projektes sowie die mobile Katalysatorortestanlage MoKatTA präsentiert

2.6.6 Buchveröffentlichungen

- Keine

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Ansatzpunkte für das Screening.....	7
Abbildung 2	rechts: IR-Reaktor mit Metallgehäuse zur Isolierung und beheizte Gaszuführung für befeuchteten Gasstrom im Hintergrund; links partiell abgebildet: radiale Gaszuführungen.....	8
Abbildung 3	Fotografie und schematische Darstellung des konventioneller Reaktors im Labor der UdS	9
Abbildung 4	Schematische Darstellung der Apparatur für die Langzeitalterung an der UdS.....	10
Abbildung 5	Umsatzkurven von CH ₄ und CO für beide Referenzpulver (links 3% PtPd 1:10 auf Al ₂ O ₃ , rechts 10% PtPd 1:10 auf Al ₂ O ₃).....	11
Abbildung 6	Umsatzkurven von CH ₄ und CO für zwei neuartigen Katalysatoren (links 3%Pd auf A ₁ B ₄ O _x , rechts 3%Pd auf A ₂ B ₃ O _x)	11
Abbildung 7	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs vom Referenzmaterial von Heraeus (Pd:Pt 10:1 3 Gew-% auf Al ₂ O ₃) und mit Platin imprägnierten kommerziell verfügbaren A ₂ -Oxid.....	13
Abbildung 8	Fotografien der 8 Proben (3% PtPd 1:10 auf Al ₂ O ₃) für die parallele Alterung.....	14
Abbildung 9	Alterungsverfahren von 8 Proben im Vergleich mit dem Referenzkatalysator.....	14
Abbildung 10	Fotografie des Teststandes bei HDE	15
Abbildung 11	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Methan- T ₅₀ -Werte für Wabenprobenkörper mit unterschiedlich dotierten Aluminiumoxiden und einer Imprägnierung mit einer Kombination der Edelmetalle Pt und Pd sowie die Referenzprobe	18
Abbildung 12	Vergleich Methan- T ₅₀ -Werte / Katalysatorprobenkörper PtPd auf Al ₂ O ₃ /B ₂ O _x -Mischung und reinem B ₂ O _x gegen Referenzprobe	19
Abbildung 13	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Methan- T ₅₀ -Werte für Wabenprobenkörper mit A ₆ O _x dotierten Aluminiumoxid und einer Imprägnierung mit einer Kombination der Edelmetalle Pt und Pd sowie die Referenzprobe	20
Abbildung 14	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Methan-T ₅₀ -Werte für Wabenprobenkörper mit verschiedenen EM-Kombinationen sowie die Referenzprobe	21
Abbildung 15	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Methan- T ₅₀ -Werte für Katalysatorsystem mit verschiedenen EM-Kombinationen	22
Abbildung 16	Schematische Darstellung des Demonstratoraufbaus	23
Abbildung 17	Fotografie der erweiterten KDA/VGA (im Aufbau)	25
Abbildung 18	Schematische Zeichnung der erweiterten Anlage zur Testung von Katalysatoren (KDA/VGA).....	26
Abbildung 19	Skizze des Reaktors (VGA-Reaktor) zur Testung der monolithischen Katalysatorproben	26
Abbildung 20	Schematische Darstellung des Aufbaus der MoKatTA.....	28
Abbildung 21	Schematische Zeichnung des Edelstahlreaktors für die MoKatTA	30

Abbildung 22	Links: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten im frischen Zustand für Methan; rechts: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten im frischen Zustand für Kohlenstoffmonoxid	31
Abbildung 23	Links: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten nach 4 Wochen Alterung für Methan; rechts: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten nach 9 Wochen Alterung für Methan.....	32
Abbildung 24	Links: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten nach 4 Wochen Alterung für Kohlenstoffmonoxid; rechts: Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der drei Katalysatorprobenarten nach 9 Wochen Alterung für Kohlenstoffmonoxid.....	32
Abbildung 25	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der frischen Katalysatorproben (1. Generation)	33
Abbildung 26	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealterten Katalysatorproben (1. Generation).....	34
Abbildung 27	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für 4 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealterten Katalysatorproben (1. Generation).....	34
Abbildung 28	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der frischen Katalysatorproben (2. Generation)	35
Abbildung 29	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealterten Katalysatorproben (2. Generation).....	35
Abbildung 30	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für 4 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealterten Katalysatorproben (2. Generation).....	36
Abbildung 31	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für 8 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealterten Katalysatorproben (2. Generation).....	36
Abbildung 32	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der frischen Katalysatorproben (3. Generation)	37
Abbildung 33	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für insgesamt eine Woche in der MoKatTA gealterten Katalysatorproben (3. Generation).....	37
Abbildung 34	Diagramm zur Darstellung des Vergleichs der Temperatur-Umsatz-Kurven (Methanumsatz) der für 8 Wochen im Abgastrakt des BHKW Karsdorf gealterten Katalysatorproben (3. Generation).....	38
Abbildung 35	Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorproben Proben 14-0748 und 14-1104 im frischen Zustand und nach 8 Wochen Alterung.....	39
Abbildung 36	Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven von zwei für 4 Wochen direkt im Abgastrakt mit Vorkatalysator gealterten Katalysatorproben der Variante B mit einer 4 Wochen im Abgastrakt gealterten Katalysatorprobe der Variante B ohne Vorkatalysator sowie eine nicht gealterten Katalysatorprobe der Variante B	40

Abbildung 37	Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante A im frischen Zustand, nach vierwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe und nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe.....	44
Abbildung 38	Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante B im frischen Zustand, nach vierwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe und nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe.....	44
Abbildung 39	Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante C im frischen Zustand, nach vierwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe und nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe.....	45
Abbildung 40	Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante A im frischen Zustand, nach neunwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe, nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe, sowie nach Behandlung mit Essigsäurelösung.....	46
Abbildung 41	Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante B im frischen Zustand, nach neunwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe ,nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe sowie nach Behandlung mit Essigsäurelösung.....	46
Abbildung 42	Vergleich der Temperatur-Umsatz-Kurven der Katalysatorvariante C im frischen Zustand, nach neunwöchiger Alterung, nach Druckluftreinigung der gealterten Katalysatorprobe, nach Druckluftreinigung und anschließender Reinstwasserreinigung der gealterten Katalysatorprobe sowie nach Behandlung mit Essigsäurelösung.....	47
Abbildung 43	Oben links: Filter im Filterhalter wie dieser für standardmäßige Staubprobenahme durch das DBFZ verwendet wird (Anströmseite); Oben rechts: Filter im Filterhalter wie er für standardmäßige Staubprobenahme durch DBFZ verwendet wird (Abströmseite); Unten links: durch CES angefertigte Katalysatorhalterung zum Anbringen an eine entsprechende Einschubmatrize für den Abgaskanal des BHKW; Unten rechts: In der Katalysatorhalterung installierter Staubprobenahmefilter	48
Abbildung 44	Fotografie der Einschubmatrize mit den Katalysatorhalterungen nach dem Ausbau aus dem Abgaskanal des BHKW Sprotta nach 98 Tagen mit deutlich erkennbaren Staubablagerungen über der gesamten Matrize und den Staubprobenahmefiltern.....	49
Abbildung 45	Diagramm zur Darstellung der prozentualen Massenanteile (bezogen auf die Gesamtmasse des Staubes im Abgastrakt des BHKW) der Elemente aus der Elementaranalyse	49
Abbildung 46	Diagramm zur Darstellung der prozentualen Massenanteile (bezogen auf die Gesamtmasse des Staubes im Abgastrakt des BHKW) des Kohlenstoffs aus der EC/OC-Analyse	50
Abbildung 47	Diagramm zur Darstellung der prozentualen Massenanteile (bezogen auf die Gesamtmasse des Staubes) der Elemente aus der Elementaranalyse.....	50

Abbildung 48	Diagramm zur Darstellung des Verlauf der am Demonstrator erzielten Umsätze von CH ₄ , CO und HCHO über einen Zeitraum von 231 Tagen im Abgasstrom des BHKW Karsdorf.....	51
Abbildung 49	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung - Annuitätenmethode in Anlehnung an die VDI 2067	54
Abbildung 50	Stromgestehungskosten und Gesamterlöse für die Modell-Biogasanlage für die beschriebenen Modellfälle	57
Abbildung 51	Fotografie des BHKW am Standort Karsdorf.....	59
Abbildung 52	Fotografien des Katalysatorgehäuses mit zwei Einschubplätzen (links) und des Formaldehydkatalysators (rechts)	60
Abbildung 53	Fotografien der eingebauten Einschubmatrize bestückt mit Probenträgern links neben dem Formaldehydkatalysator.....	60
Abbildung 54	Fotografien der mit Staub bedeckten Einschubmatrize und Staubprobenahmefilter unmittelbar nach Ausbau aus dem BHKW Sprotta	62
Abbildung 55	Fotografien der Staubprobenahme und Emissionsmessstelle vor Katalysator (links ohne, rechts mit Isolierung)	63
Abbildung 56	Fotografien der installierten Staubprobenahmesonde (links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht)	63
Abbildung 57	Fotografien der modifizierten Katalysatorisolierung (links: mit Deckel, rechts: ohne Deckel).....	63
Abbildung 58	Fotografien der in die Träger eingebauten Katalysatorproben (links: frisch; rechts: nach 661 Betriebsstunden)	64
Abbildung 59	links: Fotografie des Methankatalysators (Demonstrator) vor dem Einbau; rechts: Fotografie des im Wechselgehäuse eingebauten Methankatalysators	65
Abbildung 60	Fotografie des am BHKW Karsdorf installierten Vorkatalysators vor Anbringung des Isolationsmaterials	65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Muster Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	VI
Tabelle 2	Bedingungen für die parallele Alterung bei UdS.....	9
Tabelle 3	T ₅₀ CH ₄ für beide Referenzproben und zwei vielversprechenden Katalysatoren	12
Tabelle 4	Auflistung der Testgaskonditionen für die Aktivitätsuntersuchungen	15
Tabelle 5	Bedingungen in der Testanlage für die Langzeitalterung in schwefelhaltigen Abgasen.....	16
Tabelle 6	Auflistung der dem DBFZ zur Verfügung gestellten Referenzproben.....	16
Tabelle 7	Auflistung der der UDS zur Verfügung gestellten Referenzproben in Pulverform	16
Tabelle 8	Referenzproben für interne Messungen bei HDE.....	17
Tabelle 9	Auflistung der gemessenen T ₅₀ -Werte (Temperatur für 50% CH ₄ -Umsatz) für die 5 von HDE hergestellten Testwaben mit Vergleich zum Referenzsystem auf Al ₂ O ₃ -Basis.....	17
Tabelle 10	Zusammensetzung eines typischen Abgases eines Biogas-BHKW (nach Ottomotorprinzip).....	24
Tabelle 11	Zusammensetzung des als „komplexeres Modellabgas“ bezeichneten Testgases.....	25
Tabelle 12	Auflistung der mittels FTIR bestimmten Konzentrationen der einzelnen Abgaskomponenten vor und nach der in die MoKatTA eingebauten Katalysatorprobenkörperkombination aus 141230 (unbesch. Wabe) und 141226 (Var B), sowie die daraus abgeleiteten Umsätze für die Abgaskomponenten (Tabelle geteilt; Fortsetzung: nächste Seite).....	41
Tabelle 13	Auflistung der mittels FTIR bestimmten Konzentrationen der einzelnen Abgaskomponenten vor und nach der in die MoKatTA eingebauten Katalysatorprobenkörperkombination aus 141227 und 141229, sowie die daraus abgeleiteten Umsätze für die Abgaskomponenten	42
Tabelle 14	Auflistung der mittels FTIR bestimmten Konzentrationen der einzelnen Abgaskomponenten vor und nach der in die MoKatTA eingebauten Katalysatorprobenkörperkombination aus 141227 und 141228, sowie die daraus abgeleiteten Umsätze für die Abgaskomponenten	42
Tabelle 15	Substrateinsatz 600 kWel-Modell-Biogasanlage.....	53
Tabelle 16	Wirtschaftliche Rahmenparameter der Modell-Biogasanlage.....	55
Tabelle 17	Rahmenparameter Formaldehyd-Katalysator, REMISBIO-Katalysator und Regenerativer Thermischer Nachverbrennungsanlage (RTO)	56
Tabelle 18	Teilkostenrechnung zur Ermittlung der jährlichen Mehrkosten von Szenario 1 und Szenario 2 ggü. dem Basisszenario	58

Literatur- und Referenzverzeichnis

- [1] Waerdt, S.: Minimierung von Formaldehyd in BHKW-Anlagen - An sauberem (Ab)gas führt kein Weg vorbei; Pro2 Anlagentechnik 25, 2010
- [2] Bauer, M. Prager, M.; Wachtmeister, G.: Formaldehydentstehung und -minderung in Magergasmotoren; 7th Dessau Gas Engine Conference, Dessau-Roßlau, 2011
- [3] Koch, S.: Effiziente Methanentfernung durch Katalysatoren? Hereaus Holding, Frankfurt, 2011
- [4] Sklorz, M. u. a.: Katalysatoren an Biogasmotoren; Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 2003
- [5] Catal. Rev.-Sci-Eng. 26 (1984) 1-58
- [6] Applied Catalysis A: General 234 (2002) 1-23
- [7] Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 1-37
- [8] Catalysis Letters 141 (2011) 413-419
- [9] Catalysis Today 59 (2000) 33-45
- [10] Catal. Rev.-Sci-Eng. 35 (1993) 319-358
- [11] Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 2165-2180
- [12] KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT (KTBL): Faustzahlen Biogas, 3. Ausgabe, S. 133, Darmstadt (2013)
- [13] SCHEFTELOWITZ ET AL.: Vorbereitung und Begleitung der Erstellung des Erfahrungsberichts 2014 gemäß § 65 EEG im Auftrag des Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Stromerzeugung aus Biomasse (Vorhaben IIa Biomasse), Leipzig (2014)
- [14] VDI VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: Wirtschaftlichkeit gebäudetechnischer Anlagen - Grundlagen und Kostenberechnung (VDI 2067), in der Fassung vom September 2000 (VDI 2067 Blatt 1), (2000)

A 1 Erfolgskontrollbericht

A 1.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Das Vorhaben sollte beispielhaft klimarelevante Emissionen aus Vergärungsanlagen, im Speziellen dem Abgas von Biogas-BHKW, reduzieren und damit dazu beitragen, dass „die erzielbaren Klimaschutzeffekte durch die Bioenergiebereitstellung und -nutzung im Vergleich zum heutigen Stand der Technik signifikant verbessert und verstetigt werden“. Die systematische Untersuchung und der konkrete Einsatz von Katalysatortechnik gingen mit der Anforderung der Ausschreibung des BMU einher, nach der das Umsetzungspotenzial über das einzelne Projekt hinaus auf Grund des Demonstrationscharakters gezielt angesprochen wurde. Der in der Ausschreibung geforderte Demonstrationscharakter war durch den Einbau und Betrieb des Katalysators zur Methanoxidation an einer großtechnischen Anlage gegeben.

Das Anwendungspotenzial im Bereich der anaeroben Bioabfallverwertung liegt deutschlandweit bei mehreren hundert Anlagen, sowie ca. 7.500 Biogasanlagen im landwirtschaftlichen Bereich. Hinzu kommen die Blockheizkraftwerke auf Kläranlagen mit Klärschlammfaulung sowie erdgasbetriebene BHKW. Die gezielte Reduzierung der Emissionen aus BHKW-Abgasen - der neben den offenen Gärrestlagern bedeutendsten Quelle klimarelevanter Emissionen - garantierte den größtmöglichen Effekt der Reduktion von Klimagasemissionen. Ein Ergebnis des Vorhabens war das Aufzeigen von möglichen Maßnahmen zur Emissionsreduktion und eine wirtschaftliche Einordnung der notwendigen Maßnahme. Es fand eine Weiterentwicklung der nachhaltigen Bioenergiebereitstellung statt, indem die klimarelevanten Auswirkungen der Technologie reduziert wurden.

Das Vorhaben schloss an das im Rahmen der Ausschreibung des BMU in der ersten Phase bewilligte Vorhaben „Analyse von Emissionen klimarelevanter Gase durch Biogasanlagen im Hinblick auf die ökologische Bewertung der Biogask Gewinnung aus Abfällen (03 KG 027)“ an. In diesem Vorhaben wurden die entsprechenden Anlagen auf Emissionsquellen untersucht und die Emissionsstärke quantifiziert.

A 1.2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

Ziel des Projekts war die Entwicklung neuer Katalysatorbeschichtungen zur Oxidation von Methan im Abgas von Gasmotoren bei magerer Betriebsweise (Sauerstoffüberschuss). Es ist bekannt, dass Pd und PdO basierende Katalysatoren für diese Reaktion besonders aktiv sind, jedoch eine sehr geringe Langzeitstabilität aufweisen. Da eine reine Weiterentwicklung dieser bestehenden Beschichtungen nicht allein aussichtsreich erschien, wurde der Arbeitsschwerpunkt auf die Entwicklung von neuen Materialien und Katalysatorzusammensetzungen gelegt. In die Entwicklungsarbeiten wurde deshalb auch eine Hochschulgruppe (UdS / TUC) einbezogen, die idealerweise die Materialentwicklung unter Einbeziehung von Hochdurchsatz-Techniken durchführen konnte.

Mehr als tausend Edelmetallhaltige neue Oxidzusammensetzungen wurden synthetisiert und für die Methanoxidation untersucht, wobei ein speziell entwickelter ecIRT-Reaktor für das Hochdurchsatz-Screening Verwendung fand. Die erfolgversprechendsten Zusammensetzungen aus diesem Screening

wurden anschließend in einem konventionellen Durchflussreaktor weiter untersucht, um deren Eigenschaften in einer komplexeren Gaszusammensetzung (nahe an realem Bioabgas) festzustellen. Schließlich wurde noch ein Alterungsreaktor für die Untersuchung der Langzeitstabilität einiger ausgewählter Zusammensetzungen verwendet.

Die Herstellung in etwas größerem Maßstab, die bei UdS durchgeführt wurde, erlaubte es einige der vielversprechendsten Katalysatorzusammensetzungen auf keramische Trägermonolithe zu beschichten, welche auf dem speziell für Methanoxidation ausgelegten HDE Teststand untersucht wurden. Leider zeigte sich, dass das Scale-up der Katalysatorsysteme eine größere Herausforderung darstellte und die guten Ergebnisse gemessen an den Pulverproben nicht immer an den realen Wabensystemen reproduziert werden konnten.

Ebenfalls wurden bei HDE ca. 100 neue Katalysatorzusammensetzungen, zusätzlich zu den Ergebnissen bei UdS, präpariert und untersucht. Hierbei wurden verschieden dotierte Aluminiumoxide, verschiedene andere Trägeroxide und unterschiedliche Edelmetallkombinationen verwendet. Die Edelmetallkombination (1), geträgert auf mit 5% A_1O_x dotiertem Al_2O_3 erwies sich, sowohl im frischen, als auch gealtertem Zustand, als vielversprechendste Zusammensetzung hinsichtlich der Methanoxidation. Ein interessanter Schutzeffekt wurde ebenfalls bei einigen Pt-reichen Katalysatoren beobachtet. Diese Erkenntnisse führten zu der Präparation eines Katalysatorsystems, bestehend aus 2 unterschiedlichen Katalysatoren:

- einem Pt-reichen Vorkatalysator (Schutzkatalysator) und
- einem Hauptkatalysator: Edelmetallkombination (1) auf mit A_1O_x - dotiertem Al_2O_3

Dieses Konzept wurde für die Herstellung des Demonstratorsystems verwendet, welches im Juli 2015 in eine reale Biogasanlage in Karsdorf eingebaut wurde.

Es zeigte sich, dass der Hauptkatalysator einer deutlichen intrinsischen Alterung ausschließlich für Methan unterlag. CO und Formaldehyd wurden durch das System über die Betriebszeit von 231 Tagen nahezu vollständig umgesetzt, bei nur minimal beobachtbarer Alterung. Diese Tatsache ließ annehmen, dass dieses System, wenn eine ausreichend hohe Standzeit nachgewiesen werden kann, als Alternative zu bestehenden Formaldehydkatalysatoren Anwendung finden könnte.

A 1.3 Fortschreibung des Verwertungsplans

Auf die Fortschreibung des Verwertungsplans wurde in eingegangen Kapitel 2.4 eingegangen.

A 1.3.1 Erfindungen/Schutzrechanmeldungen

Im Rahmen des Forschungsvorhabens erfolgten bisher keine patent- oder schutzrechtrelevanten Erfindungen.

A 1.3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Auf die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten wurde in Kapitel 2.1.3.7 eingegangen.

A 1.3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Die Versuchsvorrichtungen bzw. Versuchsstände zur Alterung von Katalysatorproben im Labormaßstab haben sich bewährt und sehr geeignet erwiesen für weitere Untersuchungen von unterschiedlichen Katalysatormaterialien im realen Abgasstrom.

A 1.3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Im Bericht wurde bereits auf die anzustrebende Weiterentwicklung des Katalysators (Demonstrators) hinzu einer höheren Standzeit bezüglich des Methanumsatzes eingegangen. Nur dadurch wäre es möglich einen entsprechenden Katalysator auch als „Methankatalysator“ vermarkten zu können.

A 1.4 Offene Arbeiten ohne Lösung

Es wurde keine Arbeiten durchgeführt, die ohne Lösungsansätze blieben.

A 1.5 Externe Nutzungsmöglichkeiten, Verbreitung der Ergebnisse

Die wissenschaftlichen Ergebnisse werden in diesem Endbericht ohne Nutzungseinschränkung der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Alle hier beschriebenen Forschungsergebnisse sind für Dritte allgemein nutzbar. Das DBFZ bemüht sich auch nach Projektende um fachlichen Austausch mit anderen Forschungseinrichtungen und die Fortführung der Arbeiten mit gemeinnützigem Charakter, idealerweise unter Einwerbung von staatlichen Forschungsfördermitteln. Bereits durchgeführte und der Fachwelt zugängliche Veröffentlichungen wurden in Abschnitt 2.6 aufgeführt.

A 1.6 Kosten- und Zeitplanung

Der Kostenplan wurde unter Beachtung der mit dem Projektträger abgestimmten beiden Laufzeitverlängerungen eingehalten. Weitere Details finden sich im zahlenmäßigen Nachweis (Kapitel 2.2).

A 1.7 Berichtsblatt deutsch

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht		
3. Titel REMISBIO - Maßnahmen zur Reduzierung von Emissionen von Biogasanlagen			
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] DBFZ: Dr.-Ing. Jan Liebetrau; Dr. rer. nat. Ingo Hartmann; Tino Barchmann; Bindig, René HPM: Dr. Rainer Klemel; Christian Breuer; Santiago Casu TUC: Prof. Dr. Klaus Stöwe CES: Heinrich Baas	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2015	6. Veröffentlichungsdatum 21.07.2016	
	7. Form der Publikation Schlussbericht		
	8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Torgauer Straße 116, 04347 Leipzig. Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Heraeusstraße 12-14, 63450 Hanau Caterpillar Energy Solutions GmbH, Carl-Benz-Str. 1, 68167 Mannheim	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 3	10. Förderkennzeichen 03KB052
	11. Seitenzahl 90		
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 14		
	14. Tabellen 18		
	15. Abbildungen 60		
16. Zusätzliche Angaben -			
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, Zimmerstraße 26-27, 10969 Berlin			
18. Kurzfassung Ziel des Projekts war die Entwicklung neuer Katalysatorbeschichtungen zur Oxidation von Methan im Abgas von Gasmotoren bei magerer Betriebsweise (Sauerstoffüberschuss). Da eine reine Weiterentwicklung dieser bestehenden Beschichtungen nicht allein aussichtsreich erschien, wurde der Arbeitsschwerpunkt auf die Entwicklung von neuen Materialien und Katalysatorzusammensetzungen gelegt. Die Materialentwicklung erfolgte unter Einbeziehung von Hochdurchsatz-Techniken und wurde begleitet von Untersuchungen zur Überführung in eine anwendungsgerechte Form, d.h. Aufbringung der katalytisch aktiven Phase in Form einer Beschichtung auf monolithische Träger, sowie der Bestimmung der Alterungseigenschaften unter realen Bedingungen im Labormaßstab. Die Erkenntnisse, welche im Rahmen der Materialentwicklung gesammelt werden konnten, führten zur Präparation eines Katalysatorsystems, bestehend aus 2 unterschiedlichen Katalysatoren: - einem Pt-reichen Vorkatalysator (Schutzkatalysator) und - einem Hauptkatalysator: Edelmetallkombination auf dotiertem Al ₂ O ₃ Dieses Konzept wurde mit der Herstellung eines Demonstrators im realen Maßstab umgesetzt, welcher in eine reale Biogasanlage eingebaut wurde um die Wirksamkeit des neuentwickelten Katalysatorsystems nachzuweisen bzw. dessen Alterungsverhalten zu untersuchen. Der Demonstrator konnte im Berichtszeitraum über eine Dauer von knapp 6 Monaten getestet werden. Der Demonstrator unterlag einer deutlichen intrinsischen Alterung ausschließlich für Methan, wobei die niedrigere CH ₄ -Aktivität über die Laufzeit erhalten blieb. Kohlenstoffmonoxid und Formaldehyd dagegen wurden über die gesamte Betriebszeit nahezu vollständig umgesetzt - bei nur minimal beobachtbarer Alterung. Damit konnte das Potenzial einer deutlich erhöhten Standzeit in Bezug auf die für die Zulassung entsprechender Anlagen relevanten Abgaskomponenten CO und Formaldehyd aufgezeigt werden.			
19. Schlagwörter Biogas-BHKW, motorische Verbrennung, Methanschluß, Sekundärmaßnahmen, Abgasnachbehandlung, Katalytische Emissionsminderung, Formaldehydkatalysator, Katalysatoralterung			
20. Verlag -	21. Preis -		

BMWi-Vordr. 3831/03.07_3

A 1.8 Berichtsblatt englisch

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN -	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title REMISBIO: Measures for the reduction of emissions from biogas plants (REMISBIO - Maßnahmen zur Reduzierung von Emissionen von Biogasanlagen)	
4. author(s) (family name, first name(s)) DBFZ: Dr.-Ing. Jan Liebetrau; Dr. rer. nat. Ingo Hartmann; Tino Barchmann; Blindig, René HPM: Dr. Rainer Klemel; Christian Breuer; Santiago Casu TUC: Prof. Dr. Klaus Stöwe CES: Heinrich Baas	5. end of project 31.12.2015
	6. publication date 21.07.2016
	7. form of publication Final report
8. performing organization(s) (name, address) DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Torgauer Straße 116, 04347 Leipzig. Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Heraeusstraße 12-14, 63450 Hanau Caterpillar Energy Solutions GmbH, Carl-Benz-Str. 1, 68167 Mannheim	9. originator's report no. 3
	10. reference no. 03KB05
	11. no. of pages 90
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. no. of references 14
	14. no. of tables 18
	15. no. of figures 60
16. supplementary notes -	
17. presented at (title, place, date) Projekträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, Zimmerstraße 26-27, 10969 Berlin	
18. abstract The aim of the project was to develop new catalyst coatings for the oxidation of methane in the flue gas of a gas engine in lean operation mode (excess of oxygen). Since the further development of existing coatings failed to appear promising, the focus of this work is to develop new catalyst materials and compositions. The material development took place using high-throughput technique, and it has been accompanied by the analysis of transformation in a suitable application i.e. coating a monolithic support material with a catalytic active phase as well as determining its aging characteristics under real conditions on a laboratory scale. The findings which have been made within the scope of material development, led to the preparation of a catalyst system that consists of two different catalysts (as follows): - Pt-rich precatalyst (guard/protection catalyst) - Main catalyst: combination of noble metals on a doped Al ₂ O ₃ This concept has been implemented with the synthesis of a prototype sample on a real scale which has been fitted in a real biogas system in order to prove the effect of the newly developed catalyst system. Moreover, the long term stability of the sample has been desired to be determined. The sample could be tested for just over six months during the reporting period. The prototype sample was subject to deactivation only for methane though lower CH ₄ -activity was still to be seen during the course of time. On the contrary, CO and formaldehyde have been nearly converted completely without any noticeable deactivation during the entire operation time. As a result, a potential for a distinctly higher lifetime could be demonstrated in terms of the approval of the corresponding systems that are related to CO- and formaldehyde flue gas components.	
19. keywords Biogas-CHP, internal combustion engines, methane slip, secondary measures, flue gas treatment, catalytic emission reductions, formaldehyde catalyst, catalyst deactivation	
20. publisher -	21. price -

BMWi-Vordr. 3832/03.07_3