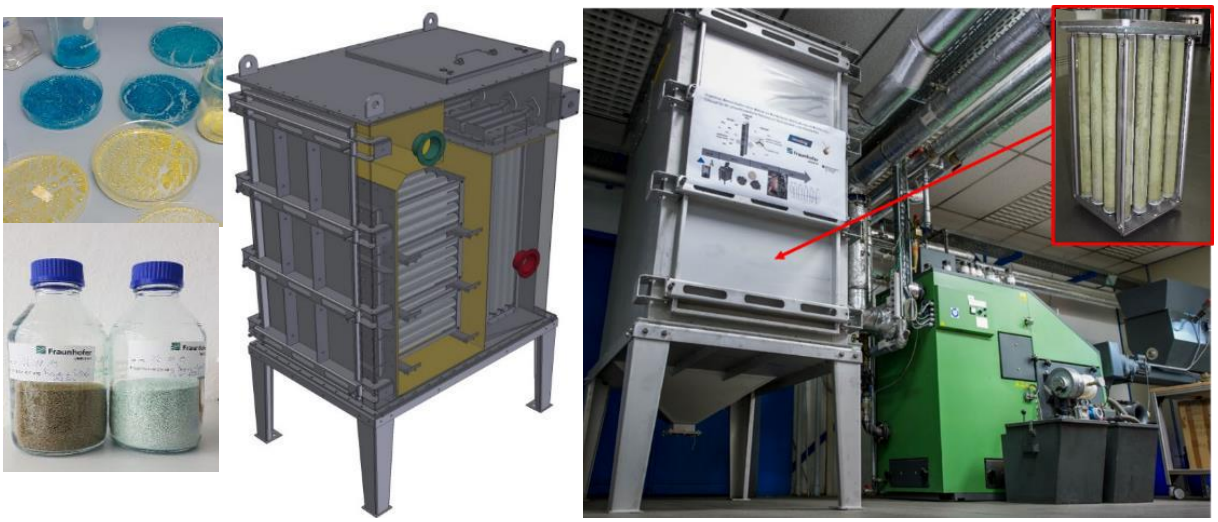
Abschlussbericht

DAnkEE - Demonstration einer Anlage zur kombinierten Entstaubung und Entstickung – Schlüssel für die umweltfreundliche Nutzung von Biomasserest- und Abfallstoffen



Julian Walberer, Martin Meiller, Christoph Weih, Stefan Hajek, Andreas Hausner

Förderkennzeichen 03KB143

Laufzeit 09/2018-12/2021

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für *Wirtschaft und Energie* unter den Förderkennzeichen 03KB143 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

INHALT

A Abbildungsverzeichnis 4
B Tabellenverzeichnis 7
1. Hintergrund und Motivation 8
2. Kurzdarstellung 9
2.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung 9
2.2 Planung und Ablauf des Vorhabens 10
2.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn 12
2.4 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde 13
2.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 14
3. Eingehende Darstellung - Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse 15
3.1 Aktivierung Filterelemente – Scale Up Aktivierungsverfahren (Imprägnierung, Kalzinierung) 15
3.1.1 Auswahl von Vorzugsvarianten und Trägermaterial 15
3.1.2 Upscale Imprägnierung und Kalzinierunganlagen 35
3.1.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 38
3.2 Konstruktion Filtereinheit (AP 2, Herding) 39
3.2.1 Filtereinheit (AP 2.1- 2.5, Herding) 39
3.2.2 Reduktionsmitteleinbringung (AP 2.1, 2.3 und 2,4 UMSICHT) 47
3.2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung 57
3.3 Versuchsdurchführung (AP3, alle) 58
3.3.1 Reduktionsmitteleinbringung 58
3.3.2 Verbrennungsversuche 80
3.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung 89
3.4 Wirtschaftlichkeit, Marktanalyse, Risikomanagement und Umwelteffekte 91
D Anhang 94
D.1 Zahlenmäßiger Nachweis 94
D.2 Veröffentlichungen 94
D.2.1 Artikel in wissenschaftlichen Fachzeitschriften 94
D.2.2 Konferenzbeiträge 94
D.2.3 Bachelor- und Masterarbeiten 95
D.3 Literaturverweise 95
D.4 Erfolgskontrollbericht 99

A ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Teilschritte des Sol-Gel-Prozesses: stabiles Sol (links), Aggregation (mitte), Partikelnetzwerk im Gel (rechts) [19] ... 17

Abbildung 2: Herstellungsprozess des Sol-Gel-Katalysators ... 19

Abbildung 3: CuO/TiO_2-Sol ... 21

Abbildung 4: Versuchsaufbau der Imprägnierung (links); Düse (rechts) ... 22

Abbildung 5: Mn-Ti-Sol während Synthese (links), Vergleich von Cu-Ti-Sol (blau) und Mn-Ti-Sol (gelb) nach dem Ageing (rechts) ... 23

Abbildung 6: Filterkerze in Sol (links); Beginn der Gelbildung (rechts) ... 24

Abbildung 7: Beschichtung von Poraver (links); kalziniertes, aktiviertes Poraver (mitte linke Flasche), nicht kalziniertes Poraver (Mitte, rechte Flasche); hergestellte Filterkerzen im Labormaßstab (rechts) ... 26

Abbildung 8: Übersicht der Teilschritte der Cu-ZSM-5-Synthese ... 27

Abbildung 9: Verfärbung der Zeolithsuspension in Folge des Ionentauschvorgangs ... 29

Abbildung 10: Ageing einer aktivierten Filterkerze im Vakuumofen ... 30

Abbildung 11: Imprägnierungsanlage zur Aktivierung großer Filterkerzen ... 35

Abbildung 12: Muffeldeckel mit Aufnahme für Filterkerzen und Besatz, nicht aktivierte Filterkerze (oben links) und aktivierte Filterkerze (oben rechts); Filterkerze vor Aktivierung (hellgrau), nach Imprägnierung (türkis), nach Ageing im Vakuumofen (grünlich) und nach der Kalzinierung (dunkelgrau) ... 37

Abbildung 13: Konzept 1: Rundfilter mit nebeneinander liegenden Clusterelementen und Reduktionsmitteleindüsung ... 40

Abbildung 14: Konzept 2: Rundfilter mit übereinanderliegenden Clustern ... 41

Abbildung 15: Konzept 3: Filteranlage mit nebenstehender katalytischer Zone ... 42

Abbildung 16: Konzept 4 Filteranlage für Entstaubung und Entstickung mit höherer Verweilzeit ... 43

Abbildung 17: Erste Konstruktionsentwurf auf Basis von Konzept 4 mit Änderungsskizzen ... 44

Abbildung 18: Freigegebene Konstruktionszeichnung der Filteranlage zur kombinierten Entstaubung und Entstickung ... 45

Abbildung 19: Kombinierter Staub- und Kat.-Filter, mit Cluster im vertikal und horizontal Einbau und drei Zonenaufbau (Entstaubung, Katalyse, Reingas) – im 3D Modell ... 46

Abbildung 20: Filteranlage aufgebaut am Fraunhofer UMSICHT Sulzbach-Rosenberg ... 47

Abbildung 21: Mechanismen zur Bildung von Ammoniak ... 51

Abbildung 22: Überblick aller beschafften Prüflinge ... 54

Abbildung 23: Varianten der Flüssigkeitszuführung einer Zweistoff-Düse [LEC18] ... 56

Abbildung 24: Prüfstand zur Untersuchung der Reduktionsmitteleinbringungen ... 58

Abbildung 25: Einstoffdüse Lechler 220.004 bei unterschiedlichen Drücken ... 59
Abbildung 26: Sprühbilder bei 3 bar; links: Lechler-Zweistoffdüse; rechts : MC-Zweistoffdüse [65] ... 60
Abbildung 27: Ausschnitt der Volumenströme der MC-Zweistoffdüse (Z-ND 1) für Wasser und AdBlue . 61
Abbildung 28: Ausschnitt der Volumenströme der Lechler-Zweistoffdüse für Wasser und AdBlue ... 62
Abbildung 29: Vergleich beider Düsenarten ... 62
Abbildung 30: Aufbau der AdBlue-Versuche mit Zweistoffdüse ... 64
Abbildung 31: Platzierung der Thermoelemente im Filter ... 64
Abbildung 32: Position 1 im Filter auf der verstellbaren Halteleiste ... 65
Abbildung 33: Position 2 im Filter auf dem Revisionsdeckel ... 65
Abbildung 34: Position 3; links: Außenseite; rechts: Innenseite ... 66
Abbildung 35. MC-Düse in Position 2: Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Eindüsung ... 67
Abbildung 36: Ablagerungen nach dem Versuch mit der MC-Düse in Position 2 ... 68
Abbildung 37: Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie AdBlue-Volumenstroms bei 75 Nm^3/h ... 69
Abbildung 38. Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie AdBlue-Volumenstroms bei 120 Nm^3/h ... 70
Abbildung 39. Die Ammoniakausbeute in Abhängigkeit des AdBlue-Volumenstroms bei der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung ... 71
Abbildung 40: Ablagerungen im Eindüsungsbereich ... 72
Abbildung 41: Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie AdBlue-Volumenstroms bei 75 Nm^3/h ... 74
Abbildung 42: Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie AdBlue-Volumenstroms bei 120 Nm3/h ... 75
Abbildung 43: Vergleich der Ammoniakausbeute unter katalytischen und nicht katalytischen Bedingungen ... 76
Abbildung 44: Ablagerungen unterhalb der Eindüsung (links) und im Bereich der Düsenspitze (rechts) . 77
Abbildung 45: Vorlagebehälter für Reduktionsmittel und Ultraschallvernebler (links), Montage an Filter (rechts) ... 78
Abbildung 46: Ammoniakkonzentrationsverlauf unter nicht katalytischen Bedingungen, bei 200 °C und einem Luftvolumenstrom von 180 Nm^3/h ... 78
Abbildung 48: Ablagerungen im Eindüsungsbereich (links) und im Auslassrohr (rechts) ... 79
Abbildung 49: A1-HHS (links) und KUP-HHS (rechts) ... 80
Abbildung 50: Versuchsaufbau des Verbrennungsversuchs; 1: Brennstoffvorlagebehälter mit Förderschnecke, 2: Rostfeuerung, 3: Bypass-Leitung, 4: kombinierter Filter, 5: Staubmessgerät, 6: FTIR-Messsonde ... 81
Abbildung 51: Emissionsverlauf des Verbrennungsversuch mit KUP-HHS ... 82

Abbildung 52: Emissionsverlauf der NH_3-, NO- und NO_2-Emissionen 84
Abbildung 53: Emissionsverlauf des Verbrennungsversuchs 86
Abbildung 54: Emissionsverlauf der CO, NH_3-, NO- und NO_2-Emissionen 87
Abbildung 55: Emissionsverlauf der CO, NH_3-, NO- und NO_2-Emissionen 88

B TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Bewertungsmatrix der einzelnen Katalysatorvarianten 16
Tabelle 2: Übersicht der während des Sol-Gel-Prozesses eingesetzten Materialien 20
Tabelle 3: Zusammensetzung des hergestellten Sols, definiert über die Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten Stoffe 21
Tabelle 4: Übersicht der während des Cu-ZSM-5-Prozesses eingesetzten Materialien 28
Tabelle 5: Übersicht aktivierte Filterkerzen im Labormaßstab 31
Tabelle 6: Abscheideraten der aktivierten Filterkerzen bei 200 °C Reaktortemperatur 33
Tabelle 7: Umwandlung von AdBlue zu Ammoniak 48
Tabelle 8. Ammoniakausbeute der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung bei 75 Nm^3/h 70
Tabelle 9. Ammoniakausbeute der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung bei 120 Nm^3/h 71
Tabelle 10: Die Raumgeschwindigkeiten für verschieden Heißluftströme 73
Tabelle 11: Ammoniakausbeute unter katalytischen Bedingungen bei 75 Nm^3/h 74
Tabelle 12: Ammoniakausbeute der katalytischen Harnstoffzersetzung bei 120 Nm3/h 75
Tabelle 13: Ammoniakausbeute der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung bei 180 Nm^3/h 79
Tabelle 14: Brennstoffeigenschaften der verwendeten Brennstoffe 80
Tabelle 15: Mittelwerte der Roh- und Reingasmessung für NH_3 und NO, sowie die berechnete NO-Reduktion 85
Tabelle 16: Gemessene Staubkonzentration im Roh- und Reingas 85
Tabelle 17: Konzentrationen an NH_3, NO und NO_2 sowie deren Reduktionen 89
Tabelle 18: Zusammenstellung Materialkosten Labormaßstab für die Kupfer-Zeolith Variante 91
Tabelle 19: Zusammenstellung Materialkosten Labormaßstab für die Kupfer-Sol-Gel Variante 92

1. HINTERGRUND UND MOTIVATION

Ökologie: Die Nutzung von Biomasse ist zwar **klimafreundlich, aber nicht** unbedingt **umweltfreundlich**. Das Projekt **DAnkEE** soll dazu beitragen diesen Gegensatz aufzulösen. Besonders ausgeprägt ist dieser Gegensatz bei der Nutzung von Biomasserest- und Abfallstoffen wie Agrarbrennstoffen (z.B. Stroh) oder Restholzsortimenten (z.B. mit hohen Rindenanteilen oder Spanplatten), da einerseits hohe CO_2-Einsparungen realisiert werden können, andererseits aber auch hohe Emissionen von Staub und Stickoxiden auftreten.
Um die Nutzung von Biomasse im Allgemeinen und biogenen Reststoffen im Besonderen zu stärken, ist die Verfügbarkeit kostengünstiger Anlagentechnik zur Entstaubung und Entstickung eine elementare Grundvoraussetzung.

Rechtliche Rahmenbedingungen: Die Verbesserung des Stands der Technik ermöglicht schrittweise eine weitere Reduzierung von Emissionen und schafft damit die Möglichkeit die Luftqualität weiter zu verbessern. Um dies zu erreichen sieht die Europäische Union (EU) eine sukzessive Verschärfung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte vor. Zuletzt wurden die Richtlinien u.a. von mittelgroßen Feuerungsanlagen sowie industriellen Großanlagen angepasst. Die nationale Umsetzung in Deutschland erfolgt u.a. im Rahmen einer Anpassung der TA Luft. Die ursprünglich drohenden Grenzwertverschärfungen wurden etwas abgemildert. Eine Überarbeitung der 1. BImSchV ist in Deutschland schon seit längerem auf der Agenda.

Wirtschaftliche Effekte: Betreiber und Anlagenbauer von Biomassefeuerungen stellen höhere Investitionen für Abgasreinigungsanlage vor große wirtschaftliche Herausforderungen. Damit Betreiber bestehender Anlagen zukünftig einen wirtschaftlichen Betrieb gewährleisten und gleichzeitig die gestiegenen emissionsrechtlichen Anforderungen einhalten können, wird eine kostengünstige Nachrüstoption benötigt. Des Weiteren können vorhandene Biomassepotentiale nur erschlossen werden, wenn Anlagentechnik am Markt verfügbar ist, mit welcher diese strikten Grenzwerte zuverlässig eingehalten werden.
Durch das Projekt wird erreicht, dass ein innovatives Produkt mit relevantem Markt- und auch **Exportpotenzial** von einem deutschen Unternehmen zeitnah auf den Markt gebracht werden kann (vgl. Kapitel 3.4).

2. KURZDARSTELLUNG

2.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Ziel des Projekts war die Weiterentwicklung einer kombinierten Entstaubung und Entstickung mit Niedertemperatur-Katalysatoren. Die Entwicklung fokussierte die Abgasreinigung als Querschnitts- und Schlüsseltechnologie für die weitere Entwicklung der Nutzung biogener Reststoffe. Das Ziel des Vorhabens zielte auf einen Beitrag zur effizienten Erzeugung sowohl von Strom als auch von Wärme aus Biomasse. Die im Projekt entwickelte Rauchgasreinigung sollte zu einer Erhöhung der Substratflexibilität beitragen und die Nutzung von Biomasserest- und Abfallstoffen umweltfreundlicher machen.

- **Upscale von Herstellungsverfahren für kombinierte Katalysatoren:**

  Zunächst war es das Ziel, ein von Fraunhofer UMSICHT entwickeltes Herstellungsverfahren zur Aktivierung kombinierter katalytischer Filter von TRL 4 auf Stufe 6 weiterzuentwickeln. Der Schwerpunkt hierbei ist die Effizienz der katalytischen Aktivierung, um die Verluste an katalytischem Material möglichst gering zu halten. Ziel war es Filterkerzen in produktrelevanter Größenordnungen katalytisch zu aktivieren. Dieses Ziel konnte erfolgreich umgesetzt werden, obwohl von der ursprünglichen Auswahl des Katalysators abgewichen werden musste und eine neue Katalysator-Kombination gefunden und appliziert werden musste. Die gefertigten Filterelemente wurden zunächst im Prüfstand getestet. Dort konnte der Nachweis einer erfolgreichen SCR-Reduktion erbracht werden.

- **Entwicklung und Test eines Filterprototyps**

  Mit Hilfe des erfolgreichen Upscale des Herstellungsverfahrens war es möglich einen Prototyp im technisch relevanten Maßstab für eine 100 kW Feuerungsanlage zu fertigen. Mit Hilfe dieses Prototyps sollte die Demonstration der Technologie im Technikumsmaßstab erfolgen. Dazu wurde ein Prototyp gefertigt und getestet, welcher auf Basis des Herding Alpha Filters aufbaut, einem am Markt verfügbaren Kerzenfilter zur Staubabscheidung.
  Die kombinierte Anordnung, die im Rahmen des Vorhabens entwickelt wurde, ermöglichte eine platzsparende Konstruktion, welche beispielweise auch für bestehende Anlagen als Nachrüstoption denkbar ist. Außerdem konnte die Filteranlage so konzipiert werden, dass ein modularer Aufbau der Filtereinheit möglich ist. Vorteil dieser Konzeption ist, dass je nach Situation und den zu erwartenden Schadstoffkonzentrationen der Filter anwendungsspezifisch angepasst werden kann.

  Der Prototyp soll folgende technischen Kennzahlen erreichen (TRL 6):

- hohe Staubabscheiderate von über 99 %
- NOx-Abscheidung von über 70 % im Temperaturbereich von 150°C
- Höhere Effizienz des Kessels durch niedrige Betriebstemperatur des Katalysators
- Minimierung des NH_3-Schlupfs verglichen mit konkurrierenden Verfahren

Die Staubabscheidung konnte erreicht werden, die zentrale Anforderungen hinsichtlich der Stickoxid-Reduktion konnte im Praxistests jedoch nicht erreicht werden. Die Reduktionsraten blieben im Praxistest deutlich hinter den gesteckten Zielgrößen zurück.

2.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Um das formulierte Gesamtziel zu erreichen, wurde das Projekt in fünf Arbeitspakete untergliedert, welche im Folgendem kurz erläutert werden:

AP 1: Aktivierung Filterelemente

Aufbauend auf die Erfolge im vorangegangen Forschungsprojekt, in dem umfassende Vorarbeiten geleistet wurden, sollte nun der nächste Entwicklungsschritt erfolgen. Dementsprechend war der Upscale der Technologie sowie die Errichtung und Inbetriebnahme der Anlagen zur katalytischen Aktivierung von Filterelementen in der Größenordnung marktgängiger Filteranlagen das Ziel von AP 1. In den genannten Anlagen werden alle Reinigungs-, Oberflächenaktivierungs- und Beladungsschritte durchgeführt, die je nach Trägermaterial individuell eingestellt werden müssen. In der Regel wird mit sauren Medien gezielt die Trägerstruktur gereinigt und für eine Beladung vorbereitet, bevor die Katalysatoren aufgebracht werden. Die bis dahin noch losen und teilweise inaktiven Werkstoffe werden im anschließenden Kalzinierungsprozess fest mit der Trägerstruktur verbunden und gezielt aktiviert. Nach Abschluss von AP 1 waren sechs katalytisch-aktivierte Filterelemente mit Katalysatoren aktiviert. Dies stellt einen besonderen Erfolg dar, da dieser wichtige Teilschritt erfolgreich umgesetzt werden konnte, obwohl auf Grund von Zwischenergebnissen eine neue Herstellungsroute gewählt werden musste.

AP 2: Konzeptionierung eines kombinierten Filters

Um möglichst viele Prozessschritte im realen Fertigungsbetrieb adaptieren zu können, wurde die kombinierte AGR an das bestehende Produkt Herding Alpha Filtersystem [1] angelehnt. Hierbei handelt sich um einen filternden Abscheider, welcher aufgrund des geringen Porendurchmessers der keramischen Filterkerzen Staubpartikel separiert. Konstruktive Schwerpunkte waren vor allem die Anordnung und Anzahl der Filterelemente, Reduktionsmitteldosierung, sowie die Auslegung der Abreinigung der Filterelemente mittels Druckluft. Je nach zu erwartender Schadgaskonzentration können unterschiedlich viele Filterkerzen als katalytischer Filter ausgeführt und somit auf unterschiedliche Staub- oder Stickoxidwerte im Abgas reagiert werden. Durch diesen modularen Aufbau der Filtereinheit besteht die Möglichkeit, das Verfahren auf möglichst

viele Einsatzstoffe zu übertragen. Die Form und das Design der bestehenden Filterkerzen wurden weitestgehend übernommen. Dies ist die Voraussetzung um Bestandsanlagen mit den neuartigen Filterelementen nachzurüsten zu können, welche verschärfte Grenzwerte einhalten können. Nach der konstruktiven Auslegung des Filters erfolgte die Fertigung ebenfalls bei Herding Filtertechnik. Mit der Installation der Filtereinheit im Technikum von Fraunhofer UMSICHT bzw. der Inbetriebnahme, war Arbeitspaket 2 erfolgreich abgeschlossen.

AP 3: Versuchsprogramm

Die Ermittlung der NOx- und Staubabscheidegrade für die einzelnen Filter war Aufgabe von AP 3. Dazu wurde zunächst der Filter erfolgreich an eine 100-kW Versuchsanlage integriert. In verschiedenen Tests wurde nach Lösungen für eine effiziente Reduktionsmitteleinbringung gesucht. Anschließend wurden Versuche im Technikum durchgeführt. Die aktivierten Filterelemente wurden dabei unter reproduzierbaren Versuchsbedingungen (Brennstoff, Feuerungsleistung) getestet. Sämtliche relevanten Daten (Temperaturen, Drücke, Volumen- und Massenströme) wurden kontinuierlich erfasst und gespeichert. Die entstehenden Rauchgasemissionen wurden ebenfalls kontinuierlich aufgezeichnet. Zusätzlich wurde durch ergänzende Messungen (Staubmessung nach VDI 2066, Online Messgeräte Wöhler SM 500) die Staubemissionen beurteilt. Des Weiteren wurde durch ergänzende Analytik (Absorption- und Porositätenanalyse, Elementarzusammensetzung der Stäube) die Katalysatoren, sowie die Stäube untersucht. Es wurden sowohl ein Standardbrennstoff als auch ein Biomasseresteistoff mit hohen N-Gehalten in den ausgewählten Feuerungsanlagen umgesetzt. Die Auswertung sämtlicher Versuchsergebnisse war ebenfalls Teil dieses Arbeitspakets.

AP 4: Technologische, ökonomische und ökologische Bewertung

Im Rahmen von AP 4 erfolgte die zusammenfassende Bewertung der Projektergebnisse. Im Vordergrund stand dabei die zusammenfassende technologische Bewertung. Die ökonomische bzw. ökologische Bewertung erfolgt auf Basis der Versuche am Laborprüfstand, da der Übertrag in den Technikumsmaßstab nicht erreicht werden konnte.
Dabei wurden vor allem die Kosten unterschiedlicher Materialien und Fertigungsverfahren sowie unterschiedliche Integrationspfade in die Fertigungsprozesse bei der Firma Herding bewertet.

AP 5: Projektmanagement und -koordination

Ein effektives Projektmanagement dient der Bereitstellung einer produktiven Arbeitsatmosphäre. Damit soll der Informationsfluss zwischen den Partnern und dem Zuwendungsgeber sichergestellt werden. Ein effektives Projektmanagement gewährleistet die Erreichung der Forschungsziele und Meilensteine im geplanten Zeitrahmen. Es beinhaltet das Controlling sowie die Koordination der verfügbaren Projektressourcen und die Berichterstattung, Meeting Organisation, Ergebnispräsentation und Vernetzung.

Eine besondere Herausforderung für das Vorhaben stellte die Pandemie dar. Einschränkungen durch die Abreise von für das Projekt eingeplanten Studierenden sowie die eingeschränkte Verfügbarkeit von Chemikalien führt zu zusätzlichen Herausforderungen.

Projektbeginn war der 01.09.2018. Das Projekt wurde nach 40 Monaten im Dezember 2021 beendet.

2.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

Zur Stickoxidreduzierung mittels Sekundärmaßnahmen haben sich im Wesentlichen zwei unterschiedliche Verfahren durchgesetzt, welche als Stand der Technik bezeichnet werden können. Die sogenannte selektive nicht katalytische Reduktion (SNCR) erzielt im Vergleich zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) zwar nicht so hohe Abscheideraten (50 – 60 %), ist allerdings mit deutlich niedrigeren Investitionskosten (SCR ca. fünffach höhere Investitionskosten [2] verbunden. Im weiteren Verlauf wird kurz erläutert warum eine Anwendung beider Systeme für Biomassefeuerungen im mittleren und kleinen Leistungsbereich, insbesondere im Leistungsbereich kleiner 5 MW FWL problematisch ist [3].
SNCR Verfahren werden zum Teil bei Biomassefeuerungen eingesetzt, allerdings ist ein Einsatz erst ab einer Leistung größer 5 MW FWL sinnvoll [4]. Grund hierfür ist das enge Temperaturfenster von 900°C – 1.050°C, welches benötigt wird um Stickoxide vollständig zu reduzieren. Zwar wird dieser Temperaturbereich bei der Verbrennung von Biomasse erreicht, allerdings beeinflussen das Lastprofil, Anlageneinstellungen oder auch die Brennstoffbeschaffenheit die Temperaturverteilung im Feuerraum erheblich [5]. Für die Einbringung des Reduktionsmittels müsste demnach entweder die Position der Eindüsung flexibel gestaltet werden oder immer ein konstantes Temperaturprofil vorliegen, um eine optimale NO_x-Reduktion zu erreichen. Gerade für Biomassefeuerungen im kleinen Leistungsbereich ist dies wegen vieler Teillaststunden schwer zu erreichen. [6]
Abscheideraten von über 80 % bei einer Reingaskonzentration zwischen 15 – 100 mg/m^3 können dagegen mit der SCR Technologie erzielt werden [6]. Die Abscheideleistung ist dabei stark vom vorhandenen Temperaturniveau abhängig und liegt zwischen 200 - 350 °C. Um das Standard SCR-Verfahren in Biomassefeuerungen <5 MW FWL einsetzen zu können, wird das Rauchgas im Kraftwerk wieder aufgeheizt bzw. müsste das Rauchgas die Feuerungsanlage mit ca. 300°C verlassen. Das würde zu deutlichen Wirkungsgradeinbußen führen und ist deshalb ökonomisch nicht sinnvoll. Die aktuell marktverfügbaren Konzepte sind deshalb, aufgrund der oben geschilderten Nachteile, für Biomassefeuerungen im kleinen Leistungsbereich keine Alternative.
Bei der Staubabscheidung können ebenfalls mehrere Technologien als Stand der Technik bezeichnet werden. Hier erzielen filternde Abscheider im Vergleich mit anderen Staubabscheidern die höchsten Abscheidegrade vor allem im Bereich sehr kleiner Partikel (<PM1). [6]

Das im weiteren Verlauf vorgestellte Lösungskonzept vereint die Vorteile der SCR Technologie mit den hohen Abscheideraten filternder Abscheider in einer Anlage.
Neben der bereits erwähnten kombinierten Abscheidung von NO_x und Staub in einem Verfahrensschritt ist vor allem der angestrebte Temperaturbereich des katalytischen Verfahrens ein Novum. Die Reduktion der Stickoxide wird in einem Temperaturbereich von ca. 150 - 200°C vollzogen, so dass die energetische Effizienz der Feuerungsanlage deutlich höher ist, als bei vergleichbaren Anlagen. Diese Besonderheit bedingt spezielle Anforderungen an die eingesetzten Katalysatoren und ist somit ein Alleinstellungsmerkmal der geplanten Entwicklung. Die Herstellung dieser speziellen kombinierten Katalysatoren wird mit einem von Fraunhofer UMSICHT entwickelten Herstellungsverfahren realisiert, welches eine besonders effiziente und gleichmäßige Einbringung der Katalysatoren in das Filtermedium gewährleistet und eine weitere Innovation darstellt.

Aufgrund der kombinierten Anordnung ist die platzsparende und flexible Einbindung in die Abgasleitung ein großer Vorteil. Anlagenbetreiber von Biomassefeuerungen brauchen zukünftig keine separaten Abgasreinigungen zur NO_x- und Staubabscheidung was zudem eine große Kosteneinsparung für die Betreiber gegenüber konventioneller Rauchgasreinigungen bedeutet. Des Weiteren wird die kombinierte Filtereinheit modular aufgebaut, d. h. je nach vorhandener Abgaskonzentration können mehr oder weniger katalytisch aktive Filterelemente montiert werden. Auch innerhalb des Filters lassen sich die Filterelemente flexibel verschalten, wodurch wiederrum auf unterschiedlich stark beladene Abgasströme reagiert werden kann. Um mögliche saure Abgaskomponenten (HCl, SO_2) zu reduzieren ist ebenfalls eine Precoatierung, der Elemente denkbar. Dazu wird in den Abgasstrom ein chemisch reaktives, disperses Material dosiert, welches durch chemischen Umsatz die o.g. Schadgase in ihr entsprechendes Kalziumsalz überführt. [7]

2.4 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Im Rahmen eines Vorprojekts hatte Fraunhofer UMSICHT ein umfassendes Screening durchgeführt und eine Reihe von Katalysatoren identifiziert, die für einen entsprechenden Einsatz in Frage kamen. Den vielversprechendsten Rezepturen sollten im Rahmen dieses Vorhabens aus dem Labor in den Technikumsmaßstab überführt werden. Die Idee war die Katalysatoren auf der Trägerstruktur der marktetablierten Filtertechnik der Firma Herding zu applizieren. Dabei sollte in einem äußerst ambitionierten Projektansatz

1. die Herstellung und Aufbringung des Katalysators,
2. die Aktivierung und Kalizinierung und
3. und auch der Filter selbst

skaliert werden und vom Labor in den Technikumsmaßstab überführt werden.

Herding GmbH Filtertechnik ist Hersteller von Filtermedien, Entstaubungsanlagen und Filteranlagen für die Industrie. In 40 Jahren hat sich der Filterspezialist Herding® Filtertechnik zu

einem weltweit agierenden Komplett-Systemlieferanten für die gesamte Industrie entwickelt. Trockenabscheidung, Aerosolabscheidung und Materialrückgewinnung sind Schwerpunkte der Unternehmenstätigkeit.

Das Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT befasst sich an seinem Institutsteil in Sulzbach-Rosenberg mit technischen Neuerungen in den Bereichen Umwelt-, Prozess- und Energietechnik sowie Kreislaufwirtschaft und Recycling. Ziel ist es, nachhaltiges Wirtschaften, umweltschonende Technologien und innovatives Verhalten zu fördern. Unsere Intention ist die Stärkung der wirtschaftlichen Wandlungsfähigkeit. Der Institutsteil Sulzbach-Rosenberg analysiert, entwickelt, erprobt und optimiert technische Verfahren und versteht sich als Schnittstelle zwischen Wissenschaft und Wirtschaft. Für industrielle und öffentliche Auftraggeber werden neueste Erkenntnisse in marktfähige Technologien, Produkte und Dienstleistungen umgesetzt.

2.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Wenngleich das Projekt „DAnkEE“ ohne weitere Kooperationspartner durchgeführt wurde, wurden im Projektverlauf die Beziehungen zu anderen Institutionen wie auch zur Industrie wesentlich vertieft. Außerdem entstanden durch die Publikationen neue Kontakte.

Wissenschaftlicher Austausch bestand zudem über das Förderprogramm „Energetische Biomassenutzung“ im Zuge der Teilnahme an Statuskonferenzen. Einem breiten wissenschaftlichen Publikum wurde das Projekt und erzielte Ergebnisse zudem auf der Central European Biomass Conference 2020, der European Biomass Conference 2019 und im Rahmen des 8. Fachkolloquium „Innovative und selbstüberwachende Verbrennungs- und Abgasbehandlungstechnologien zum Einsatz in Biomassefeuerungen (Heizkessel und Einzelraumfeuerungsanlagen) “ vorgestellt.

3. EINGEHENDE DARSTELLUNG - VERWENDUNG DER ZUWENDUNG UND ERZIELTE ERGEBNISSE

Im Folgenden werden die für das Projekt wesentlichen Grundlagen und Vorgehensweisen erläutert, bevor die Ergebnisse und Erkenntnisse umfassend dargestellt und diskutiert werden. Die thematische Gliederung erfolgt durch die einzelnen Arbeitspakete, die Arbeiten sind den jeweilig hauptverantwortlichen Projektpartnern zuordenbar. Zu Beginn der Projektlaufzeit wurde bei Kick-off-Meeting mit allen beteiligten Projektpartnern abgehalten. Dies diente unter anderem der Vorstellung der jeweiligen Projektansprechpartner, -bearbeiter und –projektleiter, aber auch der Diskussion und erster Absprachen innerhalb der einzelnen Arbeitspakete. Ein weiterer Aspekt war die Klärung offener Punkt bzgl. der Kooperationsvereinbarung zwischen den Projektpartnern.

3.1 Aktivierung Filterelemente – Scale Up Aktivierungsverfahren (Imprägnierung, Kalzinierung)

Nachdem erfolgreichen Kick-off-Meeting konnte bereits mit dem ersten Arbeitspaket begonnen werden. Zunächst wurden die aus dem Vorgängerprojekt vorhandenen Daten ausgewertet und bewertet um daraus Vorzugsvarianten der Katalysatoren abzuleiten, welche für das Upscale verwendet werden sollen.

3.1.1 Auswahl von Vorzugsvarianten und Trägermaterial

Im Vorgängerprojekt wurden fünf verschiedene katalytisch-aktive Materialien eingesetzt und untersucht. Bei den Katalysatoren handelte es sich um Vanadium, Wolfram, Kupfer-, Eisen- und Manganoxide welche in Verbindung mit Titanoxiden oder mittels Zeolithen (ZSM-5) in die Filterkerzen (Trägermaterial) eingebraucht wurden. Insgesamt wurden aus den genannten Katalysatoren circa 30 verschiedene Katalysatorkombinationen hergestellt und bezüglich ihrer NO_x-Abscheideleistung bewertet. Für den Upscale in diesem Projektvorhaben spielten neben der NO_x-Abscheidung auch die Toxizität der einzelnen Substanzen, die Stabilität sowie die Kosten eine wichtige Rolle für die Auswahl der Vorzugsvariante. Es wurde eine Bewertungsmatrix erstellt, um damit die einzelnen Katalysatorvarianten vergleichen zu können. Dabei wurden Punkte von 1 – 5 vergeben. Die Kriterien NO_x-Abscheidung, Toxizität und Stabilität wurden dabei als besonders wichtig eingestuft und werden deshalb doppelt gewichtet. Materialkosten und die Verarbeitung der Katalysatoren haben für das Projektvorhaben noch nicht die höchste Priorität, weshalb diese einfach gewichtet sind. Gerade bei Materialkosten ergeben sich bei einer Kommerzialisierung aufgrund Skalierungseffekte bessere Konditionen, weshalb die zu Grunde liegenden Preise für

eine spätere Umsetzung noch nicht finale Aussagekraft haben. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 1: Bewertungsmatrix der einzelnen Katalysatorvarianten

Katalysator	NO_x-Abscheidung (x2)	Toxizität (x2)	Materialkosten	Stabilität (x2)	Verarbeitung	Ergebniss
V_2O_5-/WO_2-/TiO_2	3,0 x 2 = **6,0**	1,0 x 2 = **2,0**	**2,0**	4,0 x 2 = **8,0**	**1,0**	19
MnO_x/TiO_2	3,0 x 2 = **6,0**	3,0 x 2 = **6,0**	**3,0**	4,0 x 2 = **8,0**	**2,0**	**25**
Fe-ZSM-5	1,0 x 2 = **2,0**	4,0 x 2 = **8,0**	**3,0**	2,5 x 2 = **5,0**	**2,0**	20
Cu-ZSM-5	4,0 x 2 = **8,0**	4,0 x 2 = **8,0**	**2,0**	2,5 x 2 = **5,0**	**2,0**	**25**

Bei der Bewertung ergeben sich zwei klare Favoriten, welche für einen Upscale empfohlen wurden. Diese sind ein Mangankatalysator, welcher in Verbindung mit einer zusätzlicher Titatdioxid-Schicht aufgebracht wird und ein Kupferkatalysator in Kombination mit einem Zeolith. Die Vanadium- und Wolframoxide scheiden hauptsächlich aufgrund der hohen Toxizität aus. Eisen-Zeolithe konnten aufgrund der geringen Abscheideleistung nicht überzeugen. Tabelle 1 zeigt allerdings auch, dass die Verarbeitung bzw. Aktivierung der Filterkerzen für alle betrachteten Varianten noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten. Die Aktivierung für die betrachteten Varianten ist mit großen Aufwand verbunden und ist für eine spätere kommerzielle Umsetzung nur sehr aufwendig umzusetzen. Aus diesem Grund wurde weiterhin nach Alternativen Aufbringungsvarianten gesucht. Dabei konnte mit dem Sol-Gel-Verfahren ein Aufbringverfahren etabliert werden, welches die Aktivierung der Filterkerzen mit den gewünschten Katalysatoren (Kupfer- und Manganoxid) in nur wenigen Arbeitsschritten ermöglicht. Eine ausführliche Beschreibung erfolgt im nächsten Abschnitt.

Neben der Auswahl der Katalysatoren bestehen zudem bei der Beschaffenheit des Trägermaterials verschiedene Möglichkeiten den Katalysator einzubringen. Bisher wurden ausschließlich gesinterte Filterkerzen mit Katalysatoren aktiviert. Ausgangsmaterial der Filterkerzen ist anorganische, temperatur- und chemikalienbeständige Gesteinskörnung Poraver 0,5 – 1 der Firma Dennert Poraver GmbH. Bei der Wahl der Filterkerzen gibt es zwei Möglichkeiten den Katalysator einzubringen. Nach dem Sintervorgang haben die Filterkerzen noch eine relativ poröse, offene Oberfläche. Die endgültige Beschaffenheit wird erst in einem zusätzlichen Verfahrensschritt erreicht, indem die Oberfläche mit einer Suspension aus feinen Blähglaskugeln eingestrichen wird. Im Rahmen des Projekts wurden sowohl Test mit Filterkerzen ohne zusätzliche Behandlung als auch mit beschichteten Filterkerzen durchgeführt. Die „beschichteten" Filterkerzen werden im Weiteren mit dem Kürzel „B", die unbeschichteten Filterkerzen dagegen mit dem Kürzel „U" bezeichnet. Außerdem wurde während des Projekts erstmals versucht den Katalysator bereits in den Herstellungsprozess bei Herding mit einzubringen.

Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren wird zunächst anhand der Katalysatorkombination Kupfer(II)oxid (CuO) und Titandioxid (TiO_2) erklärt. In einem zweiten Schritt wird dann die aktive Komponente Kupfer durch Mangan ersetzt.

Unter dem Begriff Sol-Gel-Chemie versteht man im Allgemeinen eine Synthesemethode für Stoffe mit einer oxidischen Grundstruktur. Sol-Gel-Prozesse eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen und sind heutzutage aus vielen Bereichen der Nanotechnologie nicht mehr wegzudenken. Um die Vorgänge und Abläufe während eines Sol-Gel-Prozesses besser verstehen zu können, macht es zunächst Sinn sich mit den grundsätzlichen Begriffsdefinitionen auseinanderzusetzen. Ein Sol ist eine kolloidale Lösung, also eine Dispersion von sehr feinen Partikeln oder Makromolekülen in einem flüssigen Medium. Die typische Größe der Partikel liegt dabei im Nanometerbereich. Treten nur minimale Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln auf, spricht man von einem stabilen Zustand. bzw. Stabilisierung. Befindet sich das Sol nicht in diesem Zustand agglomerieren sich die fein verteilten Partikel zu größeren Teilchen, was sich unter anderem auf die spezifische Oberfläche und auch auf die Lichtdurchlässigkeit der Lösung auswirkt [8, 9].

Unter einem Gel hingegen versteht man üblicherweise einen vor allem in der Kosmetik- und Nahrungsmittelindustrie häufig verwendeten Stoff, dessen Konsistenz zwischen der eines Feststoffes und einer Flüssigkeit liegt. Gele weisen nur eine geringe mechanische Stabilität auf und setzen sich aus mehreren Phasen zusammen. Die feste Phase bildet der Gelbildner, ein dreidimensionales Netzwerk aus Molekülen und Partikeln, in dessen Poren ein Dispersionsmittel eingelagert ist.

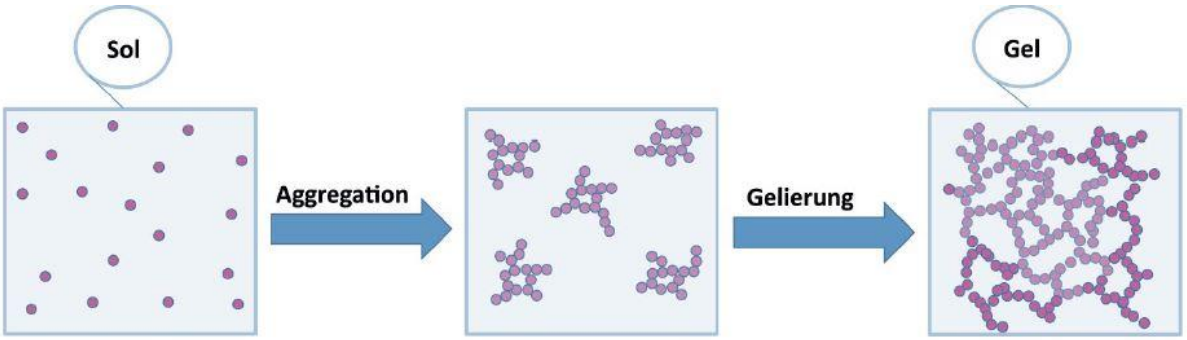


Abbildung 1:Teilschritte des Sol-Gel-Prozesses: stabiles Sol (links), Aggregation (mitte), Partikelnetzwerk im Gel (rechts) [8]

Das Vorgehen bei der Sol-Gel-Synthese ist stark abhängig vom dem Material, dass hergestellt werden soll. Ausgangspunkt eines jeden Sol-Gel-Prozesses sind die sogenannten Präkursoren. Hierbei handelt es sich um die molekularen Vorstufen bzw. Grundbausteine des späteren Gels. Zur Bildung des Sols werden die Präkursoren, in diesem Fall Metall-Alkoxide, (M(OR)n), zunächst

in einem organischen Lösemittel gelöst (Abbildung 1, links). Weiterhin erfolgt die Zugabe eines Moderators (protonierte zweizähnige Liganden, H-BL), welcher mit den Präkursoren reagiert und dabei die Alkoxygruppen (-OR) durch Liganden (BL-) ersetzt. Diese Reaktion lässt sich durch Gleichung (1) beschreiben. [8–10]

$$\mathrm{M(OR)}_x + n(\mathrm{BL-H}) \rightarrow \mathrm{M(OR)}_{x-n}(\mathrm{BL})_n + n\mathrm{ROH} \tag{1}$$

Zum einen wird durch diesen Vorgang die Bildung unerwünschter Nebenprodukte gehemmt. Zum anderen reguliert der Moderator auch die simultan stattfindende Hydrolyse, also die Bildung von MOH-Gruppen unter der Abspaltung von Wasser. Die Hydrolyse ist, zusammen mit der nachfolgend stattfindenden Kondensation und Olation, Teil des Aggregations- und Gelierungsprozesses (Abbildung 1, mitte und rechts), bei dem die Partikel im Sol ein hochporöses, dreidimensionales Netzwerk bilden. [8–10]

Hydrolyse: $$\mathrm{M(OR)}_x + n(\mathrm{H_2O}) \rightarrow \mathrm{M(OR)}_{x-n}(\mathrm{OH})_n + n\mathrm{ROH} \tag{2}$$

Kondensation: $$\mathrm{M(OH)}_x + \mathrm{M(OH)}_x \rightarrow (\mathrm{OH})_{x-1}\mathrm{M-O-M(OH)}_{x-1} + \mathrm{H_2O} \tag{3}$$

Olation: $$\mathrm{M(OH)}_x + \mathrm{M(OH)}_x \rightarrow (\mathrm{OH})_{x-1}\mathrm{M-(OH)_2-M(OH)}_{x-1} \tag{4}$$

Um eine optimale Ausbildung des Gelnetzwerks zu gewährleisten, ist es nötig die Gelierung möglichst ungestört ablaufen zu lassen. Das Ergebnis ist schließlich ein nasses Gel, in dessen Partikelnetzwerk eine Mischung aus Lösemittel und nicht gebundenen Präkursoren eingelagert ist. Während des sogenannten Ageing-Prozesses, dem nächsten Schritt in der Metalloxid-Synthese, wird das eingelagerte Lösemittel bei niedrigen Temperaturen verdampft. Dabei kommt es neben einer Veränderung des Partikelnetzwerkes auch zu einer merklichen Massen- und Volumenabnahme. Abschließend wird das getrocknete Gel kalziniert, um es in eine katalytisch aktive, oxidische Form zu überführen. [8–10]

Kupfer(II)oxid stellt dabei ein Aktivmaterial dar, welches die bei der selektiven katalytischen Reduktion ablaufenden Vorgänge beschleunigen soll. Titandioxid wirkt sich ebenfalls positiv auf die Katalyse aus und bildet die Grundlage der Beschichtung. Eine grundsätzliche Eignung dieser Materialien für SCR-Anwendungen konnte bereits mehrfach, z.B. in [10, 11], beobachtet werden. Im Rahmen dieses Projekts fanden die Herstellung des Katalysators und die Beschichtung des Trägermaterials simultan statt. Der grundlegende Ablauf ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

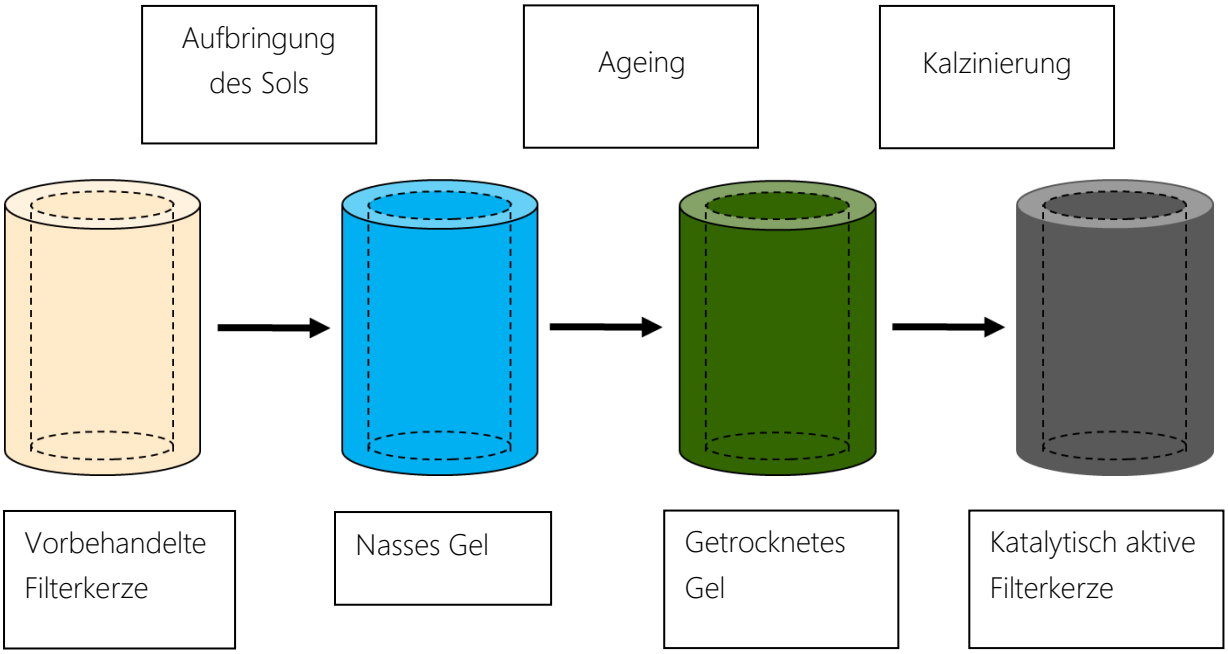


Abbildung 2: Herstellungsprozess des Sol-Gel-Katalysators

Die Synthese des CuO/TiO_2-Beschichtungsmaterials erfolgte mittels eines Sol-Gel-Prozesses für Mischmetalloxide nach [10]. Das daraus resultierende Cu-Ti-Sol wurde zunächst auf die Filterkerzen aufgebracht und anschließend getrocknet und kalziniert. Hier wurden verschiedene Beschichtungstechniken untersucht. Des Weiteren gab es Versuche das Grundmaterial der Kerzen (Poraver) direkt zu aktivieren und daraus Filterkerzen zu sintern. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die einzelnen Schritte des Sol-Gel-Prozesses und der Beschichtung der Filterkerzen bzw. des Poraver-Pulvers im Folgenden getrennt beschrieben.

Tabelle 2 bietet eine Übersicht der zur Synthese des Sols benötigten Materialien, samt Bezugsquelle und CAS-Nummer zur genauen Identifikation. Kupfer(II)nitrat-Hemipentahydrat und Tetra-n-butylorthotitanat dienen als Präkursoren bzw. molekulare Vorstufen des späteren Gelnetzwerks, während Essigsäure und Wasser als Moderatoren die ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen steuern.

Tabelle 2: Übersicht der während des Sol-Gel-Prozesses eingesetzten Materialien

Bezeichnung	Lieferant	CAS-Nummer
Kupfer(II)nitrat-Hemipentahydrat, ≥97%, TECHNICAL	VWR Chemicals BDH	10031-43-3
Ethanol absolut	VWR Chemicals BDH	64-17-5
Tetra-n-butylorthotitanat	Merck Millipore	5593-70-4
Essigsäure 12%	VWR Chemicals BDH	64-19-7
Vollentsalztes Wasser	Laborbestand	-

Der erste Schritt der Katalysatorherstellung beinhaltete die Synthese des Sols. Um den Zeitpunkt der Gelbildung besser kontrollieren zu können, wurden die Präkursoren und Moderatoren auf zwei Teillösungen, fortan als Teillösung A und Teillösung B bezeichnet, verteilt. Teillösung A beinhaltet die Präkursoren; Teillösung B die Moderatoren.

Zur Herstellung der Teillösung A wurde das grobe Kupfer(II-)nitrat-Pulver zunächst in ein Becherglas eingewogen und große Agglomerate mit einem Spatel zerkleinert. Anschließend erfolgte, unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer, die Zugabe von reinem Ethanol. Nachdem sich das Pulver vollständig gelöst hatte, wurde der zweite Präkursor Tetra-n-butylorthotitanat zugegeben. Um eine möglichst gleichmäßige Dispersion zu erzeugen, wurde das Gemisch schließlich für 20 Minuten gut durchmischt. Während dieses Vorgangs musste das Becherglas mit Klarsichtfolie bedeckt werden, um eine zu starke Verdunstung von Ethanol und in Folge dessen einen verfrühten Start der Gelbildung zu vermeiden.

Für die Herstellung von Lösung B wurde vollentsalztes Wasser in einem Becherglas vorgelegt und anschließend reines Ethanol, sowie 12%ige-Essigsäure zugegeben. Im letzten Arbeitsschritt wurde die herstellte Teillösung B mittels einer Bürette tropfenweise zu Teillösung A hinzugefügt.

Um das Sol reproduzierbar synthetisieren zu können, müssen neben den Ageingbedingungen auch die Beschaffenheit und Menge der eingesetzten Materialien genau kontrolliert werden. Andernfalls hat dies negative Auswirkung auf die während des Sol-Gel-Prozesses ablaufenden Vorgänge (z.B. eine verfrühte Gelbildung) oder die Ausbildung des Gelnetzwerks. Die Zusammensetzung des Sols wird durch die Stoffmengenverhältnisse *r* der einzelnen Komponenten zueinander beschrieben [10, 11]. Hierbei handelt es sich konkret um das Stoffmengenverhältnis von Kupfer(II)nitrat-Hemipentahydrat ($r_{Cu\text{-}Ti}$), Essigsäure ($r_{COOH\text{-}Ti}$), Wasser ($r_{H2O\text{-}Ti}$) und Ethanol ($r_{OH\text{-}Ti}$) zu Tetra-n-butylorthotitanat (siehe Formel (5)).

$$r_{x-\mathrm{Ti}} = \frac{n_{Komponente\ x}}{n_{\mathrm{Tetra-n-butylorthotitanat}}} \tag{5}$$

Die für die Zusammensetzung des hergestellten Sols geltenden Verhältnisse sind in Tabelle 3 aufgetragen

Tabelle 3: Zusammensetzung des hergestellten Sols, definiert über die Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten Stoffe

Verhältnis	Wert
$r_{Cu\text{-}Ti}$	0,427
$r_{COOH\text{-}Ti}$	0,040
$r_{H2O\text{-}Ti}$	0,208
$r_{OH\text{-}Ti}$	18,538

Basierend auf den oben aufgeführten Stoffmengenverhältnissen erfolgte sowohl für die Beschichtung der Filterkerzen, als auch für die Aktivierung des Poraver-Pulvers die Sol-Synthese. Das Ergebnis des in diesem Kapitel beschriebenen Prozesses ist eine klare, schwarz-blaue Flüssigkeit (siehe Abbildung 3). Die Durchsichtigkeit des Sols deutet dabei auf einen stabilisierten Zustand hin, welcher eine unbedingte Voraussetzung für die weiteren Prozessschritte darstellt. Ein weiterer Indikator ist, dass es während der Sol-Synthese zu keinerlei Agglomeration und Ausfällung von Titandioxidpartikeln kam. Direkt im Anschluss an die Synthese erfolgte die Aufbringung des stabilisierten Sols auf die Filterkerzen bzw. das Poraver-Pulver. Gleichzeitig kommt es jedoch innerhalb des Sols auch zur beschriebenen Aggregation und Ausbildung des Partikelnetzwerks (Gelierung). Geschwindigkeit und Umfang dieser Vorgänge können durch die während des Beschichtungs- und Ageing-Vorgangs herrschenden Umgebungsbedingungen beeinflusst und sogar gebremst werden. Nichtsdestotrotz war eine Verarbeitung innerhalb von 30 Minuten nötig, um den flüssigen Zustand des Sols zu bewahren.

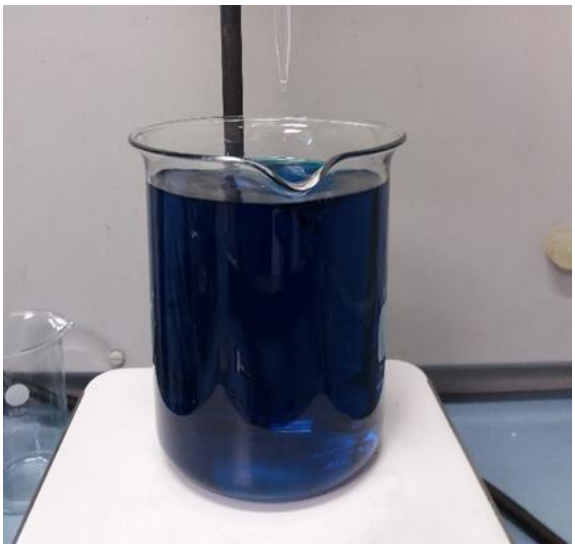


Abbildung 3: CuO/TiO_2-Sol

Um die grundsätzliche Eignung des Beschichtungsverfahren zu testen wurde zunächst eine Filterkerze im Labormaßstab beschichtet. Grundgedanke war dabei den Katalysator in flüssigem Zustand, also als Sol, auf die Filterkerzen aufzubringen. Auf diese Weise sollte gewährleistet werden, dass die poröse Keramikstruktur möglichst vollständig und gleichmäßig beschichtet wird.

Ein Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass das auf die Sol-Synthese folgende Ageing (Gelbildung und Trocknung), sowie die zur Gewinnung oxidsicher Strukturen notwendige Kalzinierung, direkt auf der Filterkerze durchgeführt werden können. Im Zuge der durchgeführten Versuche wurden zwei verschiedene Verfahren entwickelt und erprobt, um das Sol auf die Filterkerzen aufzubringen. Zudem erfolgten im Anschluss an die Beschichtung Tests mit variierenden Ageing-Bedingungen. Zunächst wurde die Katalysatorlösung mittels Nassimprägnierung auf die Filterkerze aufgebracht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4 dargestellt.

Abbildung 4: Versuchsaufbau der Imprägnierung (links); Düse (rechts)

Zunächst wurde die Düse in die Filterkerzen eingeführt. Dabei musste sichergestellt werden, dass die Gummidichtungen der Düse die kopf- und fußseitigen Öffnungen der Filterkerze vollständig verschließen. So wurde gewährleistet, dass die Lösung nur durch die poröse Struktur der Filterkerze strömen kann. Anschließend erfolgte der Einbau der Filterkerze und Düse in die Druckkammer. Im nächsten Schritt wurde die Katalysatorlösung in den druckseitigen Anschluss der Pumpe gegeben, so dass diese vollständig mit Flüssigkeit gefüllt war. Um den Kreislauf zu schließen musste der druckseitige Anschluss der frequenzgesteuerten Magnetkreiselpumpe schließlich mit der Düse verbunden werden. Pro Filterkerze waren dabei 500 ml Sol nötig. Der Beschichtungsvorgang dauert ca. 5 Minuten. Dies geschah um eine Erwärmung der Sols durch den Pumpvorgang, und damit eine verfrüht einsetzende Gelbildung zu vermeiden.

Mangan-Sol-Gel

Wie bereits erwähnt wurde neben Kupferoxid auch Manganoxid als Vorzugsvariante gewählt. Für diese aktive Komponente wurde ebenfalls das Sol-Gel-Verfahren angewendet. Die Beschichtung wurde exakt wie bei dem zuvor beschriebenen Cu-Ti-Sol durchgeführt. Der einzige Unterschied war, dass anstelle Kupfer(II)nitrat Mangan(II)nitrat als aktive Precursorsubstanz verwendet wurde.

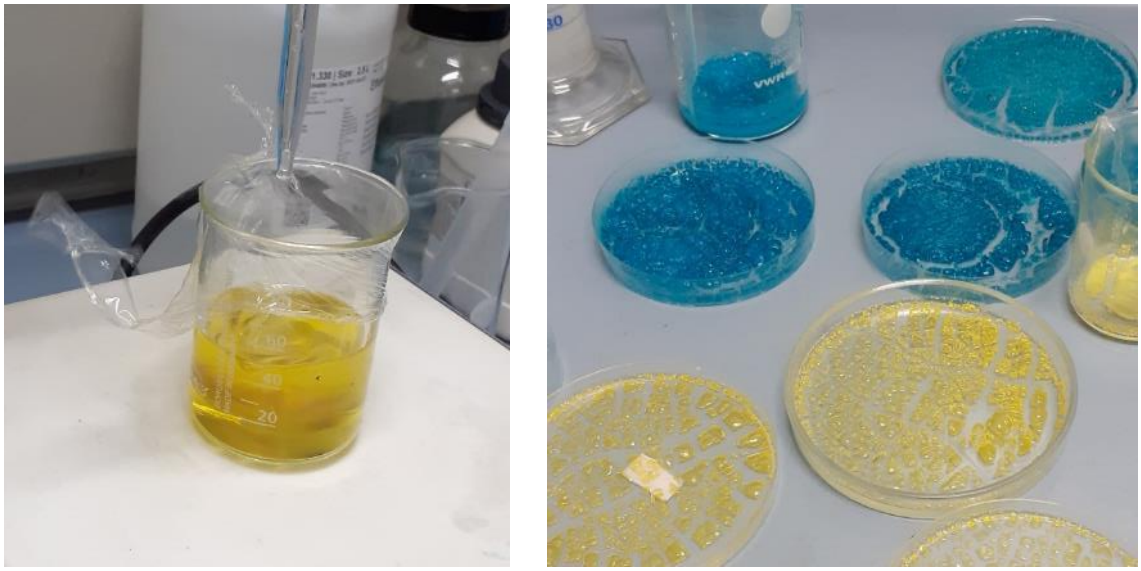


Abbildung 5: Mn-Ti-Sol während Synthese (links), Vergleich von Cu-Ti-Sol (blau) und Mn-Ti-Sol (gelb) nach dem Ageing (rechts)

Die Herstellung und Beschichtung der Filterkerze funktioniert mit Mn-Ti-Sol ebenfalls ohne Komplikationen. Der einzige Unterschied während der Beschichtung ist die veränderte Farbe, welche bei dem Mn-Ti-Sol gelblich ist (Abbildung 5). Konsistenz, Dauer der Gelbildung sowie Aufwand der Beschichtung sind mit der Kupfervariante vergleichbar. Aufgrund der ätzenden Eigenschaft von Mangan(II)nitrat ist bei der Synthese und dem Beschichtungsvorgang zusätzliche Vorsicht geboten, es bedarf allerdings keiner zusätzlichen Schutzausrüstung.

Tauchbeschichtung

Alternativ zur Nassimprägnierung kam ein Tauchbeschichtungsverfahren zum Einsatz. Die zu aktivierenden Filterkerzen wurden dabei jeweils in einem Becherglas platziert und vollständig mit Sol bedeckt. Die Bestimmung des Endzeitpunkts des Tauchvorgangs erfolgte mittels einer Vergleichsprobe. Nach einer Zeitspanne von zehn Minuten wurde die Vergleichsprobe aus dem Sol entfernt und an verschiedenen Punkten aufgebrochen. Dabei zeigte sich jedoch anhand der Verfärbung des Materials, dass das Sol die Filterkerze nicht vollständig durchdringen konnte. Aus diesem Grund wurde beschlossen, den Beschichtungsvorgang bis zum Einsetzen der Gelbildung fortzuführen (Abbildung 6). Bedingt durch die große Menge des eingesetzten Sols, war dies nach etwa 45 weiteren Minuten der Fall. Im Anschluss an die Tauchbeschichtung wurden die Filterkerzen in horizontaler Position getrocknet.

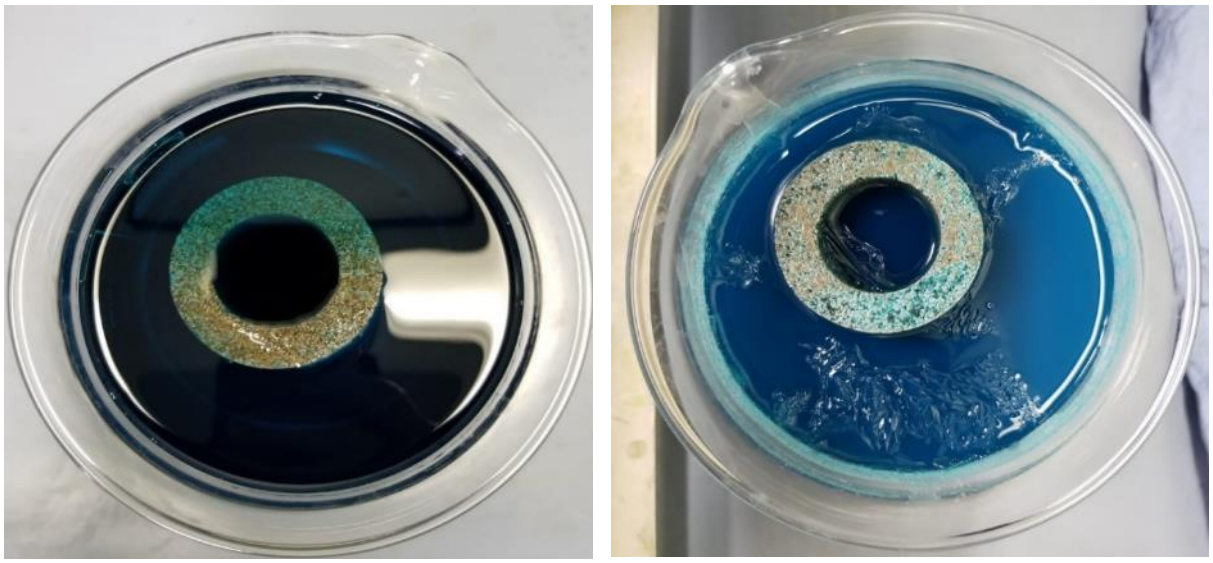


Abbildung 6: Filterkerze in Sol (links); Beginn der Gelbildung (rechts)

Aktivierung von Poraver (Träger als Schüttung)

Neben der Aktivierung der Filterfilterkerzen wurden auch Versuche unternommen, deren Ausgangsmaterial Poraver (Dennert Poraver GmbH) mit dem Sol-Gel-Katalysator zu aktivieren. Ziel der Versuche war dabei sowohl die Oberfläche als auch die Poren der Poraver-Partikel vollständig zu benetzen und so insgesamt eine größere Menge an Katalysator in die Filterkerzen einzubringen. Weiterhin könnte durch die während des Herstellungsprozesses stattfindende Wärmebehandlung, eine nachträgliche Kalzinierung des Sol-Gel-Katalysators auf der Filterkerze bestenfalls eingespart werden, was sich positiv auf die Herstellungskosten und -dauer auswirken würde. Aufgrund der Feinheit des Poraver-Pulvers erwies sich die Beschichtung mit dem bereits bekannten Versuchsaufbau als problematisch. Aus diesem Grund wurde erneut ein Tauschbeschichtungsverfahren gewählt, um den Katalysator aufzubringen. Dabei kam ein speziell zu diesem Zweck konstruierter Gitterkorb (siehe Abbildung 7 links), bestehend aus einer Aluminiumbodenplatte und einem aufgesetzten Drahtkäfig zum Einsatz. Zu Beginn des Beschichtungsvorgangs wurde das Poraver-Pulver in den Tauchbeschichter eingefüllt und dieser in einem Becherglas platziert. Anschließend erfolgte die Zugabe des Cu-Ti-Sols. Dabei musste sichergestellt werden, dass das Poraver nicht auf dem Sol aufschwimmt, sondern vollständig bedeckt wurde. Als optimale Menge haben sich 30 g Poraver bei ca. 120 ml Sol herausgestellt. Der gesamte Beschichtungsvorgang dauerte 20 Minuten. Nach Ende dieser Zeit wurde das Pulver gründlich abgetropft und für 24 Stunden an Luft getrocknet. Das für die Beschichtung eingesetzte Sol konnte vor Beginn der Gelbildung für einen weiteren Beschichtungsvorgang wiederverwendet werden. Insgesamt erfolgte die Beschichtung von 340 g Poraver-Pulver mit 780 ml Sol. Davon wurden 166 g direkt zu Filterkerzen gepresst; 170 g zunächst kalziniert (Kalzinierungsprogramm analog zu Filterkerzen) und anschließend weiterverarbeitet. Das nicht-kalzinierte Poraver enthielt zu Beginn des Pressvorgangs 27,324 g Sol-Gel, während das kalzinierte Poraver noch 10,39 g Sol-Gel enthielt. Zudem konnte ein deutlicher Farbunterschied festgestellt werden (siehe Abbildung 7, mittig).

Abbildung 7: Beschichtung von Poraver (links); kalziniertes, aktiviertes Poraver (mitte linke Flasche), nicht kalziniertes Poraver (Mitte, rechte Flasche); hergestellte Filterkerzen im Labormaßstab (rechts)

Im Rahmen des bei der Firma Herding GmbH Filtertechnik durchgeführten Pressvorgangs entstanden sowohl aus dem nicht kalzinierten als auch aus dem kalzinierten Poraver-Pulver jeweils drei Filterkerzen mit einem Innendurchmesser von 15 mm, einem Außendurchmesser von 30 mm, einer durchschnittlichen Länge von 175 mm. Während des Pressvorgangs des nicht-kalzinierten Pulvers kam es zu deutlich wahrnehmbaren Ausgasungen, verursacht durch die im Sol-Gel während der Kalzinierung stattfindenden Oxidationsprozesse. Weiterhin entstanden dadurch blasenförmige Wölbungen an der Innenseite der Filterkerzen. Im Anschluss an die Aktivierung wurden die Filterkerzen auf eine durchschnittliche Länge von 150 mm gelängt, die Wölbungen auf den Kerzeninnseiten entfernt und teilweise nochmals kalziniert. Für einen Test der NOx-Minderung wurden schließlich drei Kerzen ausgewählt (siehe Abbildung 7, rechts).

Vorzugsvarianten – Cu-ZSM-5

Die Nutzung von modifizierten Zeolithen zur Minderung von Stickstoffoxidemissionen und die dabei ablaufenden Vorgänge sind bereits seit mehreren Jahren Gegenstand der Forschung. Als besonders vielversprechend haben sich mit Kupfer dotierte ZSM-5-Zeolithen herausgestellt [12,13]. Im nachfolgenden wird die Synthese der Vorzugsvariante Cu-ZSM-5 beschrieben. Der erste Schritt stellt ein Ionentauschverfahren dar. Weiterhin wird die Aufbringung des Zeolith-Katalysators auf die im Filterkerzen im Labormaßstab beschrieben. Abbildung 8 zeigt eine Übersicht der einzelnen Verfahrensschritte.

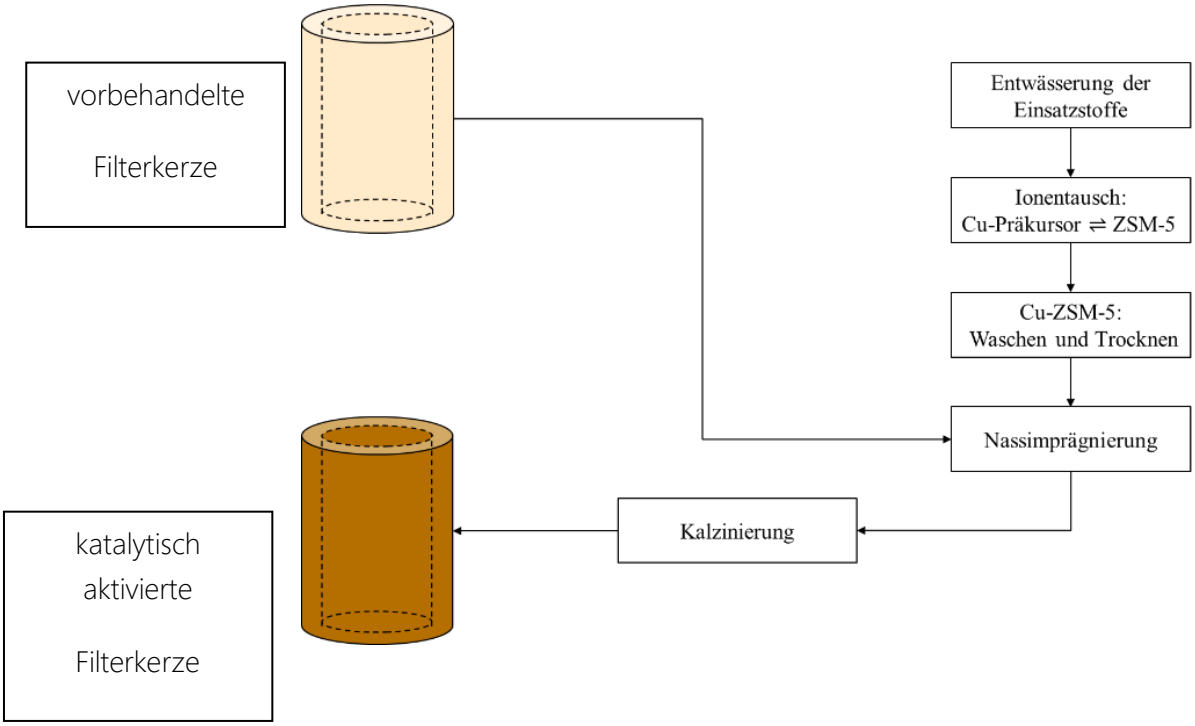


Abbildung 8: Übersicht der Teilschritte der Cu-ZSM-5-Synthese

Vor Aufbringung der Katalysatorschichten wurden alle Filterkerzen einer Vorbehandlung unterzogen, um eventuelle Verunreinigungen, die den Beschichtungsprozess und die NOx-Umwandlung negativ beeinflussen könnten, zu entfernen. Diese bestand aus einem Waschvorgang mit Ethanol und einer anschließenden Kalzinierung. Während des Kalzinierungsvorgangs wurden die Filterkerzen mit einer Rate von 2 °C pro Minute auf 300 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 10 Stunden erfolgte die Abkühlung an Umgebungsluft für 10 bis 12 Stunden. Zur Kalzinierung kamen in Abhängigkeit der Länge der Filterkerzen ein HK-440 Muffelofen der Firma Linn High Therm oder ein Muffelofen von Therm Concept (Labormaßstab) zum Einsatz. Ausgangspunkt für die Herstellung des Katalysators war der Zeolith „CBV2314“ der Firma Zeolyst International. Hierbei handelt es sich um einen Ammonium-ZSM-5 (NH_4^+-ZSM-5) mit der Summenformel (entwässerter Zustand, [14]):

$$NH_4^+[(AlO_2)(SiO_2)_{46}] \quad (6)$$

Weitere spezifische Parameter sind ein SiO_2/Al_2O_3-Verhältnis von 23 und eine spezifische Oberfläche von 425 m^2/g. Als Kupferquelle diente Kupfer(II)-nitrat-Hemi(pentahydrat) ($Cu(NO_3)_2$), welches zur Vorbehandlung in Dimethylformamid (DMF, C_3H_7NO) gelöst wurde. Während des Wasch- und Beschichtungsvorgangs kamen zudem vollentsalztes Wasser und reines Ethanol zum Einsatz. Zur besseren Übersicht sind alle Materialien samt Bezugsquelle und CAS-Nummer in Tabelle 4 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**aufgelistet.

Tabelle 4: Übersicht der während des Cu-ZSM-5-Prozesses eingesetzten Materialien

Bezeichnung	Lieferant	CAS-Nummer
Zeolite Ammonium ZSM-5 Powter CBV 2314	Zeolyst International	1318-02-1
Kupfer(II)nitrat-Hemipentahydrat, ≥97%, TECHNICAL	VWR Chemicals BDH	10031-43-3
N,N-Dimethylformamid ≥ 99.9%	VWR Chemicals BDH	68-12-2
Ethanol absolut	VWR Chemicals BDH	64-17-5
Vollentsalztes Wasser	Laborbestand	-

Im Rahmen der Katalysatorsynthese werden Kupferionen in hochporöse Struktur des Zeolithen eingelagert. Bei diesem Vorgang, der auch als Ionentausch bezeichnet wird, entstehen im Zeolithgitter aktive Kupferzentren, die die grundlegenden katalytischen Eigenschaften von ZSM-5 nochmals verstärken [13]. Die in dieser Masterarbeit verwendete Methode zur Herstellung von Cu-ZSM-5 erfolgte gemäß dem in [14] beschriebenen Verfahren. Im ersten Schritt wurden 45 g Kupfer(II)nitrat-Hemipentahydrat in ein Becherglas eingewogen und in 300 ml Dimethylformamid gelöst. Um das im Kupfernitrat gebundene Wasser zu verdampfen wurde die Lösung bei 60 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden mit einem Magnetrührer gerührt. Dies fand unter Beaufschlagung mit einer N_2-Atmospähre statt. Parallel dazu erfolgte die Trocknung von 55 g Zeolithpulver bei ebenfalls 60 °C im Vakuumtrockenschrank. Um eine rührfähige Suspension zu erhalten, mussten im Anschluss an die Zugabe des getrockneten Zeolith-Pulvers in die Kupfer-DMF-Lösung nochmals 160 ml Dimethylformamid zudosiert werden.

Der nächste Schritt der Synthese umfasste den Ionentausch. Dieser fand bei Temperaturen zwischen 90 °C und 140 °C unter einer N_2-Atmospähre und konstantem Rühren statt. Während des Ionentauschvorgangs konnte eine deutliche Verfärbung der Zeolithsuspension von hellblau zu schwarzbraun beobachtet werden (siehe Abbildung 9). Nach 24 Stunden wurde der so hergestellte Kupfer-Zeolith aus der Kupfer-DMF-Lösung abfiltriert und mehrmals mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Insgesamt konnten auf diese Weise 52,85 Gramm Cu-Zeolith gewonnen werden.

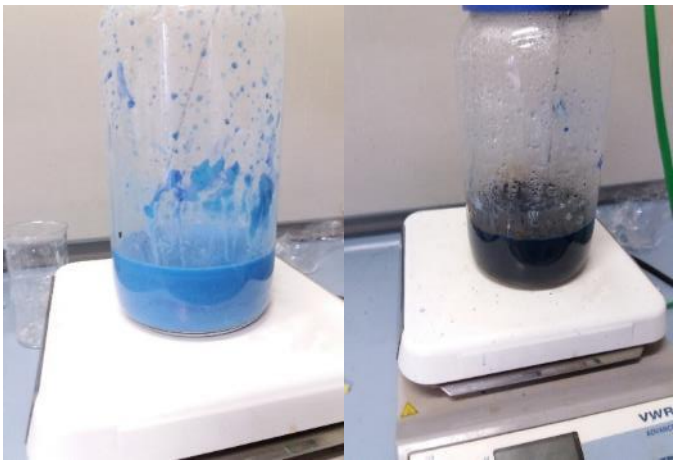


Abbildung 9: Verfärbung der Zeolithsuspension in Folge des Ionentauschvorgangs

Nach erfolgreichem Ionentausch wurde der Cu-Zoelith erneut mittels Nassimprägnierungsverfahren auf die Filterkerze aufgebracht. Der in Lösung gebrachte Kupfer-Zeolith durchströmte die Filterkerzen von innen nach außen. Im Idealfall kann die Zeolith-Lösung auf diese Weise das Porennetzwerk der Filterkerzen vollständig durchdringen und sich selbst in sehr kleine Hohlräume einlagern. Von entscheidender Bedeutung ist dabei, dass das Lösemittel sowohl das in den Zeolithen eingebrachte Kupfer, als auch die Filterkerzen, nicht beeinflusst. Aus diesem Grund kam daher reines Ethanol (Ethanol absolut) der Firma VWR Chemicals BDH zum Einsatz. Als Versuchsaufbau konnte erneut der Aufbau verwendet werden, welcher bereits zuvor bei der Aktivierung mittels Sol-Gel-Verfahren verwendet wurde (Abbildung 4). Die Beschichtung dauerte für jede Filterkerze 15 Minuten. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Filterkerzen aus der Anlage entfernt und in horizontaler Lage für 24 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die sich noch in der Imprägnierungsanlage befindliche Zeolith-Lösung wurde in einem Becherglas aufgefangen, mit einem Magnetrührer für drei Minuten durchmischt, und zur Beschichtung einer weiteren Filterkerze wiederverwendet. Ziel der Beschichtung war etwa fünf bis zehn Gramm Kupfer-Zeolith pro Kerze aufzubringen. Des Weiteren musste in Betracht gezogen werden, dass es während des Ein- und Ausbauvorgangs der Filterkerzen zu Verlusten der Katalysatorlösung kommt. Auch war, bedingt durch die Konsistenz der Lösung, mit Zeolith-Ablagerungen in der Pumpe, sowie in Schläuchen und Verbindungsstücken der Anlage zu rechnen. Um das gesetzte Ziel zu erreichen wurden deshalb zur Beschichtung von zwei Filterkerzen 26 Gramm Kupfer-Zeolith in 750 ml Ethanol gelöst.

Ageing und Kalzinierung

Unter dem Begriff Ageing wird im Folgenden der im Anschluss an Sol-Synthese und Beschichtung ablaufende Gelbildungs- und Trocknungsprozess zusammengefasst. Grundsätzlich wurden hierbei zwei Herangehensweisen untersucht. Während des literaturüblichen Prozesses, erfolgt das Ageing des Sol-Gels zunächst für 24 Stunden an Umgebungsluft und schließlich für weitere 72 Stunden bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank (Abbildung 10). Im Rahmen des Projekts wurden unterschiedliche Ageingbedingungen untersucht. Da kein nennenswerter Einfluss auf die Aktivität der einzelnen Filter festgestellt werden konnte wurde für die Aktivierung der Filtercluster eine Ageingzeit von 24 Stunden an Umgebungsluft gewählt.

Abbildung 10: Ageing einer aktivierten Filterkerze im Vakuumofen

Der letzte Schritt in der Katalysatorsynthese stellt die Kalzinierung der Filterkerzen dar. Diese ist notwendig, um das mit den Zeolithen und Sol-Gel eingebrachte Kupfer und Mangan in eine katalytisch aktive, oxidische Form zu überführen [14]. Außerdem sollte durch die hohen Temperaturen eine Fixierung des Zeolithen und der Titandioxidschicht auf dem keramischen Trägermaterial erreicht werden. Zur Kalzinierung der hergestellten Probekörper wurde ein Muffelofen der Firma Therm Concept verwendet, wobei als Kalzinierungsgas Umgebungsluft zum Einsatz kam. Da während der Kalzinierung nitrose Gase entstehen können, wurde die Atmosphäre der Öfen ständig abgesaugt und gefiltert. Bei den Kalzinierungsbedingungen wurden ebenfalls zahlreiche verschiedene Einstellungen untersucht. Auch hier konnte keine größeren Unterschiede festgestellt werden. Allerdings ist es wichtig, das die Temperatur eingehalten wird, welche für die Umwandlung der Precursorsubstanzen der Katalysatoren notwendig ist. Deshalb wurde für den Kupferkatalysator eine Temperatur von 300 °C für zehn Stunden gewählt. Die eingestellte Aufheiz- und Abkühlrate betrug dabei 2 °C/min. Auf diese Weise sollte zudem gewährleistet werden, dass neben der vollständigen Umwandlung Kupfer zu Kupfer(II)oxid [10] auch die gewünschte Gitterstruktur des Titiandioxids vorliegt.

Übersicht der aktivierten Filterkerzen

Im Laufe des Projekts wurden insgesamt elf Filterkerzen im Labormaßstab hergestellt und getestet (vgl. Tabelle 5). Mittels Sol-Gel-Verfahren wurden insgesamt neun Filterkerzen hergestellt, wobei davon sechs Filterkerzen imprägniert und drei aus aktivierten Poraver hergestellt wurden. Zusätzlich wurden noch zwei Filterkerzen mit Cu-ZSM Katalysator aktiviert. Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die hergestellten Filter. Die Bezeichnung der Kerzen setzt sich dabei folgendermaßen zusammen:

A_B_C_D_E

A: Fortlaufenden Nummer der Filterkerzen
B: „U“ = Unbeschichtete Filterkerze; „B“ = Beschichtete Filterkerze; „P“ = Pulver
C: „SG1“ = Cu-Ti-Sol; „SG2“ = Mn-Ti-Sol; „ZSM“ = Zeolith
D: „1fach“ = 1 x Imprägnierung; „2fach“ = 2 x Imprägnierung; „dip“ = Tauchbeschichtung
E: „300/10“ = 300 °C Kalzinierungstemp. und 10 h Haltezeit; „600/2“ = 600 °C Kalzinierungstemp. und 2 h Haltezeit

Tabelle 5: Übersicht aktivierte Filterkerzen im Labormaßstab

Bezeichnung	Verfahren	Ageing / Trocknung	Kalzinierung	Masse Katalysator
1_U_SG1_1fach_300/10	Nass-imprägnierung	24 h, Luft	10 h / 300 °C Luft	2,698 g
2_B_SG1_1fach_300/10	Nass-imprägnierung	24 h, Luft	10 h / 300 °C Luft	2,764 g
3_B_SG1_1fach_300/10	Nass-imprägnierung	24 h, Luft24 h/120°C Vakuum	10 h / 300 °C Luft	2,617 g
4_B_SG1_2fach_300/10	Nass-imprägnierung	24 h, Luft	10 h / 300 °C Luft	3,297 g
5_B_SG1_dip_300/10	Tauch-beschichtung	24 h, Luft	10 h / 300 °C Luft	1,617 g
6_B_SG2_1fach_300/10	Nass-imprägnierung	24 h, Luft	10 h / 300 °C Luft	
7_U_ZSM_1fach_300/10	Nass-imprägnierung	24 h, Luft	10 h / 300 °C Luft	3,193 g
8_B_ZSM_1fach_300/10	Nass-imprägnierung	24 h, Luft	10 h / 300 °C Luft	6,905 g
9_P_SG1_dip_300/10	Tauch-beschichtung	24 h, Luft	10 h / 300 °C Luft	n.n.
10_P_SG1_dip_600/2	Tauch-beschichtung	24 h, Luft	2 h / 600 °C Luft	n.n.
11_P_SG1_dip	Tauch-beschichtung	24 h, Luft	-	n.n.

Die aufgebrachte Menge an Katalysator betrug bei der 1-fachen Nassimprägnierung, unabhängig vom Filterkerzentyp und den Ageing-Bedingungen jeweils ca. 2,7 g. Bei dem Sol-Gel-Verfahren war somit kein Unterschied zwischen unbeschichteten und beschichteten Filterkerzen erkennbar. Zwar konnte die Menge an Katalysator durch eine zweifache Imprägnierung der Filterkerze (4_B_SG1_2fach_300/10) erhöht werden, allerdings gestaltete sich der Beschichtungsprozess

auch als wesentlich aufwändiger. Die geringste Massenzunahme durch den Katalysator wies die mit dem Tauchbeschichtungsverfahren hergestellte Filterkerze 5_B_SG1_dip_300/10 auf. Bei der Aktivierung mit Cu-ZSM-Katalysator hatte die Wahl der Filterkerze mehr Einfluss auf die Massenzunahme des Katalysators. So konnte bei der beschichteten Filterkerze 8_B_ZSM_1fach_300/10 mit 6,905 g fast doppelt so viel Menge an Katalysator eingebracht werden, wie bei der unbeschichteten Filterkerze 7_U_ZSM_1fach_300/10 (3,193 g). Aufgrund des unterschiedlichen Herstellprozesses der Kerzen 9 – 11 war hier keine genaue Masse der einzelnen Katalysatoren messbar. Es wurde lediglich, wie bereits in vorangegangen Kapitel geschildert, die Massenzunahme des beschichteten Poravers vor der Formgebung gemessen.

NOx-Abscheidung der hergestellten Probekörper

Zur Ermittlung der NOx-Minderung wurden die katalytisch aktivierten Filterkerzen in einem Prüfstand bewertet. Der für diese Zwecke konzipierte Prüfstand erlaubt es verschiedene Gaskonzentrationen, Temperaturbereiche und Volumenströme einzustellen, somit können die Testkörper möglichst genau bewertet werden. Zunächst wird dabei mittels verschiedener Mass Flow Controller (MFC) ein Prüfgas erzeugt, welches typischen Verbrennungsabgasen entspricht. Die Zusammensetzung wird mit Hilfe eines FTIR-Messgeräts (Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, Type MCA 04) kontinuierlich analysiert. Die Filterkerzen werden in dem Prüfstand in einem Reaktor eingebaut, welcher beheizt ist. Hier können verschiedene Temperaturen und Temperaturrampen eingestellt werden. Bedingt durch den späteren Einsatz als Niedertemperatur-Katalysator, lag der untersuchte Temperaturbereich dabei zwischen 150 °C und 200 °C. Nachdem die Rohgasmessung durchgeführt wurde und stabile Abgaswerte gemessen wurden wird das Prüfgas über die Filterkerze geleitet und die Reingasmessung beginnt. Durch den Vergleich der Rohgas- und Reingaskonzentrationen können die NOx-Abscheideleistung bestimmt werden. Da die aktivierten Filterkerzen alle die gleichen geometrischen Maße haben (D_a = 50 mm, D_i = 30 mm und Länge 125 mm) können dies untereinander verglichen werden. Die Abscheideraten in Tabelle 6 wurden alle bei Volumenströmen von 8 dm^3_N/min ermittelt (entspricht einer Raumgeschwindigkeit von ca. 3.000 1/h). Die Reaktortemperatur betrug 200 °C. Die durchschnittlichen Rohgaskonzentrationen betrug für NO 469 mg/m^3_N und für NO_2 179 mg/m^3_N. Ammoniak, welcher als Reduktionsmittel verwendet wurde, wurde stöchiometrisch zu dosiert.

Tabelle 6: Abscheideraten der aktivierten Filterkerzen bei 200 °C Reaktortemperatur

Bezeichnung	NO-Abscheidung	NO_2-Abscheidung	NO_x-Abscheidung	Masse Katalysator
1_U_SG1_1fach_300/10	30,1 %	51,7 %	35,3 %	2,698 g
2_B_SG1_1fach_300/10	37,0 %	95,7 %	41,8 %	2,764 g
3_B_SG1_1fach_300/10	31,9 %	91,3 %	45,1 %	2,617 g
4_B_SG1_2fach_300/10	38,8 %	73,5 %	46,2 %	3,297 g
5_B_SG1_dip_300/10	15,6 %	72,4 %	27,5 %	1,617 g
6_B_SG2_1fach_300/10	41,0 %	73,0 %	47,8 %	-
7_U_ZSM_1fach_300/10	38,7 %	61,2 %	42,4%	3,193 g
8_B_ZSM_1fach_300/10	44,1 %	84,6 %	50,0 %	6,905 g
9_P_SG1_dip_300/10	0,0 %	0,0 %	0,0 %	n.n.
10_P_SG1_dip_600/2	0,0 %	0,0 %	0,0 %	n.n.
11_P_SG1_dip	0,0 %	0,0 %	0,0 %	n.n.

Die Aufbringung des Sol-Gel-Katalysators mit dem Tauchbeschichtungsverfahren erwies sich durch den ineffizienten Materialeinsatz und die inhomogene Beschichtung der Filterkerzen als nicht optimal (vgl. Tabelle 6). Das Nassimprägnierungsverfahren ist wesentlich besser für den gewünschten Anwendungsfall geeignet, da sich auf diese Weise homogene Sol-Gel-Beschichtungen mit relativ geringem Materialeinsatz reproduzierbar herstellen lassen. Zudem waren die Abscheideraten bei den mittels Nassimprägnierung aktivierte Filterkerzen höher. Ageing bei höheren Temperaturen (3_B_SG1_1fach_300/10) brachte keine nennenswerte Verbesserung hinsichtlich der Abscheidung von Stickoxiden. Eine zweifache Aktivierung resultierte in höheren NO- und NOx-Abscheidegraden, bedeuten jedoch auch einen gesteigerten Kosten- und Zeitaufwand. Der gesteigerte Aufwand übersteigt den zusätzlichen Nutzen, weshalb eine doppelte Imprägnierung nicht weiterverfolgt wurde. Bei der aktiven Komponente Mangan konnten hinsichtlich NO-Abscheidung leicht erhöhte Abscheideraten gegenüber dem Kupferkatalysator erzielt werden (6_B_SG2_1fach_300/10). Allerdings ist Aktivierung, aufgrund der ätzenden Wirkung von Mangan(II)nitrat, sicherheitstechnisch kritischer zu bewerten. Die Vorzugsvariante Cu-ZSM 5 erzielt etwas höhere Abscheideraten als die mit Sol-Gel-Verfahren aktivierten Testkörper. Allerdings ist ein Nachteil dieses Katalysators, dass durch den Verfahrensschritt des Ionentausches diese Aktivierung wiederrum mit deutlichem Mehraufwand verbunden ist. Bei allen hergestellten aktiven Filterkerzen zeigten die beschichteten Filterkerzen gegenüber den unbeschichteten durchwegs höhere Abscheideleistungen. Aus diesem Grund wurde die Aktivierung der Filtercluster ausschließlich mit beschichteten Filterkerzen (fertiges Produkt des Projektpartner Herding) durchgeführt. Der Versuch Katalysatormaterial in den Herstellungsprozess der Filterkerzen einzubringen war hingegen nicht erfolgreich. Die Prüfstandversuche zeigten keine katalytische Aktivität. Es wird vermutet, dass der Katalysator auf

dem Blähglasgranulat vollständig von dem verwendeten Binder umschlossen wird und somit die Aktivität verliert. Unter Verwendung eines anderen Binders könnte dies Prinzip dennoch erfolgreich sein. Allerdings wurden weitere Versuche hierzu aufgrund fehlender Kapazitäten in dienen Vorhaben nicht weiterverfolgt.

Stabilität der katalytischen Filterkerzen

Nach erfolgreicher Aktivierung wurden die Filterkerzen zunächst auf die mechanische Stabilität der Verbindung von Katalysator und Trägermaterial untersucht. Dies ist ein wichtiges Kriterium, da in der späteren Anwendung die Filterelemente mittels Jet-Pulse-System bzw. Druckluftstößen erfolgt. Dazu wurden die Testkörper mit einer Druckluftpistole und Druckluft (8 bar) beaufschlagt. Bei den mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellten katalytischen Filterkerzen konnte kein Gewichtsverlust bzw. Aktivitätsverlust nach der Druckluftbehandlung festgestellt werden. Die Verbindung ist somit ausreichend mechanisch stabil. Bei den Filterkerzen, welche mit Cu-ZSM-5 aktiviert wurden konnte nach der Druckluftbehandlung optische Unterschiede festgestellt werden. Zudem konnte ein Gewichtsverlust gemessen werden. Ein erneuter Prüfstandtest zeigte ebenfalls eine verringerte katalytische Aktivität. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) zeigten vor allem an der Oberfläche der Filterkerze eine Verringerung der Katalysatorteilchen. Die Verbindung zwischen dem Cu-ZSM-5-Katalysator und Trägermaterial erfüllte somit nicht die geforderte Stabilität.

Neben der mechanischen Stabilität wurde auch noch die Langzeitstabilität der Aktivität der Katalysatoren untersucht. Dazu wurden sowohl ein mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellter Katalysator als auch der Cu-ZSM-5, welche bei Raumtemperatur und Umgebungsluft für mehrere Monate eingelagert waren, erneut im Prüfstand auf die Aktivität untersucht. Für beide Filterkerzen konnte kein nennenswerter Aktivitätsverlust festgestellt werden.

3.1.2 Upscale Imprägnierung und Kalzinierunganlagen

Während der Versuche zur Aktivierung der Filterkerzen wurde zeitgleich die Anlagen für einen Upscale geplant und umgesetzt (AP 1.1 – 1.3). Dies betrifft zum einen die Imprägnierungsanlage sowie den Kalzinierungsofen. Die Imprägnierungsanlage wurde von Fraunhofer UMSICHT selbst konstruiert und gebaut. Hier wurde das Konzept der ersten Versuchsanlage weiterentwickelt, damit auch Filterkerzen mit größeren Längen (bis zu 600 mm) aktiviert werden konnten. Bei der neuen Anlage wurde ebenfalls wieder eine Düse verbaut, welche mit der gleichen Magnetkreiselpumpe betrieben wird die schon bei der ursprünglichen Imprägnierungsanlage verbaut war. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass bei der neuen Anlage die Düse horizontal gelagert ist. Die Filterkerze wird ebenfalls waagrecht in die Imprägnierung eingelegt. Nachdem die Filterkerze eingebaut ist, wird die Düse mit einem Elektromotor positioniert. Ähnlich der ersten Anlage ist die Düse am oberen und unteren Ende durch Gummilippen abgedichtet, wodurch immer nur ein Teilbereich von 50 mm der Filterkerze mit Katalysator beschichtet wird. Bevor die Aktivierung startet wird die Anlage mit einem Deckel abgedichtet, an dem eine Absaugung befestigt ist. Ist die Anlage verschlossen, wird die Imprägnierung mit der Lösung befüllt und die Pumpe kann gestartet werden. Durch das Aktivieren der Pumpe wird die Flüssigkeit durch den Sprühkopf in die Filterkerze gepumpt. Die überschüssige Substanz wird in einer Wanne aufgefangen und erneut im Kreislauf durch die Filterkerze gepumpt. Während der Aktivierung wird über einen elektrischen Antrieb der Sprühkopf kontinuierlich durch die Filterkerze bewegt, wodurch die Filterkerze gleichmäßig mit Katalysator beschichtet wird. Über den Elektromotor kann Geschwindigkeit und Richtung der Düsenbewegung gesteuert werden. Nachdem die Filterkerze vollständig mit Katalysator beschichtet ist erfolgt das Ageing. Abbildung 11 zeigt die Imprägnierungsanlage.

Abbildung 11: Imprägnierungsanlage zur Aktivierung großer Filterkerzen

Nachdem unterschiedliche Ageingbedingungen eingehend untersucht wurden, wurde entschieden die Filterkerze bei Raumtemperatur und atmosphärischen Bedingungen für mindestens 24 h trocknen zu lassen. Da während des Ageing Gase aus der Beschichtung der Filterkerzen ausdampfen ist es wichtig, dass das Ageing unter einem Abzug erfolgt. Im Anschluss an das Ageing erfolgt die Kalzinierung, bei welcher die Precursorstoffe in die katalytisch aktiven Verbindungen überführt werden. Dazu konnte ein bestehender Ofen der Firma Linn High Therm (Type HK 440) umkonstruiert werden Für den Umbau musste ein neuer Muffeldeckel mit einer Aufnahme für die Filterkerzen sowie eine neue Ofentür konstruiert werden. Auf den Muffeldeckel wurden vier Aufnahmen mit einer Länge von 1200 mm montiert (maximale Länge der Muffel). Die Auslegung und Umsetzung wurden von Linn High Therm in enger Absprache mit UMSICHT durchgeführt. Pro Kalzinierungsdurchgang können somit zeitgleich acht Filterkerzen mit einer Länge von 600 mm kalziniert werden (Abbildung 12, oberes Bild). In Abbildung 12 ist nochmals zusammengefasst die Filterkerze nach dem jeweiligen Prozessschritt abgebildet.

Abbildung 12: Muffeldeckel mit Aufnahme für Filterkerzen und Besatz, nicht aktivierte Filterkerze (oben links) und aktivierte Filterkerze (oben rechts); Filterkerze vor Aktivierung (hellgrau), nach Imprägnierung (türkis), nach Ageing im Vakuumofen (grünlich) und nach der Kalzinierung (dunkelgrau)

Während des Projekts wurden insgesamt ca. 70 Filterkerzen mit der neuen Imprägnierung aktiviert und anschließend kalziniert. Die Anlagen funktionierten dabei ohne größere Komplikationen. Lediglich bei der Aktivierung mittels Sol-Gel-Verfahren setzte die Gelbildung teilweise verfrüht ein. Dies hatte zur Folge, dass die Anlage inklusive Pumpe vollständige auseinandergebaut und gereinigt werden musste. Was die Ursache für eine verfrühte Gelbildung war konnte nicht abschließend geklärt werden. Es wird vermutet, dass Änderungen der Luftatmosphäre (Temperatur, Luftfeuchte, …) die Gelbildung beeinflussen. Da sich die Aktivierung (März - September) über einen Zeitraum von über einem halben Jahr verteilte, schwankten auch die

Umgebungsbedingungen. Da die frühzeitige Gelbildung auch nur selten eintrat (dreimal bei über siebzig Aktivierungen) konnte die genau Ursache nicht identifiziert werden.

3.1.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Nach den eingehenden Untersuchungen und Skalierung der Verfahren und Anlagen wurde entschieden, dass die Filtercluster für die Verbrennungsversuche mittels Cu-Sol-Gel aktiviert werden. Die zuvor als Vorzugsvariante definierte Cu-ZSM-5 Katalysator hatte zwar etwas höhere Abscheideraten allerdings zeigten die Versuche zur mechanischen Stabilität, dass die Bindung von Träger und Katalysator nicht ausreichend stark war und Druckluftstöße wie sie zur Abreinigung eingesetzt werden zu einem Austrag des katalytisch-aktiven Materials führen. Außerdem ist die Herstellung von Cu-ZSM-5 deutlich aufwändiger. Nicht zuletzt sind die (Material)-Kosten, von Cu-ZSM-5 mehr als doppelt so hoch wie bei der Sol-Gel-Variante (ausführliche Betrachtung in Kapitel 3.4).

Ein weiterer Katalysator, welcher getestet wurde war ein Mangankatalysator der ebenfalls mittels Sol-Gel-Verfahren aufgebracht wurde. Der Katalysator zeigte ebenfalls etwas höhere Abscheideraten, vor allem für NO, als der Cu/Ti-Katalysator. Aufgrund der höheren sicherheitstechnischen Anforderungen viel die Entscheidung allerdings zugunsten der Cu-/Ti-Variante aus.

Die Einbringung des Katalysatormaterials in das Ausgangssubstrat der Filterkerzen (Poraver) war nicht erfolgreich. Es wird vermutet, dass der im Herstellungsprozess verwendete Binder die aktiven Zentren des Katalysators überlagert. Ein alternativer Binder könnte für dieses Herstellungsverfahren neue Optionen aufzeigen.

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass mit dem Sol-Gel-Verfahren eine Aktivierungsmethode entwickelt wurde, welche eine einfache und stabile Aktivierung der Filterkerzen des Projektpartners ermöglicht. Die bevorzugte Variante Cu-ZSM-5 wurde durch eine Cu/Ti-Katalysator getauscht wobei die aktive Komponente erhalten bleibt. Zudem konnte für die Variante Mn/Ti- eine interessante Alternative gefunden werden. Der Upscale von Imprägnierung und Kalzinierung war erfolgreich, so dass Filterkerzen mit einer Länge von 600 mm hergestellt werden konnten.

3.2 Konstruktion Filtereinheit (AP 2, Herding)

Schwerpunkt der in Arbeitspaket 2 durchgeführten Arbeiten war die Konstruktion und die Fertigung des kombinierten Filters. Dies beinhaltet auch die Auswahl der Reduktionsmitteleinbringung inklusive Reduktionsmittel. Nachdem die Filtereinheit gefertigt bei dem Projektpartner Herding gefertigt wurde, war die Installation und die Inbetriebnahme eine weitere Aufgabe von AP 2.

3.2.1 Filtereinheit (AP 2.1- 2.5, Herding)

Um möglichst viele Prozessschritte im realen Fertigungsbetrieb adaptieren zu können, wird die kombinierte Abgasreinigung an das bestehende Produkt Herding ALPHA Filtersystem angelehnt. Hierbei handelt sich um einen filternden Abscheider, welcher aufgrund des geringen Porendurchmessers der keramischen Filterkerzen Staubpartikel separiert. Konstruktive Schwerpunkte sind vor allem die Anordnung und Anzahl der Filterelemente, Reduktionsmitteldosierung, sowie die Auslegung der Abreinigung der Filterelemente mittels Druckluft. Je nach zu erwartender Schadgaskonzentration können unterschiedlich viele Filterkerzen als katalytischer Filter ausgeführt und somit auf unterschiedliche Staub- oder Stickoxidwerte im Abgas reagiert werden. Durch diesen modularen Aufbau der Filtereinheit besteht die Möglichkeit, dass Verfahren auf möglichst viele Biomassen anzuwenden. Die Form und das Design der bestehenden Filterkerzen werden weitestgehend übernommen. Damit ist es auch möglich, Bestandsanlagen mit den neuartigen Filterelementen nachzurüsten, welche folglich die verschärften Grenzwerte einhalten können. Nach der konstruktiven Auslegung des Filters erfolgt die Fertigung ebenfalls bei Herding Filtertechnik. Mit der Installation der Filtereinheit im Technikum von Fraunhofer UMSICHT bzw. der Inbetriebnahme, ist Arbeitspaket 2 abgeschlossen.

Konzeptionierung eines kombinierten Filters - Anlagendesign

Die Anlagenkonzepte, die für die Weiterentwicklung in Frage kamen, waren Aufbaukonzepte mit Rundfilteranlagen (vergleichbar mit HERDING RESIST) sowie rechteckige Konzepte auf Basis einer HERDING FLEX/PROCESS Anlage.

Einzelne Konzepte und Aufbau:

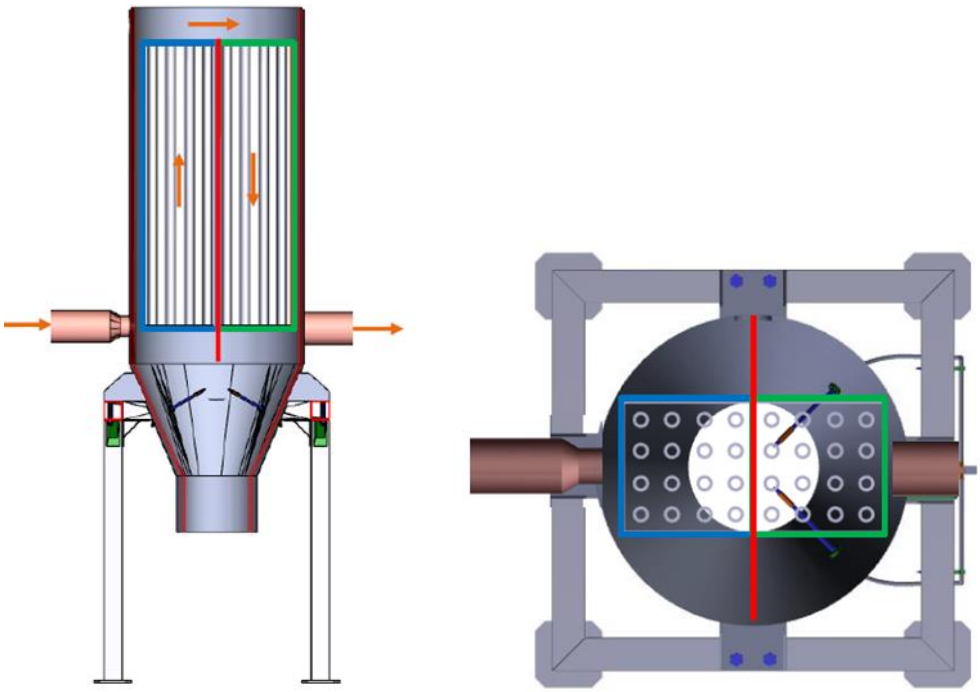


Abbildung 13: Konzept 1: Rundfilter mit nebeneinander liegenden Clusterelementen und Reduktionsmitteleindüsung

Das Konzept 1 beinhaltete zwei Herding ALPHA Cluster, nebeneinanderliegend, in einem Rundfilteraufbau (siehe Abbildung 13). Die Trennung der Zonen erfolgt hier durch eine zusätzliche vertikale Teilung der Kammer. Beim Entstaubungscluster (blau) wird die einzelne Filterkerze regulär von außen nach innen durchströmt, der Filterkuchen kann sich wie gewohnt an der Kerze aufbauen und mit einem gezielten Abreinigungsimpuls regeneriert werden, der Staubaustrag erfolgt über den untenliegenden Trichter. Die katalytischen Kerzen (grün) haben im Gegensatz zu den Entstaubungskerzen eine Durchströmungsrichtung von innen nach außen. Die Reduktionsmitteleindüsung erfolgt von unten in die Kammer. Ein Zugang kann für beide Cluster von oben erfolgen, die Filter können getrennt voneinander entnommen werden.

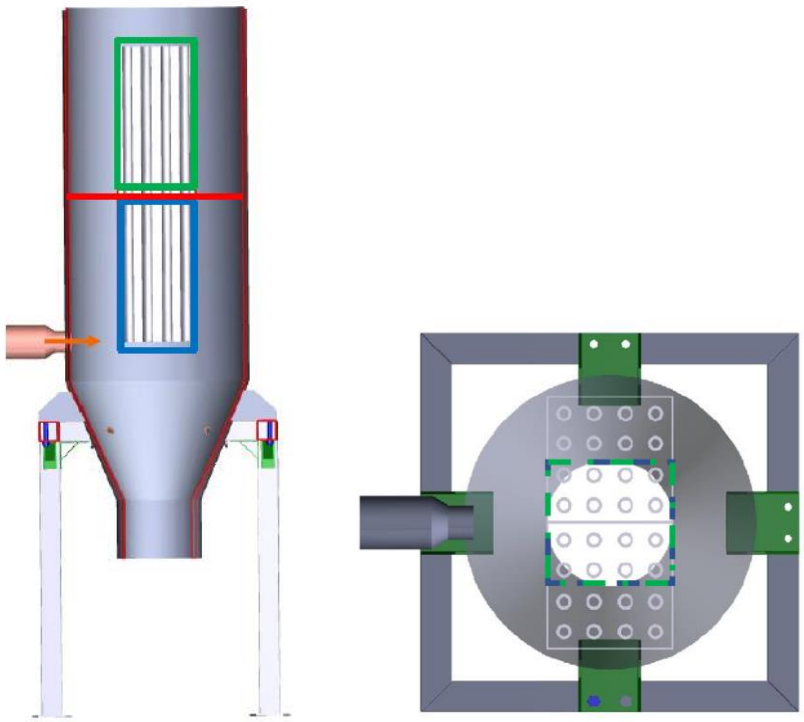


Abbildung 14: Konzept 2: Rundfilter mit übereinanderliegenden Clustern

Das Konzept 2 beinhaltete ebenso zwei Herding ALPHA Cluster in einem Rundfilter, hier aber untereinander angeordnet und Cluster auf 600-750mm eingekürzt (vgl. Abbildung 14). Die Trennung der Zonen erfolgt hier durch eine weitere horizontale Teilung der Kammer. Beim Entstaubungscluster (blau) stellt sich hier eine Durchströmung von außen nach innen ein, der Filterkuchen muss aber durch die obenliegende katalytische Kerze mit einem gezielten Abreinigungsimpuls regeneriert werden, der Staubaustrag geschieht ebenso über den untenliegenden Trichter. Die katalytischen Kerzen werden auch hier von innen nach außen durchströmt. Die Reduktionsmitteleindüsung muss im oberen Teil der Kammer erfolgen. Ein Zugang ist nur von oben möglich, der Cluster zu Entstaubung kann nur nach Demontage der katalytischen Zone erfolgen.

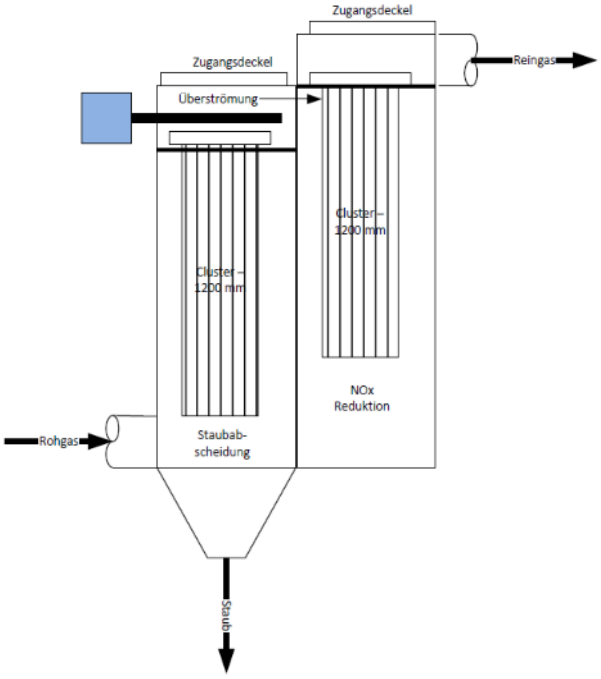


Abbildung 15: Konzept 3: Filteranlage mit nebenstehender katalytischer Zone

Die Konzept 3, wie in Abbildung 15 dargestellt, basiert in Teilen auf der Herding FLEX Baureihe, viereckige Bauweise. Auch hier das System mit nebenstehenden Filterclustern zur Entstaubung und Entstickung. Im Gegensatz zu unseren Rundfilter-Konzepten können hier beide Filtereinheiten jeweils von außen nach innen durchströmt werden. Die Entstaubung kann mit einem gezielten Abreinigungsimpuls auch hier den Filter regenerieren. Die zwei getrennten Zonen sind über einen Überströmkanal miteinander verbunden. Rohgaskammer und Entstickung sind im Prinzip zwei getrennte und trennbare Anlagenteile.

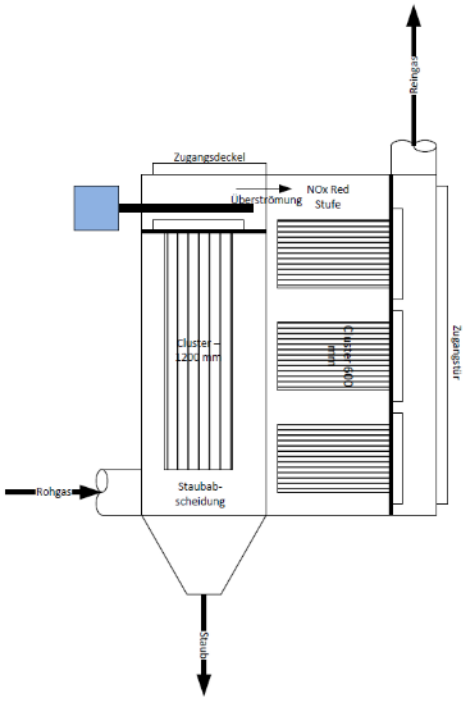


Abbildung 16: Konzept 4 Filteranlage für Entstaubung und Entstickung mit höherer Verweilzeit

Die Konzept 4 basiert auch auf einer viereckigen Bauweise nach der Herding FLEX Baureihe (siehe Abbildung 16). Das System hat zwei Zonen zur Entstaubung und Entstickung, wobei die Entstickung horizontal zur Entstaubung angeordnet ist. Beide Filtereinheiten werden jeweils von außen nach innen durchströmt, die erhöhte Filterfläche in der Entstickung erhöht die Verweilzeiten auf den katalytischen Elementen. Die Entstaubung kann auch hier getrennt von der katalytischen Zone regenerieren werden. Die zwei getrennten Zonen sind ebenso über einen Überströmkanal miteinander verbunden. Zugangskonzept jeweils voneinander getrennt von oben (Entstaubung) oder von der Seite (Entstickung).

Ergebnis des Anlagendesigns

Wegen der zu erwartenden Versuchsparameter von 250m³/h Volumenstrom und maximal auftretender Staubkonzentration von 500mg/m³ wurden die Rundfilterkonzepte nicht angewendet. Die erzielbare Filterfläche bei 1m² Aufstellfläche für Konzept 1 sind 3m², für Konzept 2 etwa nur max. 1,875m², die katalytischen Flächen entsprechend gleich. Das bedeutet für das Konzept 1 eine Filterflächenbelastung bzw. einen b-Wert von1,38 m²/m³ und 2,77m²/m³ für Konzept 2. Zudem haben auf Grund der Anlagenkonfiguration rechteckige Elemente in runden Bauräumen immer verlorene Flächen zur Folge, eine effiziente Nutzung des Bauraums ist nicht gegeben. Weiter ist die einfache Zugänglichkeit zum Wechseln der katalytisch aufbereiteten

Filtereinheiten nicht vorhanden. Somit sind raumeffizientere Konzepte die entsprechend des Aufstellungsortes nötig sind, zu bevorzugen.

Durch die Konzepte 3 und 4 konnte der Bauraum besser genutzt werden und die größere Filterfläche ermöglicht bessere Anströmgeschwindigkeiten, b-Wert bei ca. 0,69m²/m³ am Staubfilter. In der Variante 4 ist die katalytische Fläche um ein Element erhöht worden. Somit erhöht sich die Verweilzeit und die Durchströmungsdauer an den katalytischen Schichten, der b-Wert in der Zone ist auf 0,46m²/m³ gesenkt. Zum einfachen Elementwechsel ist der Zugang von vorne konzipiert.

Für die Versuche wurde somit in finaler Abstimmung das Konzept 4 ausgewählt.

Konstruktion, Fertigung und Aufbau der Filteranlage

Das Filterkonzept wurde in einer Konstruktionszeichnung ungesetzt. Für die Anlagenkonstruktion wurde versucht, Standartteile aus bestehenden Serienanlagen zu übernehmen und nur nötige neu Elemente zu integrieren. So konnte bis auf die Anordnung im Inneren der Anlage die Anlage aufgebaut werden. Die Trennung der Entstaubung und Entstickung erfolgte durch eine eigene abgeschlossene Kammer im Filter.

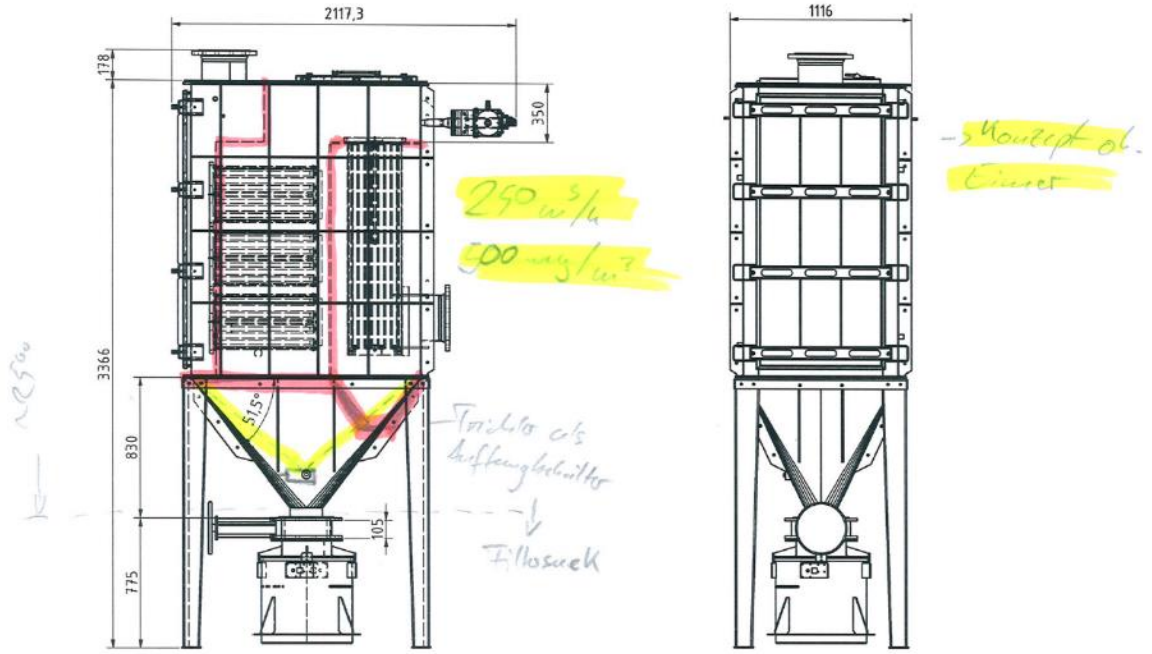


Abbildung 17: Erste Konstruktionsentwurf auf Basis von Konzept 4 mit Änderungsskizzen

Auf Grund des allgemein begrenzten Bauraums im Labor des Forschungspartners erfolgten Anpassungen an der Filteranlage. Da im katalytischen Bereich kein Staub zu erwarten und eine klare Kammertrennung nötig war, wurde der Staubaustrag asymmetrisch (rot) nur unter der Entstaubung angeordnet. Der im Versuchsbetrieb anfallende Staub wird im Trichter gesammelt und die Anlage ohne Austragsorgan ausgeführt.

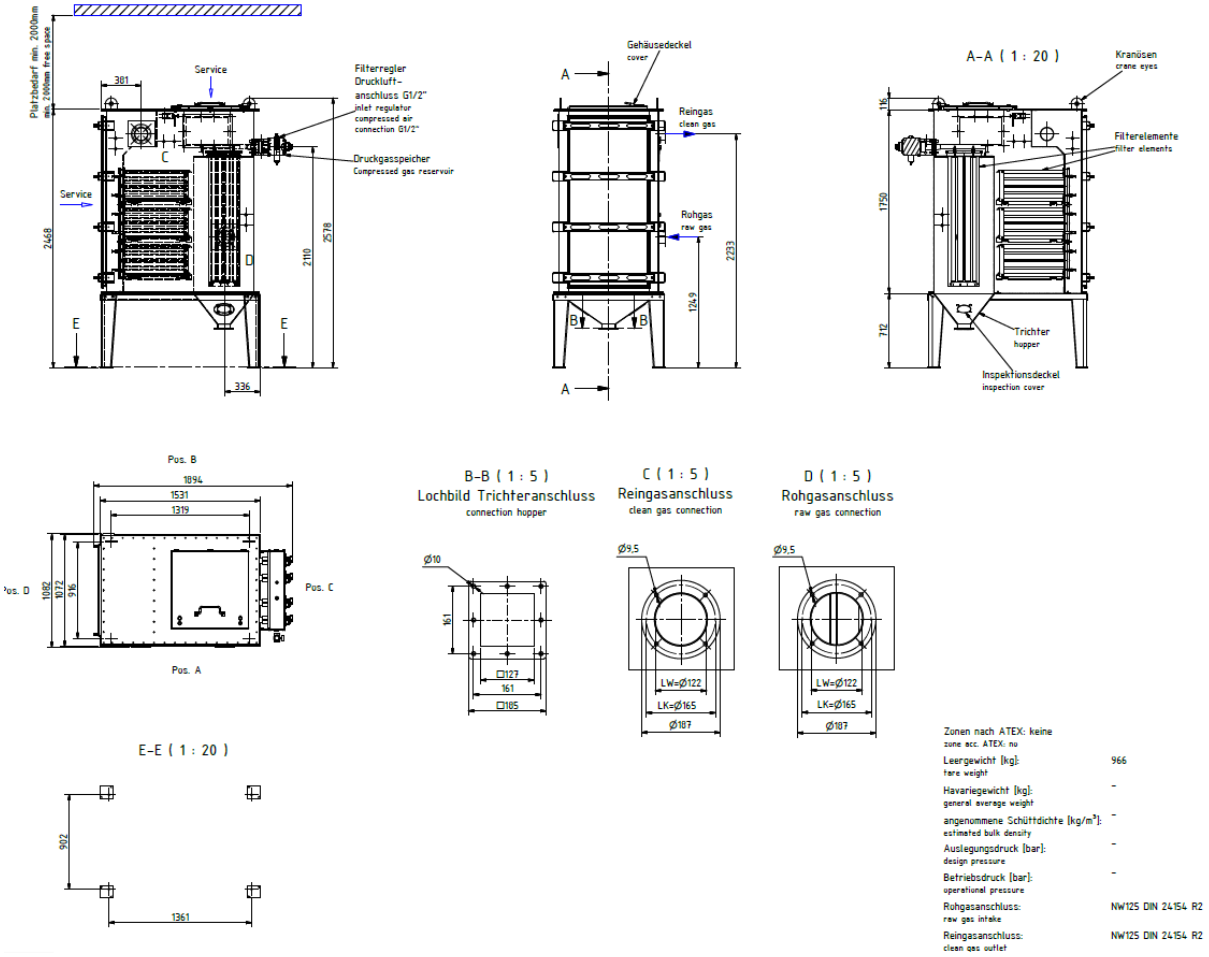


Abbildung 18: Freigegebene Konstruktionszeichnung der Filteranlage zur kombinierten Entstaubung und Entstickung

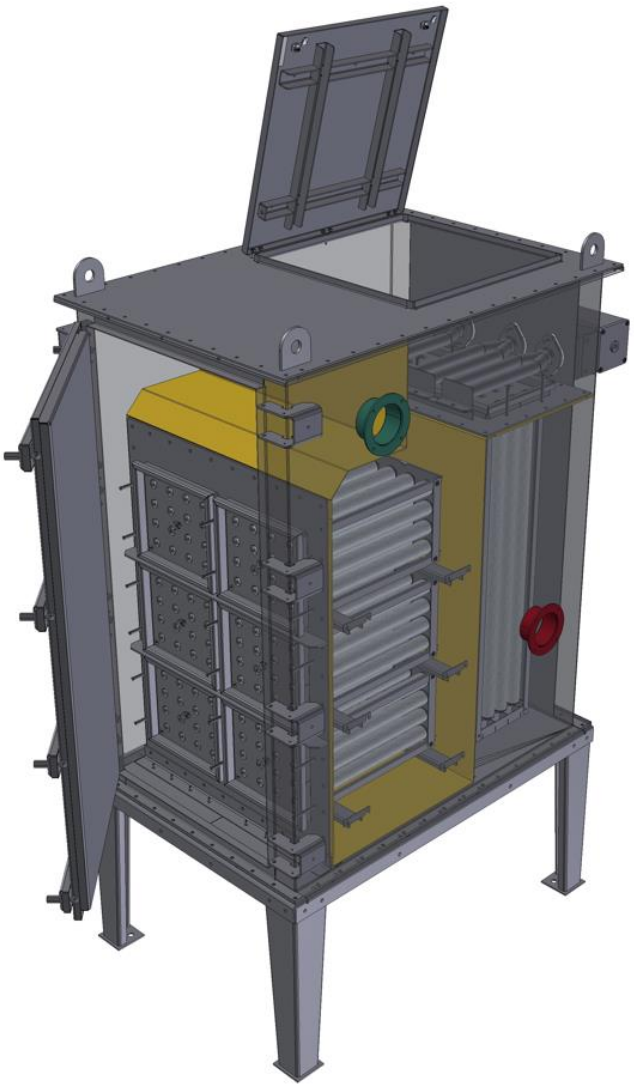


Abbildung 19: Kombinierter Staub- und Kat.-Filter, mit Cluster im vertikal und horizontal Einbau und drei Zonenaufbau (Entstaubung, Katalyse, Reingas) – im 3D Modell

Das 3D Modell zeigt in der Anlage rechts die Entstaubung mit Rohgaseintritt (roter Flansch) und die separate Abreinigungseinheit oberhalb der Cluster auf der Staubseite. Das horizontale Schlitzblech (grau) trennt die Entstaubung zur Entstickung (gelbe Kammer) ab. In der Entstickung sind die Cluster jeweils in gekürzter Variante horizontal mit einem Regalsystem verbaut. Die Entstickung ist wiederum mit einem vertikalen Schlitzblech (grau) zum Reingas abgetrennt mit Abgang (grüner Flansch) zum Ventilator. Zugänge über die Klappe zum Rohgas und später auch zur Reduktionsmitteleindüsung, von der Tür der Zugang zur katalytischen Reinigung.

Abbildung 20: Filteranlage aufgebaut am Fraunhofer UMSICHT Sulzbach-Rosenberg

3.2.2 Reduktionsmitteleinbringung (AP 2.1, 2.3 und 2,4 UMSICHT)

Bei der SCR-Technologie wird seit den 80er Jahren in der Regel Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt, da es selektiver als andere Reduktionsmittel wirkt und somit nicht im Überschuss zugegeben werden muss [15]. Während im stationären Bereich wie zum Beispiel in Kraftwerken Ammoniak in Form von Ammoniakwasser eingesetzt wird [16], wird im mobilen Bereich aus sicherheitstechnischen und gesundheitlichen Gründen AdBlue, eine 32,5 m-%ige Harnstofflösung verwendet.

Auch wenn AdBlue sicherheitstechnisch unbedenklich ist, weist es Nachteile auf. Zum einen ist es mit einem Gefrierpunkt von -11 °C nur bedingt wintertauglich und bei verzögerter Verdampfung können feste Rückstände entstehen. Zum anderen wird aufgrund des hohen Lösungsmittelanteils mehr Raum und Energie benötigt, wobei der Gehalt an aktivem Ammoniak von 0,2 kg NH_3/kg eher gering ist [17]. Daher wird nach alternativen Reduktionsmitteln gesucht, wobei die Folgenden derzeit das größte Potenzial für eine technische Umsetzung darstellen. Durch Verwendung von festem Harnstoff oder Ammoniumcarbamat kann ein höherer Gehalt an aktivem Ammoniak erreicht werden. Des Weiteren kann die Eindosierung schon bei einer Temperatur von 140 °C erfolgen, da keine Ablagerungen gebildet werden. Jedoch ist die Eindosierung aufwendiger als

bei Flüssigkeiten. [18] [19] Außerdem wird an der HC-SCR geforscht, bei welcher Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Bei den durchgeführten Recherchearbeiten wurde festgestellt, dass für den zu entwickelnden Filter noch keine geeigneten Alternativen verfügbar sind. Aus diesem Grund wurde AdBlue als Reduktionmittel für die geplanten Versuche ausgewählt.

AdBlue als Ammoniakquelle

In Europa liegt der jährliche Bedarf an AdBlue bei über zwei Milliarden Liter. [20], wobei der AdBlue-Verbrauch bei etwa 3-5 % des Kraftstoffverbrauchs liegt. [21] Für die NH_3-SCR, wird als Reduktionsmittel Ammoniak benötigt, welches über die Harnstoffzersetzung gewonnen wird. Bis zur Entstehung von Ammoniak durchlaufen die AdBlue-Tropfen mehrere Stationen, welche von der Temperatur abhängig und in Tabelle 7 dargestellt sind.

Tabelle 7: Umwandlung von AdBlue zu Ammoniak

Temperatur	Vorgang	Zustand des Harnstoffs	Enthalpie
100 °C≤T<133 °C	Verdampfung von Wasser	gesättigte Harnstofflösung, kristalline oder feste Harnstoffpartikel	endotherm
	Kristallisation und Ausfall von Harnstoff		exotherm
T ≥133 °C	Sublimation, Schmelzen und Verdampfen von Harnstoff:	geschmolzene Harnstoffpartikel, Isocyansäure, Ammoniak	endotherm
	Thermolyse von Harnstoff		endotherm
T≈200 °C (mit Katalysator)	Hydrolyse von Isocyansäure		exotherm
	Hydrolyse von Harnstoff		endotherm

Bei Temperaturen um die 100 °C beginnt das Wasser aus dem AdBlue-Tropfen zu verdampfen, sodass zunächst eine gesättigte Harnstofflösung neben ausgefallenem Harnstoff gebildet wird. Ab 133 °C beginnt die Sublimation bzw. das Schmelzen und Verdampfen von Harnstoff, wobei diese Prozesse alle endotherm verlaufen. In der Gasphase zerfällt Harnstoff zu Isocyansäure und Ammoniak. Dieser endotherme Vorgang wird als Thermolyse bezeichnet. Bei einer Temperatur von etwa 200 °C hydrolisiert Isocyansäure unter Anwesenheit eines Katalysators zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid. Des Weiteren konnte das Auftreten einer direkten Hydrolyse von Harnstoff nachgewiesen werden, welche jedoch vergleichsweise unerforscht ist. Im Folgenden wird näher auf die Thermolyse und die Hydrolysen eingegangen.

Thermolyse

Bei der Thermolyse wird durch Erhitzen die Spaltung chemischer Verbindungen bewirkt. Die Thermolyse von Harnstoff in Ammoniak und Isocyansäure ist unter (7) dargestellt.

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_2} \rightarrow \underset{\text{Ammoniak + Isocyansäure}}{NH_3 + HNCO} \quad \text{Thermolyse} \qquad (7)$$

Wie in Tabelle 7 dargestellt ist, sind sowohl die Thermolyse als auch die meisten vorhergehenden Schritte endotherme Prozesse. Daher ist die Umsetzung von Harnstoff in Isocyansäure und Ammoniak umso vollständiger je höher die Temperatur ist. Bei einer Temperatur oberhalb von 400 °C kann von einer vollständigen Thermolyse ausgegangen werden. [22] Nachdem bei vielen Anwendungen keine derart hohen Temperaturen über das Abgas erzielt werden können, ist oftmals eine zusätzliche Beheizung notwendig. Zudem kann über folgende Maßnahmen eine geringere Temperatur kompensiert werden.

- Höhere Verweilzeit
- Einsatz eines Mischers
- Wahl des Dosiermoduls
- Einsatz eines Katalysators

Durch höhere Verweilzeiten steht den AdBlue-Tropfen mehr Zeit zur Verfügung die Energie für die endothermen Prozesse aufzunehmen. [23] Höhere Verweilzeiten können zum Beispiel durch Teillastbetrieb, ein größeres Reaktionsvolumen oder Einbauten erreicht werden. Bei einer höheren Verweilzeit als 0,1 s und einer Temperatur von 350 °C konnte eine vollständige Thermolyse beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen waren weitaus geringere Verweilzeiten für eine vollständige Umsetzung nötig. [22] Ein Mischer trägt auf mehrere Weisen zur Verbesserung der Thermolyse bei. Zum einen erzeugt er kleinere Tropfen, die schneller erhitzt werden können. Bei der Verwendung eines Mischers besaßen die Partikel vor allem eine Größe zwischen 50 und 80 µm, während ohne Mischer am häufigsten Partikel mit einer Größe von etwa 150 µm auftraten. [23]. Zum anderen erzeugt ein Mischer eine gleichmäßigere Harnstoff- und Temperaturverteilung, sodass Harnstoff auch in Bereiche höherer Temperatur bzw. die Energie in Bereiche höherer Harnstoffkonzentrationen gelangt [24]. Zudem verbessert ein Mischer die Thermolyse, indem er als Reaktionsort dient, wie in Abschnitt 2.4.2 dargestellt ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines Katalysators. Mit Zeolithen wie beispielsweise H-ZSM5, Cu-ZSM-5, H-Beta, Fe-Beta, Na-Beta, H-Y und Cu-Y sowie Oxiden wie Anatase TiO_2 Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, Al_2O_3, V_2O_5-WO_3/wo_3 konnte die Umsetzung von Harnstoff und die Bildung der Thermolyse-Produkte erhöht werden. Außerdem konnte eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur von Harnstoff und Nebenprodukten wie zum Beispiel Cyanursäure beobachtet werden [25-28]. In einer TGA-Untersuchung wurde Ammoniak bei etwa 200 °C gebildet, während es mit einer Fe Beta/Harnstoff-Mischung bereits bei 160 °C entstand. In einer weiteren Untersuchung nahm die

Aktivität des Katalysators auf die Thermolyse nachfolgender Reihenfolge ab: Anatase TiO_2 >H-ZSM-5>Al_2O_3> Zr-O_2>SiO_2. Zudem ist zu erwähnen, dass unter Thermolyse-Bedingungen mit TiO_2 die höchste Harnstoff-Umsetzung bereits bei 180-220 °C und die höchste NH_3 Bildung bereits bei etwa 220 °C beobachtet werden konnte. Die anderen Katalysatoren erzielten dies erst oberhalb von 260 °C [25] [29].

<u>HNCO-Hydrolyse</u>

Die bei der Thermolyse entstandene Isocyansäure hydrolisiert unter der Bildung des Zwischenprodukts Carbamidsäure zu einem weiteren Molekül Ammoniak und Kohlenstoffdioxid. Die Nettoreaktion der HNCO-Hydrolyse ist in Reaktionsgleichung (8) dargestellt.

$$\underset{\text{Isocyansäure + Wasser}}{HNCO + H_2O} \rightarrow \underset{\text{Ammoniak + Kohlenstoffdioxid}}{NH_3 + CO_2} \qquad \text{Hydrolyse von Isocyansäure} \qquad (8)$$

Die HNCO-Hydrolyse ist die Folgereaktion der Thermolyse. Die Ammoniakausbeute der Hydrolyse ist somit von der Isocyansäure-Ausbeute der Thermolyse abhängig. Die HNCO-Hydrolyse ist mittlerweile gut erforscht und eine relativ hohe Stabilität von Isocyansäure in der feuchten Gasphase nachgewiesen. Daher werden unter 400 °C nur sehr geringe Menge an Isocyansäure hydrolysiert. [22] Mit verschiedenen Katalysatoren reagiert HNCO jedoch sehr schnell mit Wasser zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid. Zum einen zeigen Zeolithe bei der HNCO-Hydrolyse eine hohe katalytische Aktivität, indem mehr NH_3 und CO_2 bei Temperaturen von 120-220 °C gebildet wurde. Die Aktivität nimmt mit der Säurestärke der Zeolithe zu, sodass laut zwei Untersuchungen die Aktivität der Zeolithe folgendermaßen abnimmt: H-Y>H-Beta>H-ZSM5 [28] und Y>H-Y>Fe-Beta>Na-Beta [27].

Die getesteten Oxide nehmen nach folgender Reihenfolge in ihrer Aktivität ab: ZrO_2> Anatase TiO_2>Al_2O_3> SiO_2. TiO_2 zeigt bereits bei 190 °C eine fast vollständige HNCO-Umsetzung, welche mit Al_2O_3 erst ab 250 °C erreichte. Zum Vergleich wurde neben den Oxiden der Zeolith H-ZSM-5 getestet, welcher bei 250 °C erst die Hälfte des gesamten HNCO umgesetzt hat und somit eine deutlich geringere Aktivität als TiO_2 zeigt. ZrO_2 weist bereits bei 120 °C eine vollständige HNCO-Umsetzung auf, sodass ein anderer Reaktionsmechanismus vermutet wird. [29] Mit Cu-ZSM-5 konnte bei einer Raumgeschwindigkeit von 9,9·〖10〗^4 1/h und bei 150 °C eine 95-prozentige Umsetzung von HNCO erzielt werden. [22] y- Al_2O_3 zeigt die 95-prozentige Umsetzung erst bei 200 °C aber bei einer höheren Raumgeschwindigkeit von 6·〖10〗^5 1/h. Der kombinierte Katalysator CuO/ Al_2O_3 ist weniger aktiv und zeigt die 95-prozentige HNCO-Umsetzung erst bei 400 °C. Die Effektivitätssteigerung durch den Einsatz eines Katalysators konnte zudem sehr deutlich am NH_3/HNCO-Verhältnis gezeigt werden. Ohne Katalysator stieg es bei steigender Temperatur von 1,2 auf 1,7. Mit einem y- Al_2O_3-Katalysator betrug es 100. [30] Auch die Katalysatormischungen V_2O_5/TiO_2, und V_2O_5-WO_3/TiO_2 zeigen zwischen 150 und 200 °C und relativ hohen Raumgeschwindigkeiten von 〖10〗^6 1/h eine fast vollständige HNCO Umsetzung.

Die höchste Aktivität weist jedoch der pure TiO_2-Katalysator auf. [31] Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich TiO_2 besser als y-Alumina und Fe-Beta für die HNCO Hydrolyse eignet, da es bei geringeren Temperaturen den höchsten HNCO-Umsatz und den höchsten NH_3 und CO_2-Anteil zeigt [16].

Harnstoff-Hydrolyse

Neben der Harnstoff-Thermolyse und der anschließenden Isocyansäure-Hydrolyse kann auch über die direkte katalytische Hydrolyse von Harnstoff Ammoniak entstehen. Die Nettoreaktion der Harnstoff Hydrolyse ist im Folgenden dargestellt.

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2\ NH_3 + CO_2 \qquad \text{Hydrolyse von Harnstoff} \qquad (9)$$

Harnstoff + Wasser 2 Ammoniak + Kohlenstoffdioxid

In Abbildung 21 sind die verschiedenen Reaktionsmechanismen von Harnstoff zur Bildung von Ammoniak zu sehen.

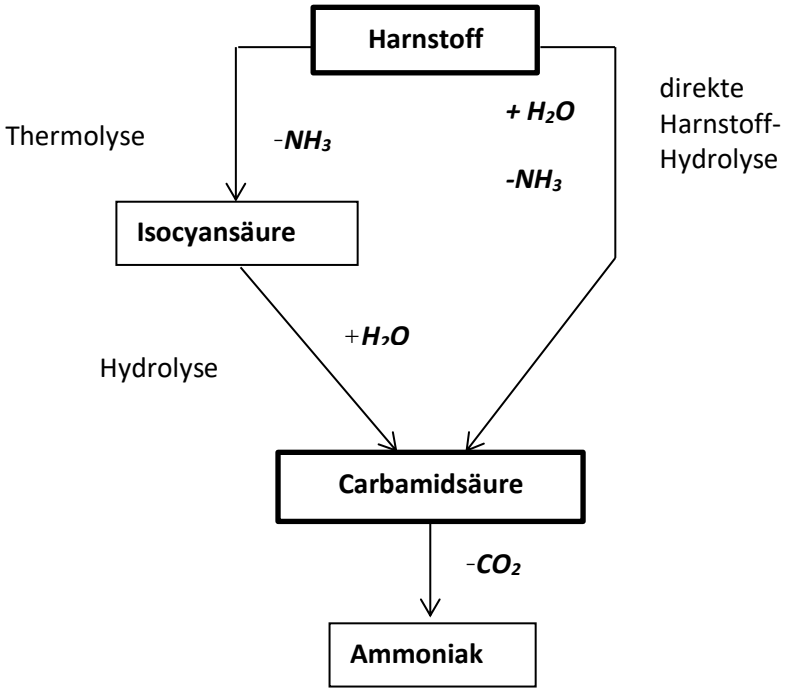


Abbildung 21: Mechanismen zur Bildung von Ammoniak

Die direkte Harnstoff-Hydrolyse steht in Konkurrenz mit der Thermolyse von Harnstoff. Die beiden Reaktionen treten in der Gasphase mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf. An einer TiO_2-Oberfläche ist die Bildung von Isocyansäure leicht exotherm, während die Bildung von Carbamidsäure stark endotherm ist. Dafür weist die Reaktion zur Bildung von Carbamidsäure eine

geringere Aktivierungsenergie auf. Der Zerfall des Zwischenprodukts Carbamidsäure in Ammoniak und Kohlenstoffdioxid ist sowohl in der Gasphase als auch an einer TiO_2-Oberfläche exotherm [32].

Auch wenn die direkte Harnstoff-Hydrolyse in manchen Publikationen erwähnt wird, wird im Zusammenhang mit der NH_3-SCR und der Umwandlung des Reduktionsmittels bislang nur auf die Harnstoff-Thermolyse und die Isocyansäure-Hydrolyse näher eingegangen.

Wie zuvor dargestellt, haben unter anderem die Raumgeschwindigkeit, der Katalysator, Tröpfchengröße und die Temperatur einen großen Einfluss auf die Thermolyse und Hydrolyse von Harnstoff und somit auf die Ausbeute von Ammoniak. Bei ungeeigneter Reaktionsführung treten zahlreiche unerwünschte Nebenreaktionen auf, welche in der Regel reversibel sind.

Da die Reduktionsmitteleinbringung Bestandteil der Filtereinheit ist sind die Temperaturen, welche für eine Umwandlung von AdBlue in Ammoniak zur Verfügung stehen begrenzt. Eine vollständige Umwandlung des Reduktionsmittels ausschließlich aufgrund der Temperatur ist somit ausgeschlossen. Ziel des hier verfolgten Ansatzes war es deshalb zum einen möglichst fein und gut verteilte Zerstäubung des Reduktionsmittels zu ermöglichen und zeitgliche die Reaktionstemperatur mittels Katalysator zu senken. Bei den zuvor geschilderten Reaktionsschritten zeigte vor allem Titanoxidkatalysator (Anatase) sehr gute Ergebnisse bei der Umwandlung von AdBlue in Ammoniak. Da genau dieser Katalysator ebenfalls Bestandteil des verwendeten SCR-Katalysators ist sollte dieser nicht nur die Stickoxide reduzieren, sondern auch gleichzeitig die Umwandlung von AdBlue unterstützen. Die Eignung des verwendeten Katalysators zur Umwandlung des Reduktionsmittels war deshalb ein wichtiger Bestandteil des Versuchsprogramms. Zunächst erfolgt allerdings die Auswahl geeigneter Reduktionsmitteleinbringungen.

<u>Auswahl der Reduktionsmitteleinbringung</u>

Bei der Auswahl geeigneter Reduktionsmitteleinbringungen war es zunächst notwendig den benötigten Volumenstrom, welcher für die spätere Reduktion im Filter benötigt wird, abzuschätzen. Für die Berechnung wurde eine stöchiometrisches NH_3:NO_x-Stoffmengenverhältnis zugrunde gelegt. Des Weiteren wurden Emissionswerte aus ehemaligen Verbrennungsversuchen, welche mit biogenen Reststoffen wie Stroh, Gär- und Waldholzreste und Kurzumtriebsplantagen (KUP) durchgeführt wurden, für die Berechnung verwendet. Der durchschnittliche Abgasvolumenstrom $(\dot{V}_{Abgas})$, mit welcher die Verbrennungsversuche durchgeführt werden, beträgt ungefähr 160 m^3_N /h und die zu erwartende NOx Massenkonzentration (β_{NO_x}) maximal 500 mg/m^3_N. Nachdem der Anteil an NO_2 im Abgas vernachlässigbar klein war, entspricht bei der Berechnung die NO_x-Massenkonzentration der NO-Massenkonzentration. Zudem wurde angenommen, dass NO_x nur über die „Standard-SCR" umgesetzt wird und bei der Zersetzung von Harnstoff keine Nebenprodukte gebildet werden. Daher entsteht gemäß der

Reaktionsgleichungen (7) und (8) aus jedem Harnstoff-Molekül zwei Ammoniak-Moleküle. Der Stickoxid-Molenstrom $(\dot{n}_{NO_x})$ wurde über Gleichung (10) berechnet.

$$\dot{n}_{NO_x} = \frac{\dot{V}_{Abgas} \cdot \beta_{NO}}{M_{NO}} \tag{10}$$

Der erforderliche AdBlue-Volumenstrom wurde mit der Molaren Masse (M), dem Massenanteil an Harnstoff $(\omega_{Harnstoff})$ und der Dichte von AdBlue (ρ_{AdBlue}) bei Raumtemperatur über Gleichung (11) berechnet.

$$\dot{V}_{AdBlue} = \frac{\frac{\dot{n}_{NO}}{2} \cdot M_{Harnstoff}}{\omega_{Harnstoff} \cdot \rho_{AdBlue}} \tag{11}$$

Unter den gegebenen Annahmen ist somit ein AdBlue-Volumenstrom von 230 ml/h nötig. Anhand der berechneten Werte erfolgte eine umfangreiche Recherche zu Marktverfügbaren Dosiersystemen. Grundsätzlich konnte festgestellt werden, dass für den benötigten Volumenstrom und das Medium AdBlue relativ wenig Dosiertechnik verfügbar ist. Die meisten Einbringsysteme sind für größere Bereiche vorgesehen. Allerdings konnten dennoch unterschiedliche System identifiziert werden, welche grundsätzlich für den geplanten Einsatz in Frage kommen. Dies sind Einstoff-Druckdüsen, Zweistoffdüsen und Ultraschallvernebler. Aus jeder Kategorie wurden mindestens zwei unterschiedliche Systeme von verschiedenen Herstellen beschafft um eine möglichst große Bandbreite der verfügbaren Technik abzudecken. Abbildung 22 gibt einen Überblick über alle beschafften Prüflinge.

Hersteller		Anmerkungen
Einstoff-Druckdüsen		
Lechler GmbH	220.004	0,10 mm Bohrungsdurchmesser
Lee Hydraulische Miniaturkomponenten GmbH	RILF8053150S	0,20 mm Bohrungsdurchmesser; 15.000 Lohm-Rate
Lee Hydraulische Miniaturkomponenten GmbH	RILF8053300S	0,15 mm Bohrungsdurchmesser; 30.000 Lohm-Rate
Lee Hydraulische Miniaturkomponenten GmbH	RILF8053400S	0,13 mm Bohrungsdurchmesser; 40.000 Lohm-Rate
Lee Hydraulische Miniaturkomponenten GmbH	RILF8053450S	0,13 mm Bohrungsdurchmesser; 45.000 Lohm-Rate
Zweistoffdüsen		
Lechler GmbH	136.316	0,40 mm Bohrungsdurchmesser
MC GmbH	Z-ND 1	0,70 mm Bohrungsdurchmesser
Ultraschallvernebler		
Seeed Technology Co., Ltd.		Seeeduino v 4.2
Seeed Technology Co., Ltd.		Grove – Water Atomization
Pontec PfG GmbH		PondoFog

Abbildung 22: Überblick aller beschafften Prüflinge

Als Einstoffdüsen bezeichnet man Öffnungen durch die Flüssigkeit aus einer Rohrleitung strömt. Der einfachste Fall dieser Kategorie ist die Lochdüse. Das Ausströmen erfolgt über den Druckunterschied zwischen dem Flüssigkeitsdruck im Inneren der Rohrleitung und dem Umgebungsdruck außerhalb der Düse. Die dabei entstehenden Sprühkegel können sich je nach Mündungsart der Düse in ihrer Ausprägung unterscheiden. Hauptsächlich gilt die Unterscheidung in Vollkegel-, Hohlkegel- und Flachstrahlen.

Zweistoff-Düsen funktionieren ähnlich wie die Einstoff-Druckdüsen. Der Druck des Fluids nimmt hier nur eine untergeordnete Rolle ein, da die Zerstäubung nicht durch dessen Energie erfolgt. Der Trägerstoff, meist ein schnell strömendes Gas, liefert die nötige Energie für den Zerstäubungsvorgang. Hierfür wird meist Druckluft verwendet, weshalb auch die Bezeichnung pneumatische Zerstäuber existiert. Die Zweistoff-Düsen werden in verschiedene Kategorien unterteilt. Zum einen unterscheidet man zwischen Prinzipien der Flüssigkeitszuführung (vgl. Abbildung 23). Druckluft wird meist aus einem Druckluftnetz abgegriffen, wobei sie immer mit einem bestimmten Druck an der Düse anliegt. Die Flüssigkeitszuführung dagegen kann auf unterschiedliche Art und Weise realisiert werden. Beim Ansaugprinzip befindet sich die Düse über dem Flüssigkeitsbehälter. Es wird ein definierter Unterdruck benötigt, um die Flüssigkeit zur Düse anzusaugen. Dieser entsteht durch die schnell strömende Luft und kann mit ihrer Hilfe geregelt werden. Abhängig von der Düsengeometrie und der Strömungsgeschwindigkeit der Luft existiert ein Maximum für die Ansaughöhe. Überschreitet man diesen Maximalwert, so kann die Flüssigkeit nicht mehr bis zur Düse gesaugt werden. Der adverse Aufbau ist das Zulaufprinzip, bei dem sich der Flüssigkeitsbehälter oberhalb der Düse befindet. Die Flüssigkeit läuft hierbei selbst zur Düse. Abhängig von der Höhe ist die Flüssigkeit bereits mit einem Druck beaufschlagt. Durch einen sich ändernden Flüssigkeitsfüllstand variiert auch der Flüssigkeitsdruck. Eine weitere Möglichkeit ist es, die Flüssigkeit mit Hilfe einer Pumpe mit einem konstanten Druck zur Düse zu führen. Hier wird allerdings im Vergleich zu den beiden anderen Prinzipien zusätzlich Energie benötigt, um die Flüssigkeit mit Druck zu beaufschlagen. Bei einer Pumpe ist diese Energie in Form von Strom zuzuführen. Das vierte Prinzip in Abbildung 23 zeigt lediglich die Möglichkeit den Durchfluss bei dem Flüssigkeitsdruckprinzip an der Düse zu steuern. Beispielhaft ist hier die pneumatische

Variante mit Pneumatikventil aufgeführt. Des Weiteren existieren die manuelle Variante oder die elektrische Variante (Magnetventil).

Der Ultraschallvernebler ist ebenfalls ein Zerstäuber. Aufgrund seiner Energiezufuhr zählt der Ultraschallvernebler zu den mechanischen Zerstäubern. Bei einem Ultraschallvernebler wird eine Piezokeramik bestromt und dadurch in Schwingungen versetzt. Die Frequenz dieser mechanischen Schwingung ist sehr hoch. Wozniak grenzt den Bereich auf ungefähr 30 bis 100 kHz ein. Dieser Frequenzbereich ist im Normalfall weder für Menschen noch für Tiere hörbar. Somit ist der Ultraschallvernebler im Betrieb leicht bis gar nicht zu hören. Um den Ausführungen von Wozniak weiter zu folgen, regt das Piezokeramikelement einen Zerstäuberboden an, welcher die Schwingung wiederum an eine Flüssigkeit weitergibt. An der Flüssigkeitsoberfläche können aufgrund sogenannter Kapillarwellen Tropfen ausgebildet werden. Im Allgemeinen führt unter Beibehaltung der Rahmenbedingungen eine Erhöhung der Frequenz zu feineren Tropfen. Bei guten Verneblern, die mit hoher Frequenz angeregt werden, empfindet man das Resultat als Nebel oder Dampf. Dabei handelt es sich lediglich um sehr feine Flüssigkeitstropfen. Bekannt sind Ultraschallvernebler hauptsächlich aus der Medizintechnik. Dort findet man sie in Inhaliergeräten. Des Weiteren werden derartige Vernebler in Raumluftbefeuchtern, Terrarien, Aquarien sowie in

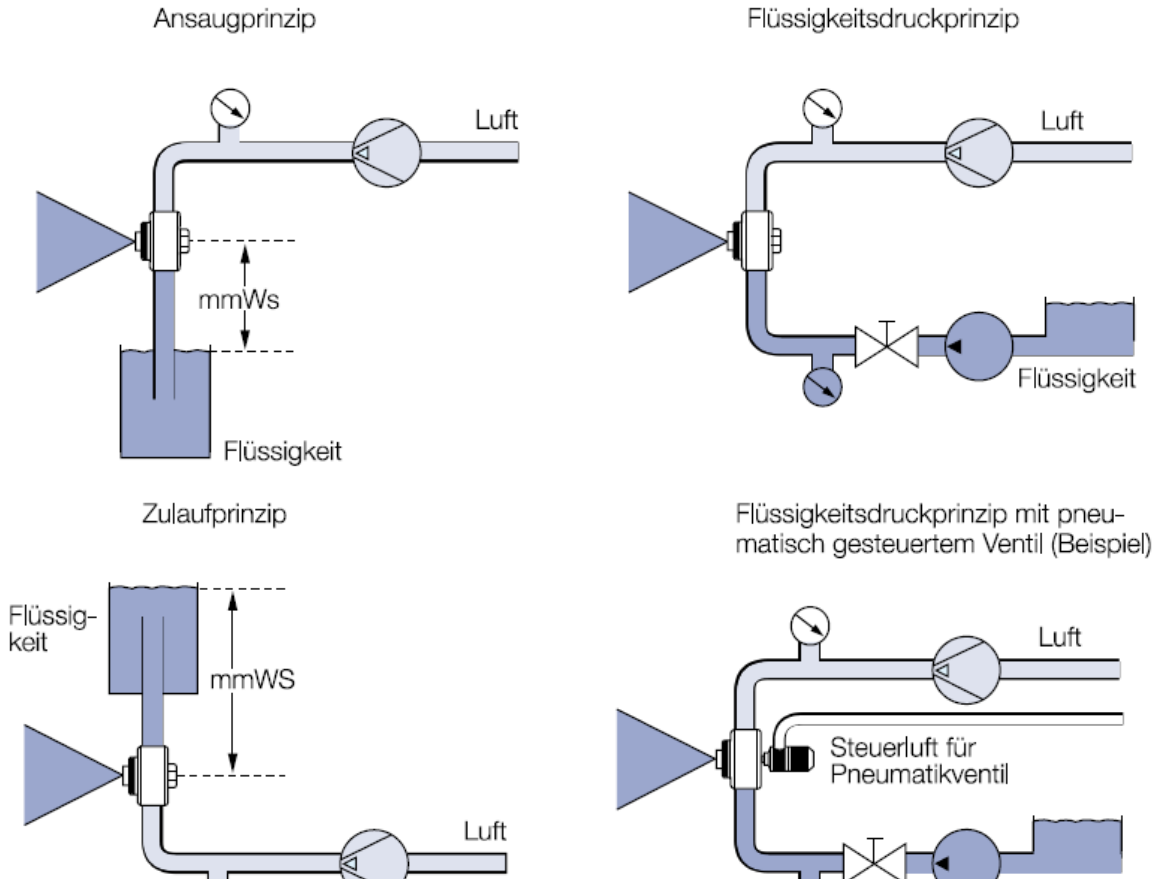


Abbildung 23: Varianten der Flüssigkeitszuführung einer Zweistoff-Düse [35]

Gartenteichen eingesetzt. „Wegen ihrer geringen Durchsatzmengen war der Einsatz von Ultraschall-Verneblern zunächst sehr beschränkt." Für dieses Projekt ist eine geringe Flüssigkeitsmenge erwünscht und somit kommt das Prinzip der Ultraschall-Zerstäubung als mögliches Einbausystem in Frage. Der maximal umsetzbare Volumenstrom ist abhängig vom Medium (Oberflächenspannung und Dichte) und von der Anregungsfrequenz.

3.2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Während AP 2 wurde die Filtereinheit konstruiert, gefertigt und im Technikum von Fraunhofer UMSICHT aufgebaut und in Betrieb genommen. Zusätzlich wurde nach Abwägung möglicher Vor- und Nachteile das Reduktionsmittel AdBlue als bevorzugtes Medium ausgewählt. Hier ist vor allem die sicherheitstechnische Bewertung für eine spätere Anwendung für AdBlue als Reduktionsmittel ausschlaggebend. Außerdem wurden während AP 2 verschiedene Reduktionsmitteleinbringsysteme beschafft.

3.3 Versuchsdurchführung (AP3, alle)

Schwerpunkt der in Arbeitspaket 3 war die Durchführung der Versuche zur Reduktionmitteleinbringung (Kalt- und Heißtests) sowie die Tests zur Bestimmung der Abscheideleistung der Filterelemente. Die Tests zur Ermittlung der Förderleistung und Sprühbilder der Reduktionsmitteleinbringung wurden bei Herding durchgeführt. Die Heißtests und Verbrennungsversuche bei UMSICHT.

3.3.1 Reduktionsmitteleinbringung

Zunächst wurden die ausgewählten Reduktionsmitteleinbringungen in einem Teststand bei Herding untersucht. Neben dem Sprühbild sollte vor allem die erzielbaren Fördermengen der einzelnen Systeme getestet werden. Nachfolgend wird zunächst der Versuchsaufbau bei Herding beschrieben.

Kaltversuche bei Herding

Ein Rahmen aus Aluminiumprofilen bildet das Grundgerüst. In diesem befindet sich eine eingelegte Wasserwanne mit Auslauf, sodass die Flüssigkeit aufgefangen und der Durchfluss gemessen werden kann. Den Kasten, der von oben auf die Wanne gestellt wird, bilden zwei Blechteile. Diese Blechteile sind durch zwei Plexiglasplatten an der Seite verbunden. Die Aussparungen sind ebenfalls mit Plexiglasscheiben bedeckt, sodass an diesen Stellen Fenster entstehen. Als Griffe werden Normteile eingesetzt. Der Deckel, eine weitere Plexiglasplatte, wird oben auf den Kasten aufgelegt. Er ist durch die zwei Seitenwände geführt und durch eine Schraube fixiert. Um den Maßstab zur Prototypenanlage herzustellen und dadurch die Einschätzung zu erleichtern, wurde der Kasten halb so groß wie der zur Verfügung stehende Raum zur Einspritzung in der Prototypenanlage ausgelegt. Am rechten Blechteil befindet sich an der

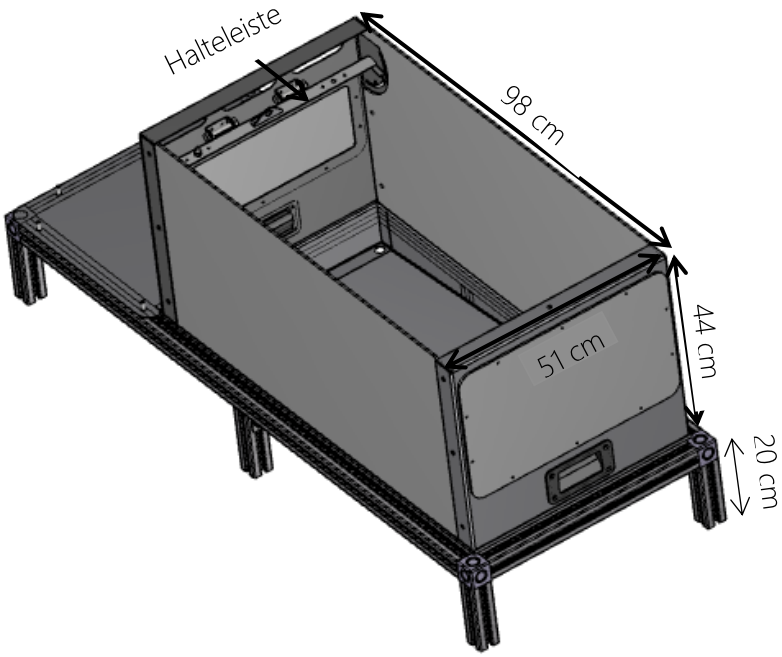


Abbildung 24: Prüfstand zur Untersuchung der Reduktionsmitteleinbringungen

Innenseite ein Kippmechanismus. Mit dessen Hilfe kann die Halteleiste im Winkel eingestellt werden. Die verschiedenen Düsenexemplare sind so präpariert, dass sie auf der Halteleiste befestigt werden können. Als Hilfsmittel zur Befestigung dienen ein L-Winkel mit einer Bohrung und Rohrschellen (vgl. Abbildung 3.4). Die Medienzuführung erfolgt über kleine Schläuche. In Abbildung 3.3 ist dieser Aufbau dargestellt. Die blaue Schlauchleitung entspricht der Druckluftleitung und die grüne Schlauchleitung entspricht der Flüssigkeitsleitung. Die Druckluft kann über einen Druckluftanschluss direkt am Prüfstand angeschlossen werden. Für die Flüssigkeitszuführung unter Druck befindet sich eine Schlauchtülle am Prüfstand. Für beide Leitungen (Luft und Flüssigkeit) wurden Druckminderer und Absperrventile montiert, sodass der Druck geregelt und die Zuführung gestoppt werden kann. Da Zweistoff-Düsen die Flüssigkeit selbst ansaugen können, wurde zusätzlich eine Leitung in einen Behälter vorbereitet.

Sprühbilder der getesteten Reduktionsmitteleinbringungen

Zunächst wurden die Einstoffdüse der Firma Lechler Typ 220.004 in den Prüfstand eingebaut und hinsichtlich des Sprühbilds untersucht.

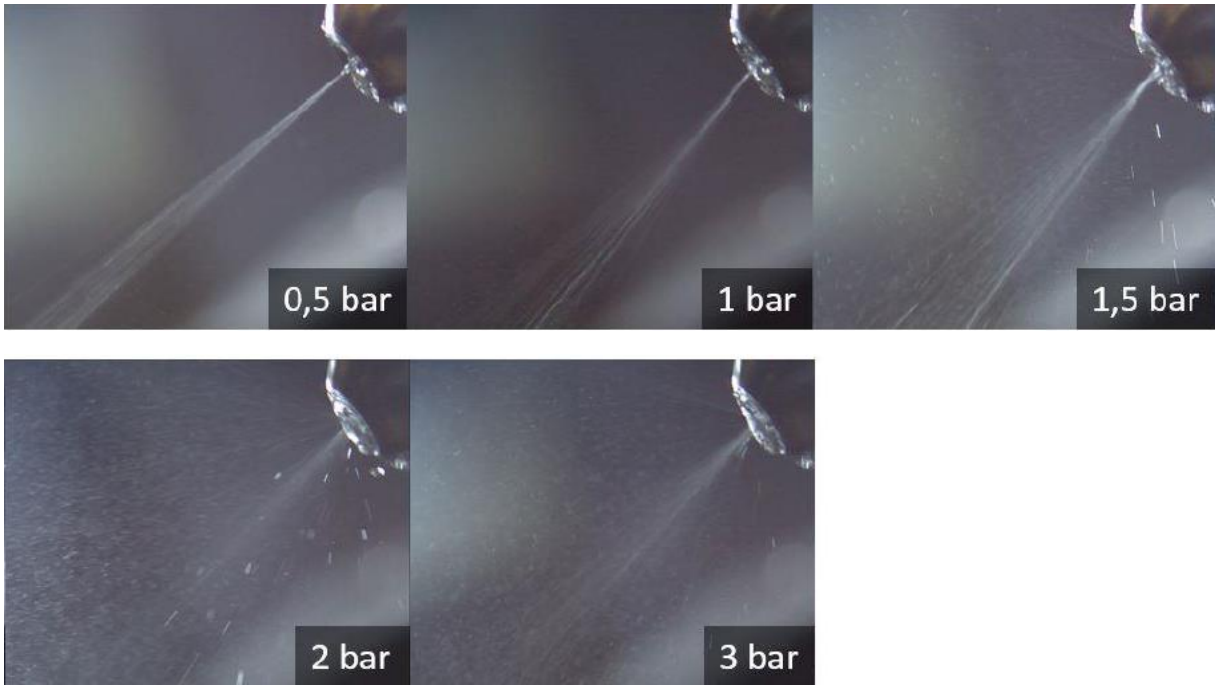


Abbildung 25: Einstoffdüse Lechler 220.004 bei unterschiedlichen Drücken

Wie in der Abbildung XY gut zu erkennen ist, bildet sich der Strahl einer Einstoff-Druckdüse mit relativ geringem Winkel aus. Der Sprühwinkel ist hauptsächlich von der Dichte des strömenden Mediums und der Dichte des umgebenden Mediums abhängig. Aufgrund dessen hat auch eine Druckerhöhung keinen großen Einfluss auf den Sprühwinkel. In den schmalen Düsenöffnungen

wird die Flüssigkeit stark beschleunigt, wodurch sich hohe Strömungsgeschwindigkeiten nach dem Düsenaustritt ergeben. Die Verweildauer im Abgasstrom ist dementsprechend gering. Zudem könnte die hohe Strömungsgeschwindigkeit das Strömungsverhalten im Inneren des Filtergeräts beeinflussen. Des Weiteren ergeben sich bei Einstoff-Druckdüsen verhältnismäßig große Tropfen, was wiederum die chemischen Reaktionen verlangsamt. Der geringe Sprühwinkel, die hohe Strömungsgeschwindigkeit und die großen Tropfen sprechen gegen den Einsatz von Einstoff-Druckdüsen. Aus diesem Grund wurden auch auf weitere Untersuchungen, wie z. B. Durchflussmessungen, verzichtet.

Im Gegensatz zu den Einstoff-Düsen bildeten die Zweistoff-Düsen und der Ultraschallvernebler sehr feine Tröpfchen aus (Abbildung 26), was wiederrum für einen Einsatz im Filter vorteilhaft ist. Bei den Zweistoff-Düsen zeigen die Bilder der MC Z-ND 1 einen breiteren Sprühwinkel als die Lechler 136.316. Dies ist vorteilhaft, da ein breiterer Bereich im Filter und somit eine bessere Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas realisierbar ist. Neben den Zweistoff-Düsen wurde auch noch der Urtraschallvernebler der Firma Seeeduino getestet. Der grundsätzliche Nachteil von Utraschallvernebler ist die fehlende Regelbarkeit. Mit diesem System kann lediglich ein kontinuierlicher Volumenstrom eingebracht werden. Auf schwankende Volumenströme bzw. Abgaskonzentrationen könnte somit nur begrenzt regiert werden. Bei dem untersuchten Model waren dies durchschnittlich 13 ml/h. Für den errechneten Volumenstrom von 230 ml/h bräuchte man demnach 18 Ultraschallvernebler des getesteten Modells. Für eine spätere Anwendung wäre es auch denkbar, dass mehrere Vernebler in den Filter eingebaut werden, welche je nach Bedarf aktiviert werden können. Dies könnte den Nachteil der schlechten Regelbarkeit wieder etwas ausgleichen. Aufgrund der feinen Tropfenverteilung wurde der Utraschallvernebler zusammen mit den beiden Zweistoffdüsen für weitere Versuche ausgewählt.

Abbildung 26: Sprühbilder bei 3 bar; links: Lechler-Zweistoffdüse; rechts : MC-Zweistoffdüse [34]

Nachdem der ersten Vorauswahl der Einbringsysteme, erfolgten die Versuche zu den Fördermengen. Ziel der Versuche war, Kennlinien, bzw. ein Kennlinienfeld, für die Testexemplare zu erhalten. Die Kennlinien sollten den Zusammenhang zwischen Druck, Ansaughöhe und Durchflussmenge graphisch darstellen. Für jeweils eine Höheneinstellung wurden unterschiedliche Drücke eingestellt und dabei der Durchfluss gemessen. Den Behälter mit der Flüssigkeit wog man für jede Einstellung vor und nach dem Durchlauf. Aus der Differenz konnte das Volumen bestimmt werden. Das Zeitintervall betrug dabei immer fünf Minuten. Der Durchfluss berechnete sich aus

dem Volumen und der Zeit. Anschließend wurden alle Messwerte in Tabellen eingetragen und daraus Diagramme mit den entsprechenden Kennlinien ausgewertet. Abbildung 27 zeigt den relevanten Bereich der MC-Zweistoffdüse, welcher für eine spätere Umsetzung im Filter benötigt wird. Um einen besseren Vergleich der Düsen vernehmen zu können wurde ein Diagramm erstellt, in dem die Kennlinien beider Testexemplare für den relevanten Bereich enthalten sind. Da für die Prototypenanlage AdBlue benutzt wird, beschränkt sich das Kombinationsdiagramm auf die Kennlinien von AdBlue.

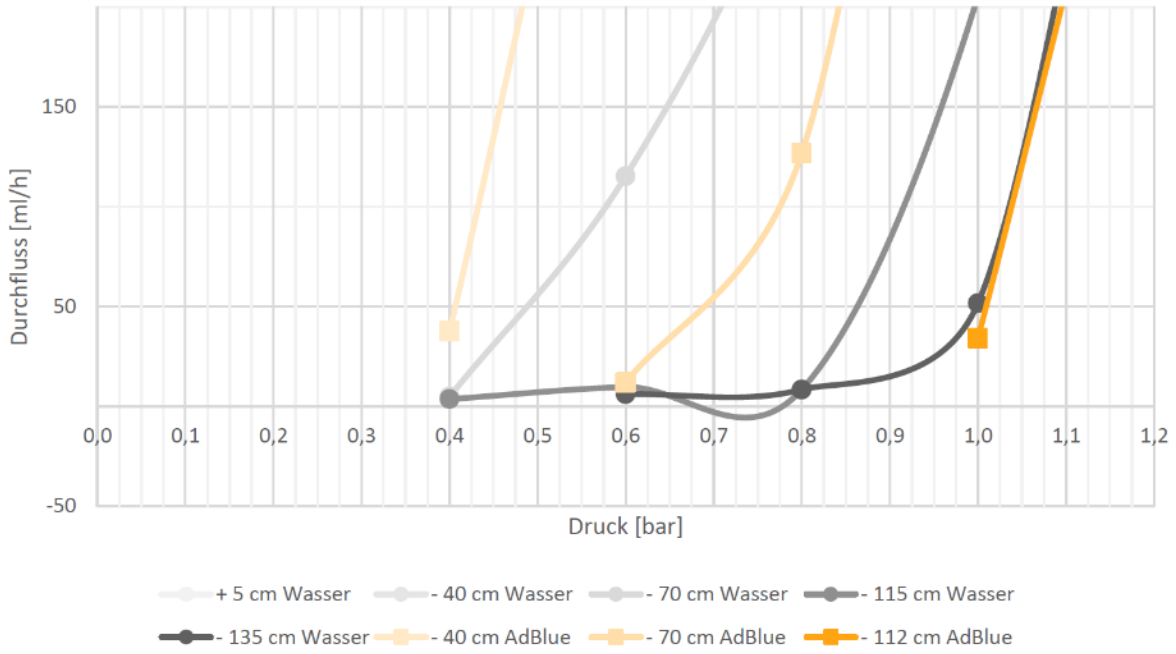


Abbildung 27: Ausschnitt der Volumenströme der MC-Zweistoffdüse (Z-ND 1) für Wasser und AdBlue

Für die Lechler-Zweistoffdüse wurde ebenfalls das gleiche Diagramm angefertigt (Abbildung 28). Um einen besseren Vergleich der Düsen vornehmen zu können wurde ein Diagramm erstellt, in dem die Kennlinien beider Testexemplare für den relevanten Bereich enthalten sind. Da für die Prototypenanlage AdBlue benutzt wird, beschränkt sich das Kombinationsdiagramm auf die Kennlinien von AdBlue.

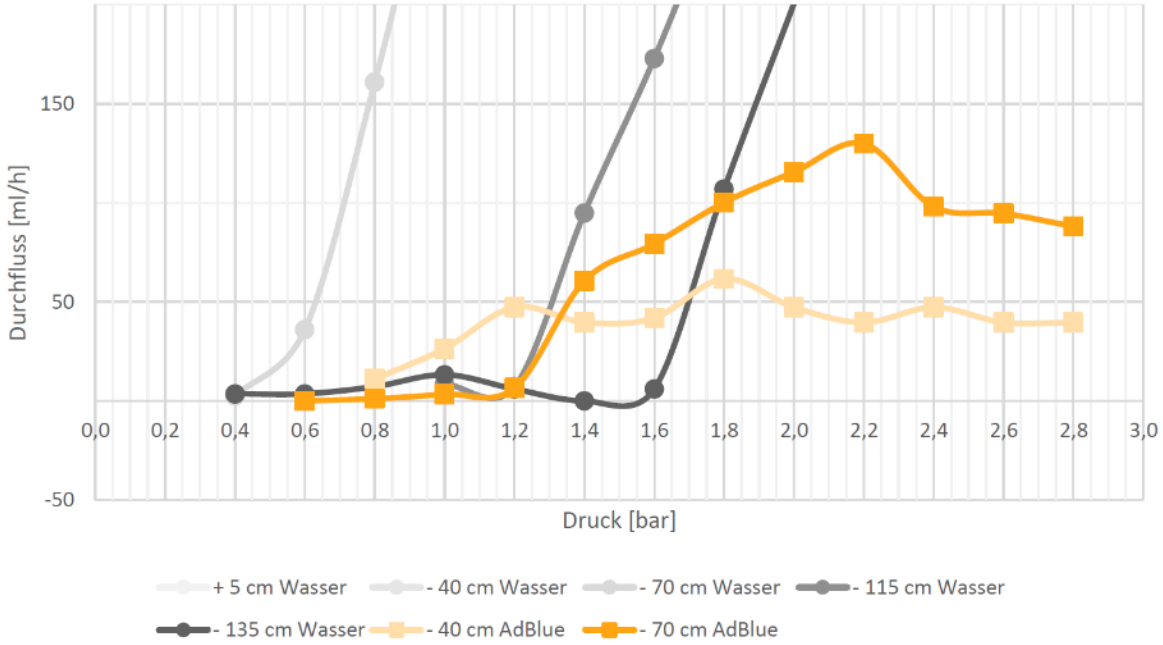


Abbildung 28: Ausschnitt der Volumenströme der Lechler-Zweistoffdüse für Wasser und AdBlue

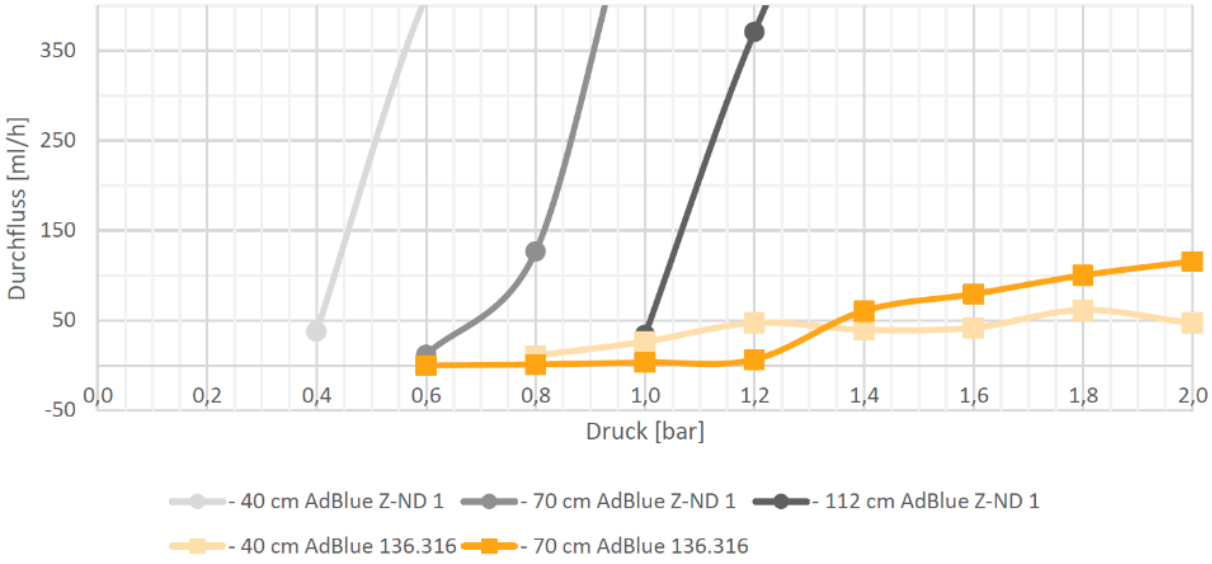


Abbildung 29: Vergleich beider Düsenarten

Bereits bei Wasser als Medium fällt auf, dass die Lechler-Düse für den gleichen Durchfluss höhere Drücke benötigt als die MC-Düse. Im Datenblatt der 136.316 fehlen die Werte für hohe Ansaughöhen und geringen Drücken. Dies hat zum einen damit zu tun, dass diese geringen

Volumenströme für die Hersteller schwer messbar sind. Zum anderen ist die Funktion der Düse für diese Parametereinstellungen eingeschränkt. Die Düse funktioniert in diesem Bereich nicht mehr gut, da der durch die strömende Luft erzeugte Unterdruck nicht mehr ausreicht, um die Flüssigkeit anzusaugen und zu zerstäuben. Dieses Phänomen trat allerdings während der Versuche auch bei geringen Ansaughöhen auf (vgl. Abbildung 4.16). Bei AdBlue versagt die Düse nahezu komplett, was gegen den Einsatz in der Herding Alpha spricht. Die Düse von MC GmbH funktioniert dagegen sowohl mit Wasser als auch mit AdBlue. Die Kurven beider Stoffe haben einen gleichmäßigen Kurvenverlauf, wobei die Kurven von Wasser im Allgemeinen etwas höher liegen. Dies ist auf die Stoffkennwerte (Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung) zurückzuführen. Zudem ist auffällig, dass die Z-ND 1 von MC GmbH sogar auf eine Höhe von 135 cm ansaugen kann. Das bedeutet, dass man den Flüssigkeitsbehälter weit unter der Düse anbringen könnte, was das Einfüllen in den Behälter deutlich erleichtern würde.

Heißgastest im Filter - Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau der Heißgastest ist in Abbildung 30 dargestellt.

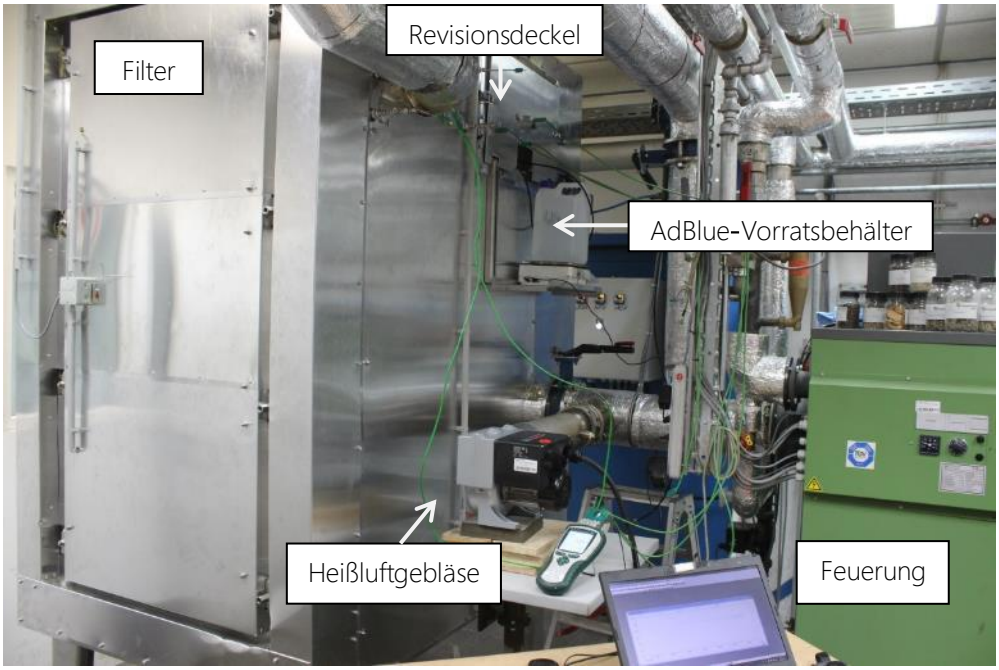


Abbildung 30: Aufbau der AdBlue-Versuche mit Zweistoffdüse

Der Filter wurde über Heizplatten auf etwa 100 °C vorgewärmt. Anschließend wurde Luft in den Filter geleitet, welche über ein Heißluftgebläse erhitzt wurde. Bei Verwendung der Zweistoffdüsen wurde die Temperatur an fünf Positionen aufgezeichnet. Die Platzierung der Thermoelemente ist in Abbildung 31 dargestellt. Das Thermoelement 1 wurde in der Nähe der Türinnenseite zwischen den zwei unteren Filterclustern angebracht. Das Thermoelement 2 befand sich auf der Höhe von Thermoelement 1 am vorderen Ende der Filtercluster. Die Thermoelemente 3 und 4 befinden sich oberhalb der Thermoelemente 1 und 2 zwischen den zwei oberen Filterclustern. Das Thermoelement 5 war mittig im Eindüsungsbereich angebracht. Die Druckluft wurde aus der hausinternen Druckluftleitung entnommen und

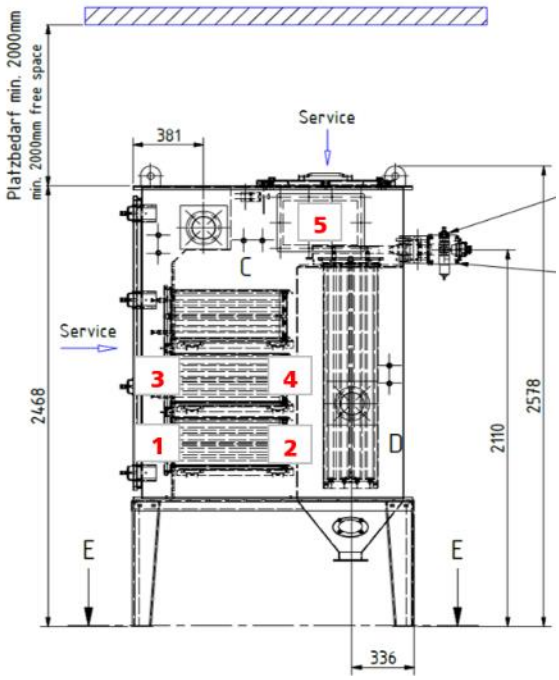
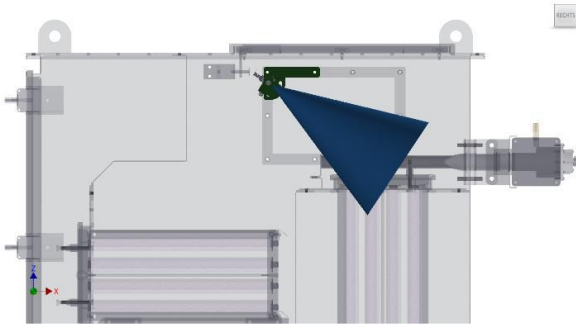


Abbildung 31: Platzierung der Thermoelemente im Filter



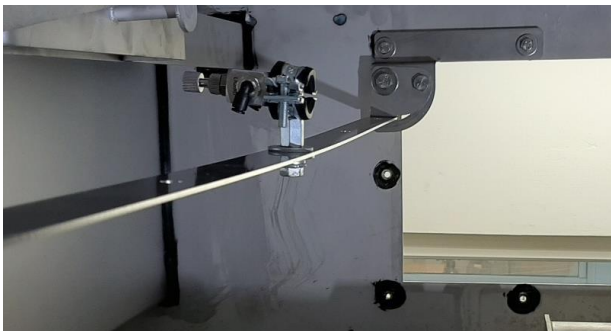


Abbildung 32: Position 1 im Filter auf der verstellbaren Halteleiste

konnte zwischen 0,5 und 3 bar variiert werden. Zur Bestimmung des AdBlue-Volumenstroms wurde das Gewicht des AdBlue Vorratsbehälters, welcher während der Versuche auf einer Feinwaage platziert wurde, meist in einem Abstand von zwei Minuten notiert. Zur Optimierung der Reduktionsmitteleinbringung im Filter wurden die Zweistoffdüsen an drei verschiedenen Positionen untersucht. Basierend auf dem Vorversuch im Prüfstand wurde Position 1 realisiert, welche in Abbildung 32 dargestellt ist.

Dabei ist die Düse mittig auf einer Halteleiste im Eindüsungsbereich des Filters angebracht. Die Halteleiste kann zudem oberhalb der Druckluftrohre angebracht werden, sodass AdBlue sowohl im Gegen- als auch im Gleichstrom dem Abgas zugeführt werden kann. Die Düse wird über 110 cm lange temperaturbeständige PTFE Schläuche mit Druckluft und AdBlue versorgt.

Abbildung 33: Position 2 im Filter auf dem Revisionsdeckel

In Position 2 und 3 ist die Zweistoffdüse am Revisionsdeckel befestigt. Die Position 2 der Zweistoffdüse ist in Abbildung 39 dargestellt. In Position 2 ist die Düse über Edelstahlrohre auf der Innenseite des Revisionsdeckels befestigt, sodass sie sich während des Betriebs im Filter befindet. Der Revisionsdeckel ist 47,2 cm lang, 32,3 cm breit und 0,6 cm tief. Mittig und oberhalb des Isolierbands ist das Thermoelement 5 angebracht. Die AdBlue-Zufuhr erfolgt über das Rohr, welches sich links der Düse befindet. Es ist 14,5 cm lang und isoliert. Das rechte Rohr ist etwa 26 cm lang und dient der Druckluftzufuhr. In Position 2 wird AdBlue dem Abgas im Kreuzstrom zugeführt.

Bei Position 3 wurde ein Loch für den Düsenkopf in den Inspektionsdeckel gebohrt und die MC-Zweistoffdüse auf der Außenseite des Deckels befestigt. Die Deckelinnen – und außenseite in Position 3 ist in Abbildung 34 dargestellt.

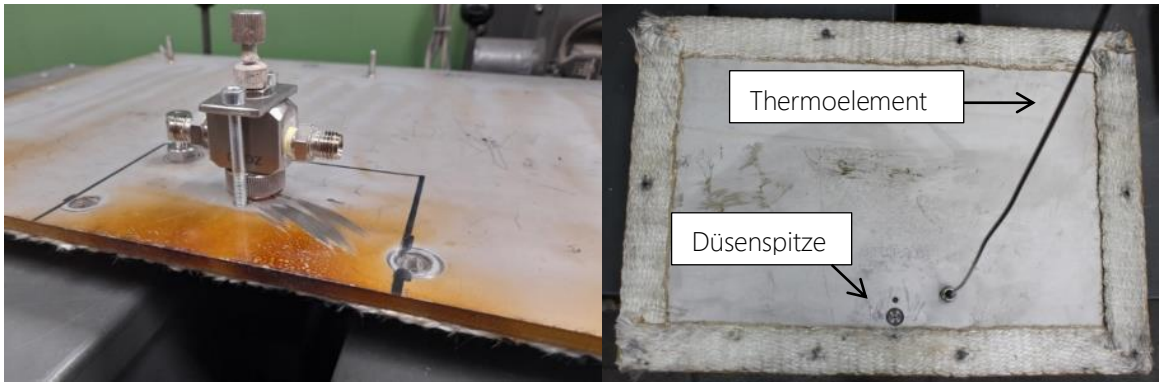


Abbildung 34: Position 3; links: Außenseite; rechts: Innenseite

Dabei ragt während des Betriebs nur die Düsenspitze in den Filter. Die Lechler-Zweistoffdüse konnte nicht in Position 3 untersucht werden, da deren Düsenkopf von der Überwurfmutter umgeben ist und somit kein dichter Einbau im Deckel möglich war.

Bei Verwendung des Teichneblers wurden zwei Liter AdBlue in den Edelstahlbehälter gefüllt, welcher am Revisionsdeckel angebracht ist. Der zeitliche AdBlue-Verbrauch wurde über Volumenmarkierungen an der Glasscheibe verfolgt. Die Temperatur wurde über die Thermoelemente 1-4 aufgenommen. Die Ammoniakkonzentration wurde mittels FTIR gemessen.

<u>Heißgastest im Filter –Position 1</u>

Wie bereits erwähnt erzielte die MC-Zweistoffdüse bessere Ergebnisse im den bevorzugten Dosierbereich. Daher wurde zunächst die MC-Düse getestet. Zunächst wurde die Reduktionsmitteleinbringung der MC-Düse in Position 1 untersucht. Diese Position basiert auf der Anordnung im Vorversuch der Herding GmbH. Zu Beginn des Versuches wurde eine Saughöhe von – 40 cm und ein Druck von etwa 0,5 bar eingestellt, um den erforderlichen AdBlue-Volumenstrom von 230 ml/h zu erreichen. Der Filter wurde im Eindüsungsbereich auf etwa 200 °C aufgeheizt und die Funktion der Eindüsung mit destilliertem Wasser überprüft. Dabei konnte keine Förderung festgestellt werden. Stattdessen konnte eine Erwärmung des Schlauches und aufsteigende Bläschen im Vorratsbehälter beobachtet werden, die auf eine vorzeitige Verdampfung hinweisen. Die Ansaugung von Dampf ist über die Düse nicht möglich, sodass er über den Kunststoffschlauch entweicht und Blasen im Vorratsbehälter verursachte. Nachdem auch durch Druckerhöhung und geringerer Saughöhe nur eine kurzzeitige Förderung erreicht werden konnte, wurde der Versuch abgebrochen.

Zur Vermeidung der vorzeitigen Verdampfung wurde Position 2 bestimmt und getestet. Während in Position 1 die Flüssigkeit über einen 110 cm langen Kunststoffschlauch zur mittig im Filter platzierten Düse transportiert wird, ist in Position 2 die Düse unmittelbar hinter der

Revisionsöffnung positioniert. Die Flüssigkeit wird der Düse über ein 15 cm langes Edelstahlrohr zugeführt. Durch die kürzeren Transportwege im temperierten Filter soll eine vorzeitige Verdampfung vermieden werden und durch die wandnahe Positionierung eine geringere Temperatur der Düse erzielt werden.

Heißgastest im Filter – Position 2

Nachdem die MC-Zweistoffdüse in Position 2 angebracht wurde, wurde der Filter mit einem Luftvolumenstrom von 175 Nm^3/h aufgeheizt. Die Eindüsung von Wasser und AdBlue erfolgte bei verschiedenen Temperaturen und Saughöhen. Der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Eindüsung ist in Abbildung 35 dargestellt.

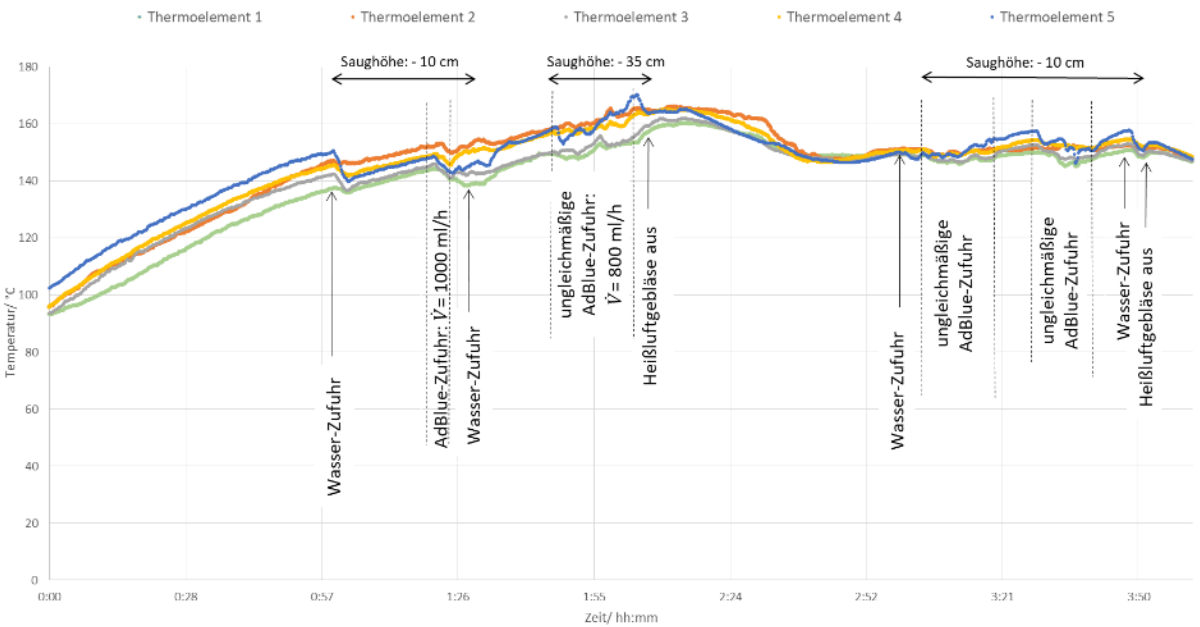


Abbildung 35. MC-Düse in Position 2: Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Eindüsung

In Position 2 konnte bei 150 °C, einer Saughöhe von – 10 cm und 3 bar sowohl destilliertes Wasser als auch AdBlue eingebracht werden. Die Temperaturabnahme nach der Flüssigkeitszufuhr um etwa 10 °C im Eindüsungsbereich (Thermoelement 5) deutet auf eine Verdampfung hin, wobei dem System Verdampfungswärme entzogen wurde. Der AdBlue-Volumenstrom betrug etwa 1000 ml/h. Zur Reduzierung des Volumenstroms wurde die Saughöhe auf -35 cm erhöht. Die Eindüsung erfolgte bei etwa 155 °C und 3 bar. Nach 7,5 Minuten wurden etwa 100 ml eingedüst. Somit konnte der Volumenstrom auf 800 ml/h reduziert werden. Jedoch wurde eine ungleichmäßige AdBlue-Zufuhr beobachtet, welche auch an dem schwankenden Temperaturverlauf von 1:47-2:04 zu erkennen ist. Bei einer Temperatur von 165 °C setzte die

AdBlue-Förderung aus und es bildeten sich erneut Blasen im Vorratsbehälter. Weder die anschließende Reduzierung der Saughöhe auf 10 cm noch die Eindüsung bei einer geringeren Temperatur von 145 °C führte zu einer konstanten und lang andauernden AdBlue-Zufuhr, sodass der Versuch ohne Messung der Ammoniakkonzentration nach etwa vier Stunden abgebrochen wurde. Nach dem Versuch wurden an verschiedenen Bereichen im Filter Ablagerungen festgestellt. Sie sind in Abbildung 36 dargestellt.

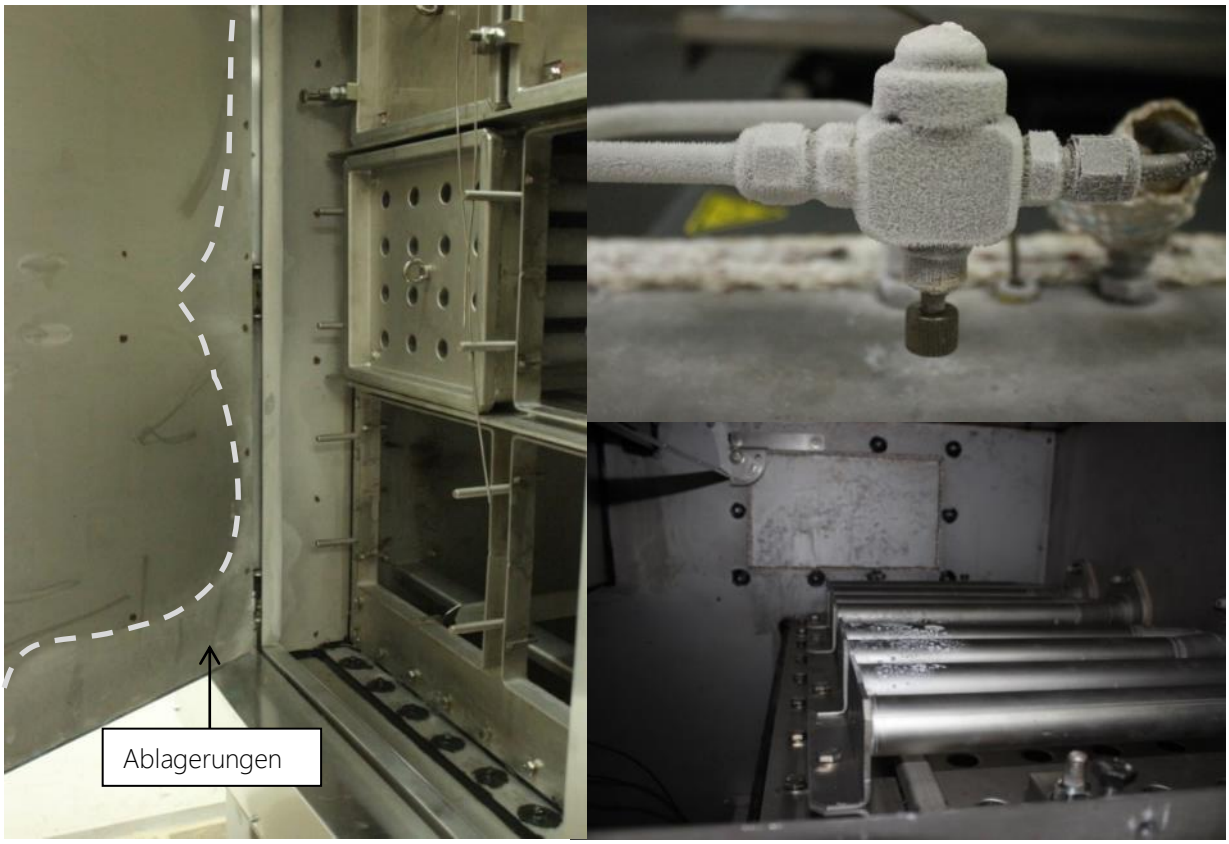


Abbildung 36: Ablagerungen nach dem Versuch mit der MC-Düse in Position 2

Ablagerungen traten an Oberflächen auf, deren Temperatur zur Verdampfung von Wasser aber nicht zur Verdampfung und Zersetzung von Harnstoff ausreichte. Somit decken die Ablagerungen die Bereiche im Filter mit geringerer Temperatur wie die heizplattenfreien Bereiche der Türinnenseite und die Düse auf. Des Weiteren konnten Ablagerungen auf den Druckluftrohren festgestellt werden, die durch das Auftreffen von AdBlue mit der Zeit auskühlten. Unter Betriebsbedingungen wurden mit der MC-Düse bei einem Druck von 3 bar und einer Saughöhe von – 35 cm ein AdBlue-Volumenstrom von etwa 800 ml/h erreicht, welcher bei Umgebungstemperatur im Vorversuch bereits bei etwa 1 bar erzielt wurde. Somit können die Vorversuche am Prüfstand der Herding GmbH nicht auf den Heißbetrieb übertragen werden.

Mit der Lechler-Düse wurden an der gleichen Position ähnliche Ergebnisse erzielt. In Position 2 konnte somit oberhalb von 170 °C weder mit der MC-Düse noch mit der Lechler-Düse eine

Förderung erreicht werden. Daher wurde mit Position 3 eine weitere Position getestet. Dabei befindet sich die Düse außerhalb des Filters, sodass eine vorzeitige Verdampfung von AdBlue ausgeschlossen werden kann.

Heißgastest im Filter – Position 3 (nicht katalytische Harnstoffumsetzung)

Wie bereits erwähnt konnte in Position 3 aufgrund der Bauart (zusätzliche Überwurfmutter bei der Lechler-Düse) lediglich die MC-Zweistoffdüse getestet werden. Es stellte sich schnell heraus, dass diese Positionierung deutlich günstiger ist als die zuvor gewählten Positionen. Hier war eine Einbringung des Reduktionsmittels auch noch bei Temperaturen von 220 °C möglich. Deshalb konnte in dieser Düsenposition sowohl der Einfluss des Luft- und AdBlue-Volumenstroms als auch der des Katalysators untersucht werden.

Ammoniak entsteht unter idealen Bedingungen zum einen über die Thermolyse von Harnstoff und zum anderen über die Hydrolyse von der bei der Thermolyse gebildeten Isocyansäure. Nachdem die Hydrolyse in erster Linie katalytisch oder bei Temperaturen oberhalb von 400 °C erfolgt, wird bei der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung Ammoniak hauptsächlich über die Thermolyse von Harnstoff gebildet. Daher kann maximal eine Ammoniakausbeute von 50 % erzielt werden. Zur Untersuchung der Thermolyse im Filter wurde er ohne Filterkerzen auf etwa 200 °C erhitzt. Bei Temperaturen oberhalb von 400 °C wird von einer vollständigen Thermolyse ausgegangen. Laut Literatur kann durch eine höhere Verweilzeit eine geringere Temperatur kompensiert werden. Daher wurde der Versuch bei einem Luftstrom von 120 und 75 Nm³/h durchgeführt, sodass sich die Verweilzeit von 29 auf 50 Sekunden erhöhte. Jedoch ist bei geringerer Verweilzeit die Gasdurchmischung und somit die Stoffverteilung höher, was sich positiv auf die Verdampfung und Zersetzung von Harnstoff auswirken könnte. AdBlue wurde bei einer Start-Saughöhe von 15 cm und verschiedenen Druckeinstellungen eingedüst. Der Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf inklusive des AdBlue-Volumenstroms bei 75 Nm³/h ist in Abbildung 37 dargestellt.

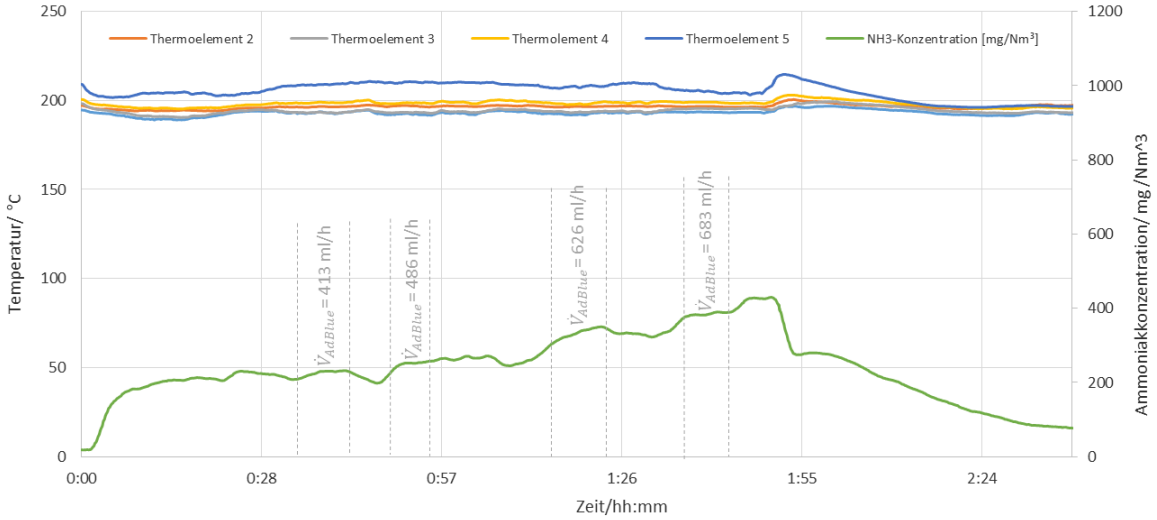


Abbildung 37: Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie AdBlue-Volumenstroms bei 75 Nm³/h

Die Ammoniakausbeute der eingestellten AdBlue-Volumenströme bei 75 Nm³/h ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8. Ammoniakausbeute der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung bei 75 Nm³/h

Druck/ bar	Luft-Volumenstrom/ Nm³/h	AdBlue-Volumenstrom/ ml/h	berechnete NH_3-Konzentration/ mg/Nm³	gemessene NH_3-Konzentration/ mg/Nm³	Aus-beute/ %
0,6	75	413	1106	225	20
0,7	75	486	1303	250	19
0,8	75	626	1677	333	20
1,0	75	683	1828	386	21

Der Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie der AdBlue-Volumenstroms bei 120 Nm³/h ist in Abbildung 38 dargestellt.

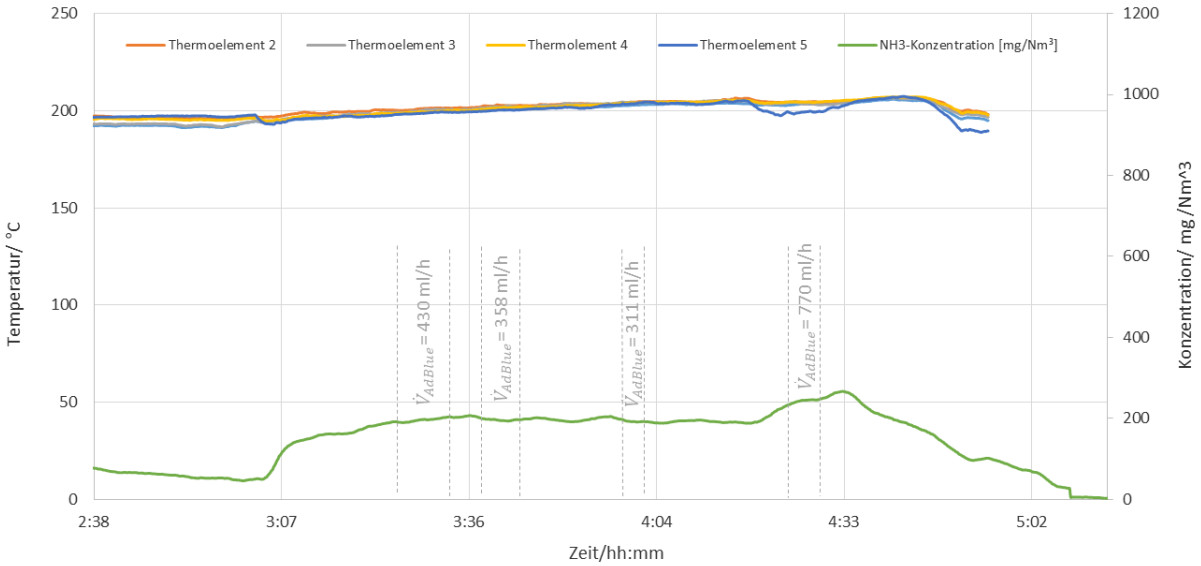


Abbildung 38. Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie AdBlue-Volumenstroms bei 120 Nm³/h

Die Ammoniakausbeute der eingestellten AdBlue-Volumenströme bei 120 Nm³/h ist in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9. Ammoniakausbeute der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung bei 120 Nm³/h

Druck/ bar	Luft-Volumenstrom/ Nm³/h	AdBlue-Volumenstrom/ ml/h	berechnete NH_3-Konzentration/ mg/Nm³	gemessene NH_3-Konzentration/ mg/Nm³	Aus-beute/ %
0,6	120	430	720	197	27
0,5	120	358	599	197	33
0,5	120	312	522	192	37
0,8	120	771	1290	244	19

Während bei einem Heißluftstrom von 75 Nm³/h die Temperatur im Eindüsungsbereich 10-15 °C von der Temperatur im Bereich der Filtercluster abwich, wurde bei 120 Nm³/h eine gleichmäßige Temperatur erreicht. Durch den höheren Luftvolumenstrom wurden stärkere Turbulenzen erzeugt, welche zu einer besseren Temperaturverteilung führten. Des Weiteren nimmt aufgrund des Verlusts von Verdampfungswärme besonders bei der Zufuhr von höheren AdBlue-Volumenströmen die Temperatur im Eindüsungsbereich ab. In Abbildung 39 ist die Ammoniakausbeute der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung in Abhängigkeit des AdBlue-Volumenstroms dargestellt.

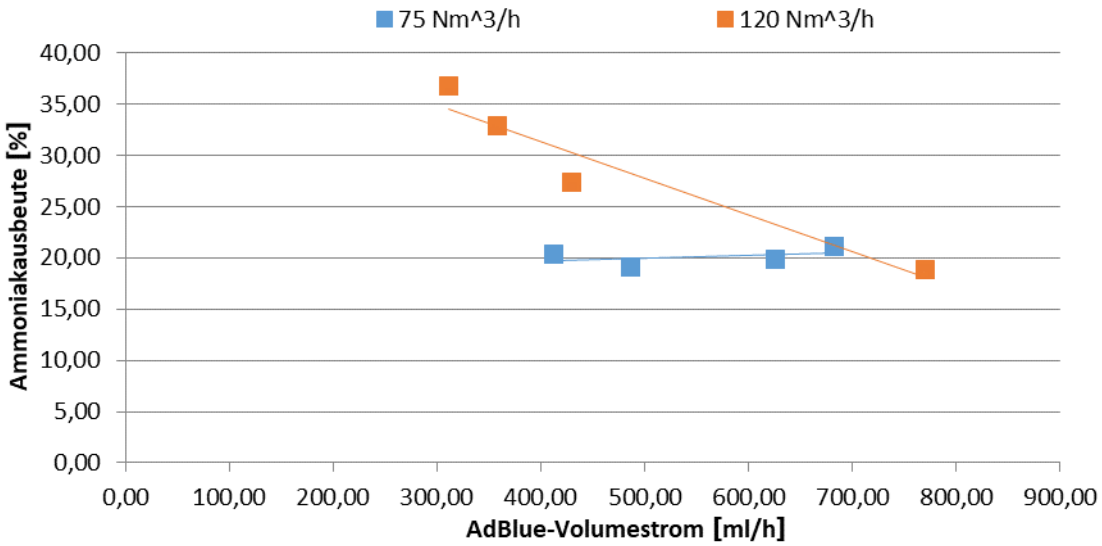


Abbildung 39. Die Ammoniakausbeute in Abhängigkeit des AdBlue-Volumenstroms bei der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung

Die höchste Ammoniakausbeute von 37 % konnte bei einem Luftvolumenstrom von 120 Nm³/h und dem geringsten AdBlue-Volumenstrom von 310 ml/h erzielt werden. Bei 120 Nm³/h nahm mit steigendem AdBlue-Volumenstrom die Ammoniakausbeute ab und lag ab einem Volumenstrom von etwa 700 ml/h unterhalb von 20 %. Bei 75 Nm³/h konnte eine annähernd konstante Ammoniakausbeute von etwa 20 % ermittelt werden. Aufgrund der inkonstanten

AdBlue-Zufuhr weisen die gemittelten AdBlue-Volumenströme teils hohe Unsicherheiten auf. Daher sind die Ergebnisse fehlerbehaftet sind und für die Bestimmung des Einflusses des Luft- und AdBlue-Volumenstroms weitere Untersuchungen notwendig.

Die maximale Ammoniakausbeute von 50 % konnte nicht erreicht werden. Dies ist entweder auf die Bildung von Nebenprodukten oder auf eine mangelnde Harnstoffverdampfung und -zersetzung zurückzuführen. Aufgrund der eher geringen Versuchstemperatur von 200 °C kann vor allem bei hohen AdBlue-Volumenströmen von einer unvollständigen Verdampfung ausgegangen werden, welche zu Ablagerungen führte. Es sind Ablagerungen im Bereich der Filtercluster, im Eindüsungsbereich und an der Düse entstanden. Sie sind in Abbildung 55 dargestellt.

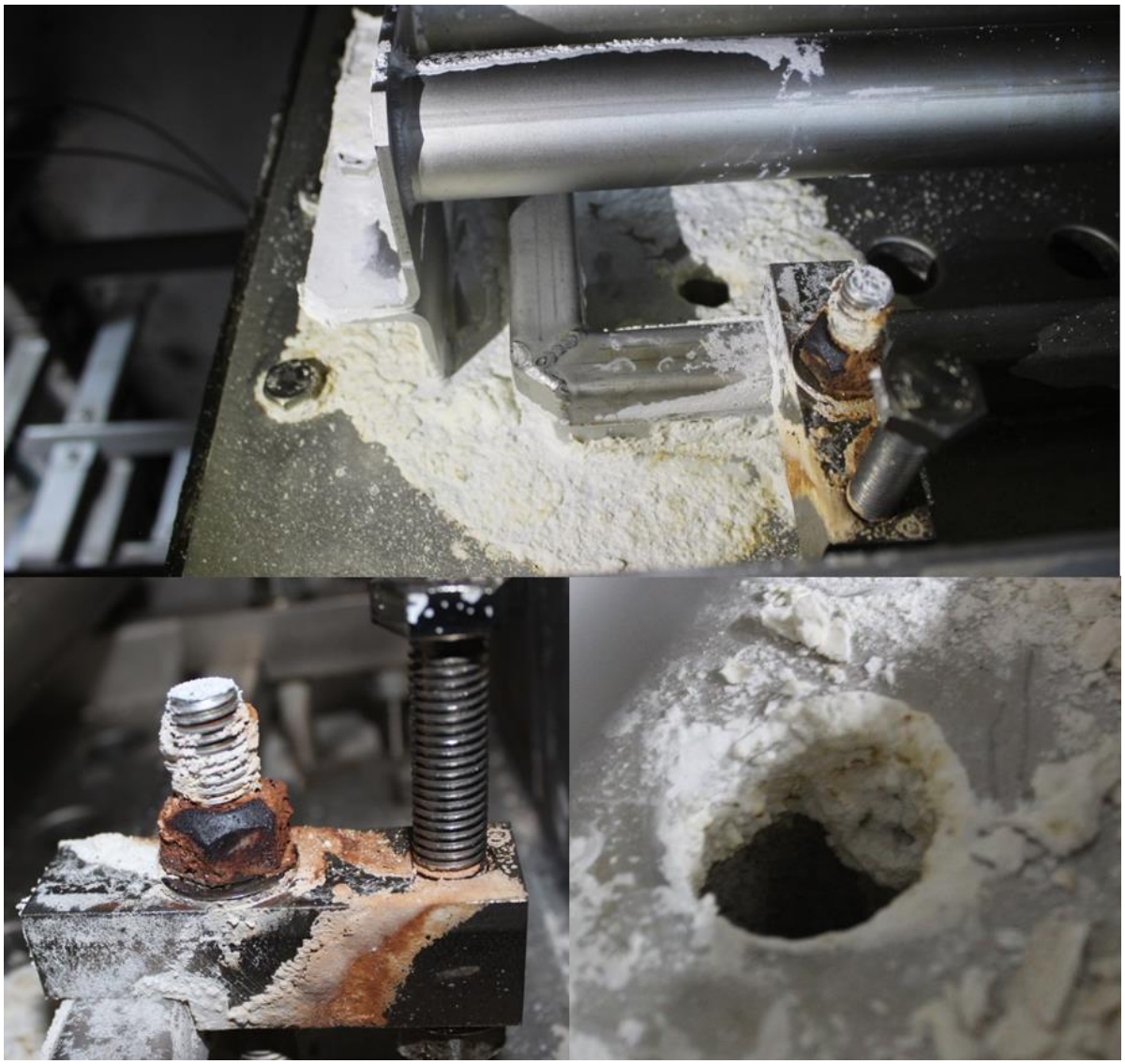


Abbildung 40: Ablagerungen im Eindüsungsbereich

Besonders schwerwiegend waren die Ablagerungen unterhalb der Eindüsung. Vor allem bei hohem AdBlue-Durchfluss reichte die Temperatur zu Verdampfung und Zersetzung von Harnstoff nicht mehr aus. Daher traf viel AdBlue auf die Oberflächen im Eindüsungsbereich, welche mit der Zeit auskühlten, sodass sich dort fester Harnstoff ablagerte.

Heißgastest im Filter – Position 3 (katalytische Harnstoffumsetzung)

Zur Untersuchung der katalytischen Harnstoffzersetzung wurden sechs Filtercluster (64 aktivierte Filterkerzen) in den Filter eingebaut und die Ammoniakausbeute in Abhängigkeit des Luft- und AdBlue-Volumenstroms betrachtet. In der Katalysatorbeschichtung ist TiO_2 enthalten, welches zu den besten HNCO-Hydrolyse-Katalysatoren zählt und HNCO bereits bei Temperaturen von 150-200°C vollständig umsetzt [33]. Durch die Verwendung der katalytisch aktiven Filterkerzen wird eine höhere Ammoniakausbeute erwartet, da somit sowohl die Bedingungen für den Ablauf der Thermolyse als auch der Hydrolyse gegeben sind. Die katalytische Harnstoffzersetzung wurde bei 75 Nm^3/h und 120 Nm^3/h untersucht. Während die Thermolyse im gesamten Filter ablaufen kann, ist bei der Hydrolyse das Reaktionsvolumen auf die Katalysatoroberfläche begrenzt, da bei 200 °C die Hydrolyse in der Regel nur am aktiven Zentrum eines Katalysators stattfinden kann. Zur Berechnung der Verweilzeit bzw. der Raumgeschwindigkeit wurde als Katalysatoroberfläche das Volumen der Filterkerzen verwendet. Die Raumgeschwindigkeiten der getesteten Luftvolumenströme sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Die Raumgeschwindigkeiten für verschieden Heißluftströme

Norm-volumenstrom/ Nm^3/h	**Betriebs-volumenstrom/ m^3/h**	**Filterkerzen-volumen/ l**	**Verweilzeit/ s**	**Raum-geschwindigkeit/ 1/h**
75	115	48,25	1,51	1554
120	200	48,25	0,87	2487

Der Versuch wurde bei ca. 200 °C und AdBlue-Volumenströmen von etwa 200-1000 ml/h durchgeführt. Der Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie die AdBlue-Volumenströme bei 75 Nm^3/h sind in Abbildung 41 dargestellt.

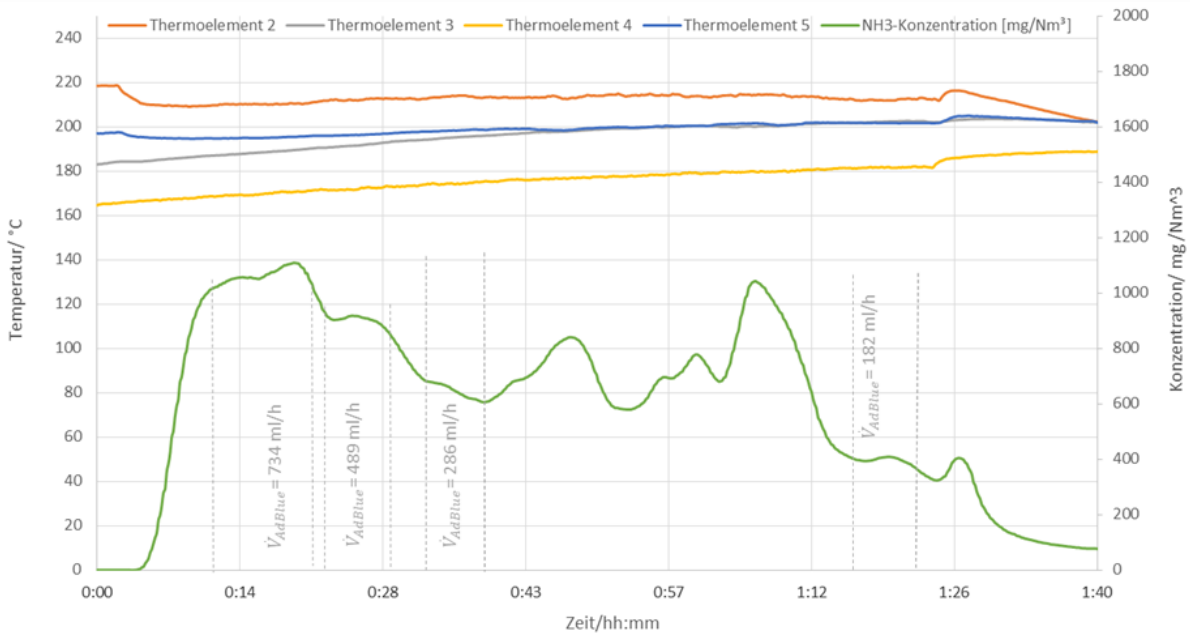


Abbildung 41: Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie AdBlue-Volumenstroms bei 75 Nm³/h

Die Ammoniakausbeute der eingestellten AdBlue-Volumenströme bei 75 Nm³/h ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Ammoniakausbeute unter katalytischen Bedingungen bei 75 Nm³/h

Druck/ bar	**Luft-Volumenstrom/ Nm³/h**	**AdBlue-Volumenstrom/ ml/h**	**berechnete NH_3-Konzentration/ mg/Nm³**	**gemessene NH_3-Konzentration/ mg/Nm³**	**Aus-beute/ %**
0,7	75	734	1967	1064	54
0,6	75	489	1309	901	69
0,5	75	286	767	647	84
0,4	75	182	487	395	81

Der Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie der AdBlue-Volumenstrom bei 120 Nm³/h ist in Abbildung 42 dargestellt.

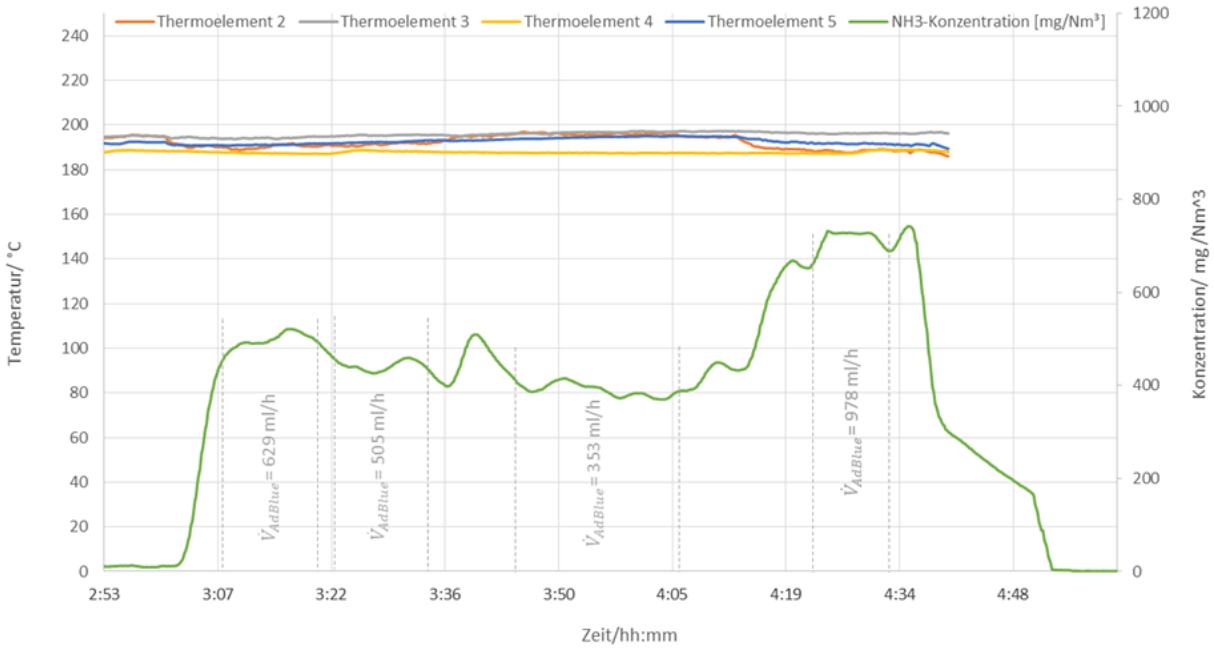


Abbildung 42: Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie AdBlue-Volumenstroms bei 120 Nm3/h

Die Ammoniakausbeute der eingestellten AdBlue-Volumenströme bei 120 Nm³/h ist in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Ammoniakausbeute der katalytischen Harnstoffzersetzung bei 120 Nm3/h

Druck/ bar	**Luft-Volumenstrom/ Nm³/h**	**AdBlue-Volumenstrom/ ml/h**	**berechnete NH_3-Konzentration/mg/Nm³**	**gemessene NH_3-Konzentration/mg/Nm³**	**Aus-beute/ %**
0,6	120	628	1052	498	47
0,6	120	505	845	443	52
0,5	120	353	591	390	66
0,8	120	978	1637	710	43

Wie bei der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung zeigen die Temperaturverläufe in Abbildung 41 und Abbildung 42, dass bei höherem Luftvolumenstrom eine gleichmäßigere Temperaturverteilung erzielt wurde, da aufgrund stärkerer Turbulenzen das Gas im Filter besser durchmischt wurde. Die stärkere Gasdurchmischung bewirkt eine bessere Stoffverteilung, welche sich in der Regel positiv auf katalytische Umsetzungen auswirkt. In Abbildung 43 ist die Ammoniakausbeute in Abhängigkeit des AdBlue- und Luftvolumenstroms unter katalytischen und nicht katalytischen Bedingungen dargestellt.

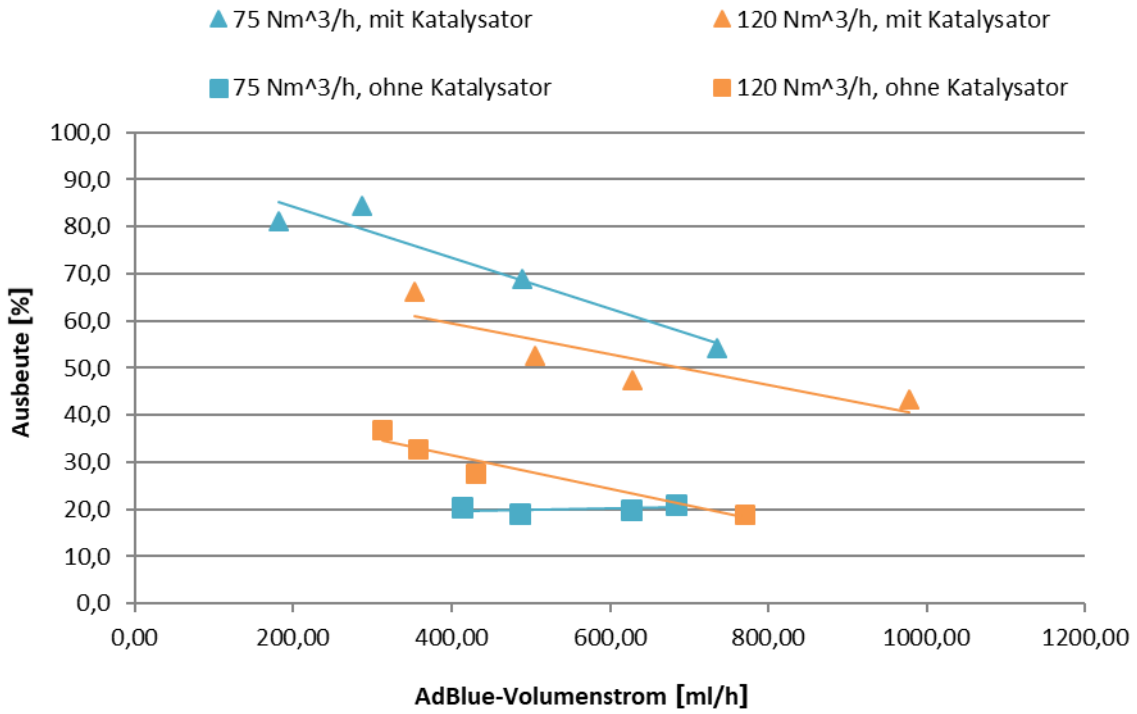


Abbildung 43: Vergleich der Ammoniakausbeute unter katalytischen und nicht katalytischen Bedingungen

Durch die Verwendung des Katalysators konnte die Ammoniakausbeute in Abhängigkeit des AdBlue-Volumenstroms um etwa 30 -50 % erhöht werden, sodass bei geringen AdBlue-Volumenströmen von etwa 200 ml/h und einem Luftvolumenstrom von 75 Nm^3/h eine maximale Ammoniakausbeute von 84 % erzielt werden konnte. Somit konnte gezeigt werden, dass der verwendete Katalysator die Hydrolyse der Harnstoffzersetzung beschleunigt.

Während bei geringen AdBlue-Volumenströme eine hohe Ammoniakausbeute erzielt werden konnte, beträgt die Ammoniakausbeute bei 1000 ml/h nur noch etwa 40 %. Dies liegt vor allem daran, dass die Temperatur zur Verdampfung und Zersetzung höherer AdBlue-Volumenströmen nicht ausreicht. Des Weiteren könnte auch die katalytische Reaktion (=Hydrolyse) limitiert sein. Zur Beurteilung der Umsetzung am Katalysator ist die Ausbeute der nicht katalytischen Harnstoffumsetzung (=Thermolyse) zu berücksichtigen, weil daraus hervorgeht wie viel des Edukts Isocyansäure für die katalytische Reaktion zur Verfügung steht. Gemäß der Reaktionsgleichung (7) wird bei der Thermolyse genauso viel Mol Ammoniak wie Isocyansäure gebildet, auch wenn die gemittelten AdBlue-Volumenströme aufgrund der inkonstanten Zufuhr fehlerbehaftet sind, kann bei der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung und bei 75 Nm^3/h von einer annähernd konstanten Ammoniakausbeute ausgegangen werden, sodass mit steigendem AdBlue-Volumenstrom die Menge Ammoniak und somit auch an Isocyansäure in etwa proportional zunimmt. Trotz steigender Isocyansäure-Zufuhr nimmt unter katalytischen Bedingungen die Ammoniakausbeute deutlich ab. Mögliche Gründe könnten eine zu geringe Menge an Katalysator oder eine ungenügende Stoffverteilung sein.

Trotz höherer Ammoniakausbeute als bei der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung konnten auch bei der katalytischen Harnstoffzersetzung Ablagerungen im Filter festgestellt werden, welche in Abbildung 44 dargestellt sind.

Abbildung 44: Ablagerungen unterhalb der Eindüsung (links) und im Bereich der Düsenspitze (rechts)

Im Vergleich zur nicht katalytischen Harnstoffzersetzung konnten jedoch nur im Bereich der Eindüsung und nicht im Bereich des Katalysators Ablagerungen festgestellt werden. Daher könnte die Eindüsung im Bereich des Katalysators die Bildung von Ablagerungen reduzieren.

Heißgastest im Filter – Position 3 (Ultraschallvernebler)

Nachdem mit den Zweistoffdüsen keine vollständige AdBlue-Umwandlung erzielt werden konnte, wurde als alternative Einbringung ein Teichnebler getestet. Dieser erzeugte bei den Vorversuchen der Herding GmbH kleinere AdBlue Tropfen als die Zweistoffdüsen, was sich positiv auf die Verdampfung und Zersetzung von Harnstoff auswirken könnte. Für die Versuche wurde ein Ultraschallvernebler der Firma Pontec Typ PondoFog zum Einsatz (vgl. Abbildung 45). Im Vergleich zu den bei den Sprühversuchen getesteten Verneblern ist dieser größer. Bei ersten Versuchen mit Wasser konnte eine Verneblungsrate von 179-230 ml/h ermittelt werden, welche ungefähr dem erforderlichen Volumenstrom entspricht. Während des Filterbetriebs befindet sich der Teichnebler in einem von der Herding GmbH hergestellten Behälter mit einem Ein- und Auslassrohr. Über das Einlassrohr kann ein zusätzlicher Luftstrom mit einem kleinen Gebläse in den Filter eingebracht werden, wodurch der Nebel besser in den Filter eingebracht wird.

Abbildung 45: Vorlagebehälter für Reduktionsmittel und Ultraschallvernebler (links), Montage an Filter (rechts)

Der AdBlue-Versuch mit dem Ultraschallvernebler wurde unter nicht katalytischen Bedingungen, bei 200 °C und einem Luftvolumenstrom von 180 Nm³/h durchgeführt. Der Temperatur- und Ammoniakkonzentrationsverlauf sowie die Ammoniakkonzentration ist in Abbildung 46 dargestellt.

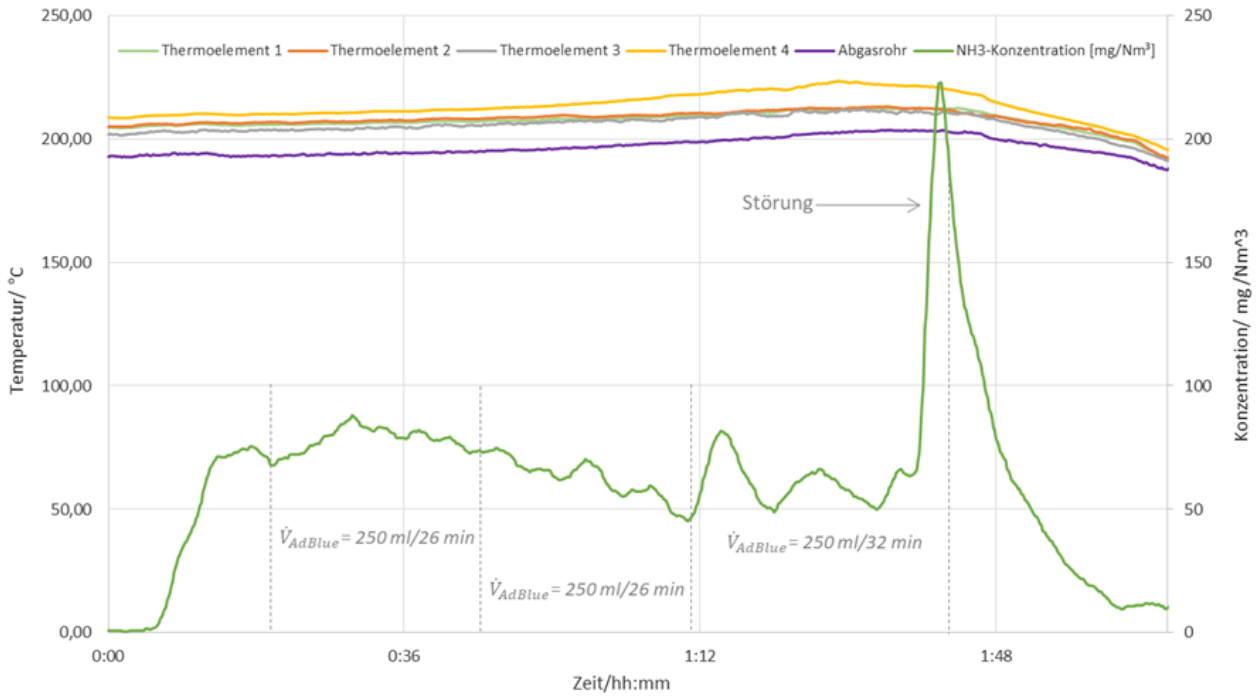


Abbildung 46: Ammoniakkonzentrationsverlauf unter nicht katalytischen Bedingungen, bei 200 °C und einem Luftvolumenstrom von 180 Nm³/h

Die Ammoniakausbeute, AdBlue und Heißluft-Volumenstroms sowie berechnete und gemessene NH_3-Konzentration sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Ammoniakausbeute der nicht katalytischen Harnstoffzersetzung bei 180 Nm^3/h

Ein-stellung	Luft-Volumenstrom/ Nm^3/h	AdBlue-Volumenstrom/ ml/h	berechnete NH_3-Konzentration/ mg/Nm^3	gemessene NH_3-Konzentration/ mg/Nm^3	Aus-beute/ %
Gebläse ein	180	577	644	78	12
Gebläse ein	180	577	644	62	10

Unter Verwendung des Ultraschallverneblers wurden zwischen 0:19-0:45 und 0:45-1:11 jeweils etwa 250 ml AdBlue vernebelt. Die Verneblungsrate wurde über Volumenmarkierungen am Behälter bestimmt. Mit dem Vernebler konnte für etwa eine Stunde ein relativ konstanter Volumenstrom von 577 ml/h erzielt werden. Jedoch betrug die Ammoniakausbeute nur 10-12 %. Im dritten Abschnitt (1:11-1:43) wurden für die Verneblung von 250 ml AdBlue 32 Minuten benötigt. Zwischen 1:39 und 1:47 wurde überdurchschnittlich viel Ammoniak gemessen. Dies könnte auf eine Störung des Messgeräts oder einen kurzzeitig erhöhten AdBlue-Durchfluss zurückzuführen sein. Daher konnte im dritten Abschnitt keine Ausbeute bestimmt werden. Nach der Zufuhr von AdBlue konnte keine Temperaturabnahme festgestellt werden, die auf den Entzug von Verdampfungswärme hinweist. Daher ist davon auszugehen, dass kaum Verdampfung stattgefunden hat, was eine geringe Ammoniakausbeute und starke Ablagerungen im Eindüsungsbereich zur Folge hatte. Zudem konnten im Auslassrohr abgelagerter Harnstoff

Abbildung 47: Ablagerungen im Eindüsungsbereich (links) und im Auslassrohr (rechts)

festgestellt werden welcher den Querschnitt verringerte und somit die abnehmende Verneblungsrate verursacht haben könnte. Die Ablagerungen sind in Abbildung 47 (rechts)

dargestellt. Mit dem Ultraschallvernebler konnten kleine AdBlue-Tropfen in feiner Verteilung erzeugt werden. Jedoch konnte die feine Verteilung nicht bis in den Filter aufrechterhalten werden, sodass ein großer Anteil an AdBlue als unzerstäubte Flüssigkeit in den Filter gelangte, was im Eindüsungsbereich starke Ablagerungen verursachte. Daher konnte mit dem Teichnebler nur eine Ammoniakausbeute von 10- 12 % erreicht werden. Zudem lag der AdBlue-Volumenstrom mit etwa 577 ml/h deutlich oberhalb des erforderlichen Volumenstroms, sodass sich auch der Ultraschallvernebler nicht für den Filterbetrieb eignet.

3.3.2 Verbrennungsversuche

Die Verbrennungsversuche wurde mit der Rostfeuerung HDG Bavaria C 100 durchgeführt. Zunächst wurden als Brennstoff Holzhackschnitzel (HHS) einer Kurzumtriebsplantage (KUP) und Holzhackschnitzel der Qualität A1 verwendet. Tabelle 14 zeigt die Brennstoffeigenschaften der verwendeten Brennstoffe.

Tabelle 14: Brennstoffeigenschaften der verwendeten Brennstoffe

Brennstoff	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	Brennwert [MJ/kg]
KUP-HHS	0,76	37,99	6,97	0,02	13,88
A1-HHS	0,30	44,14	6,84	0,00	16,53
Holzpellets	0,13	47,18	6,36	0,00	19,36

Aufgrund des hohen Rindenanteils der KUP-HHS ist der Stickstoffgehalt in etwa doppelt so hoch wie bei A1-HHS. Für die geplanten Verbrennungsversuche wurde bewusst ein Brennstoff mit hohen Stickstoffgehalt gesucht um möglichst hohe Stickoxidwerte zu produzieren. Gleichzeitig sollte der Brennstoff zunächst keine weiteren problematischen Bestandteile aufweisen, wie beispielsweise Schwefelverbindungen, damit der Katalysator nicht bereits bei den ersten Versuchen beschädigt wird. Aus diesem Grund wurden KUP-HHS ausgewählt. Außerdem wurden aufgrund der unvollständigen Umwandlung von AdBlue (siehe Kapitel 3.3.1) als Reduktionsmittel Ammoniak ausgewählt, welches über eine MFC in den Filter eingebracht wurde. Dies hat den Vorteil, das sehr genaue Mengen an NH_3 eingebracht werden können und die Ergebnisse nicht durch eine unvollständige AdBlue Umwandlung

Abbildung 48: A1-HHS (links) und KUP-HHS (rechts)

verfälscht werden. Während der Verbrennungsversuche wurde die Abgaskonzertrationen kontinuierlich mittels FTIR gemessen. In dem Versuchsaufbau war es möglich den Filter im Bypass zu fahren, wodurch die Roh- und Reingaswerte bestimmt werden konnten. Während der Versuche wurde, genau wie bei den Versuchen mit Heißluft, die Temperaturverteilung über die fest verbauten Thermoelemente aufgezeichnet. Zudem wurden Staubmessungen mittels Online-Messgerät (Wöhler SM 500) und gravimetrische (VDI 2066) durchgeführt. Der Versuchsaufbau der Verbrennungsversuche ist schematisch in Abbildung 49 dargestellt.

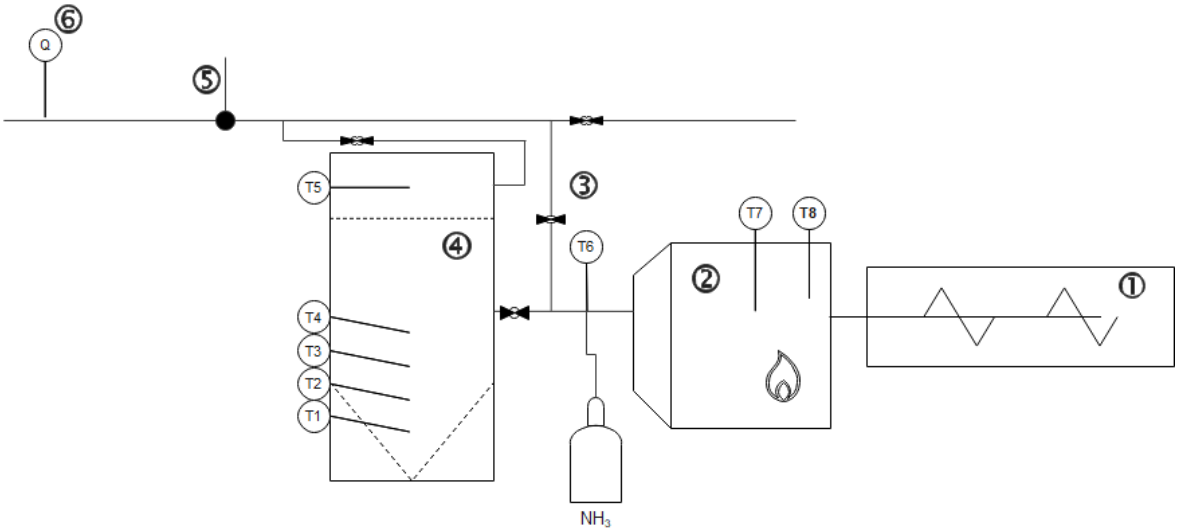


Abbildung 49: Versuchsaufbau des Verbrennungsversuchs; 1: Brennstoffvorlagebehälter mit Förderschnecke, 2: Rostfeuerung, 3: Bypass-Leitung, 4: kombinierter Filter, 5: Staubmessgerät, 6: FTIR-Messsonde

<u>Verbrennungsversuch mit KUP-HHS</u>

Abbildung 50 zeigt den Emissionsverlauf für die Verbrennung des Einsatzstoffes KUP-HHS. Die Feuerung wurde zunächst mit A1-HHS angeheizt bevor um 08:45 der Versuchsbrennstoff verwendet wurde. Aufgrund der schlechten Qualität des Brennstoffes dauerte es relativ lange bis die Feuerung eine stabilen Ausbrand hatte (12:30). Während dieser Phase war der Filter im Bypass, der instabile Emissionsverlauf erlaubte keine aussagekräftige Bewertung des katalytischen Filters, weshalb zunächst versucht wurde einen stabilen Ausbrand mit dem Versuchsbrennstoff zu realisieren. Nachdem ab 13:00 Uhr ein relativ stabiler Betrieb erreicht wurde, erfolgte ab 13:38 die Einbringung von NH_3 mittels MFC (500 sccm). Dieser Bereich kennzeichnet ebenfalls den Start der Roghasmessung. Um 13:58 wurde dann das Abgas über den Filter geleitet und die Reingasmessung für die Einstellung 500 sccm wurde durchgeführt. Die Eintrittstemperatur des Rauchgases im Filter betrug 155 °C. Mittels zusätzlicher Begleitheizungen konnte die Temperatur an den Katalysatoren bis zu 220 °C gesteigert werden. Weil keine NO-Reduktion erkennbar war wurde im weiteren Verlauf die NH_3-Zufuhr sukzessive um 250 sccm erhöht bis ein Wert von 1000 sccm erreicht wurde.

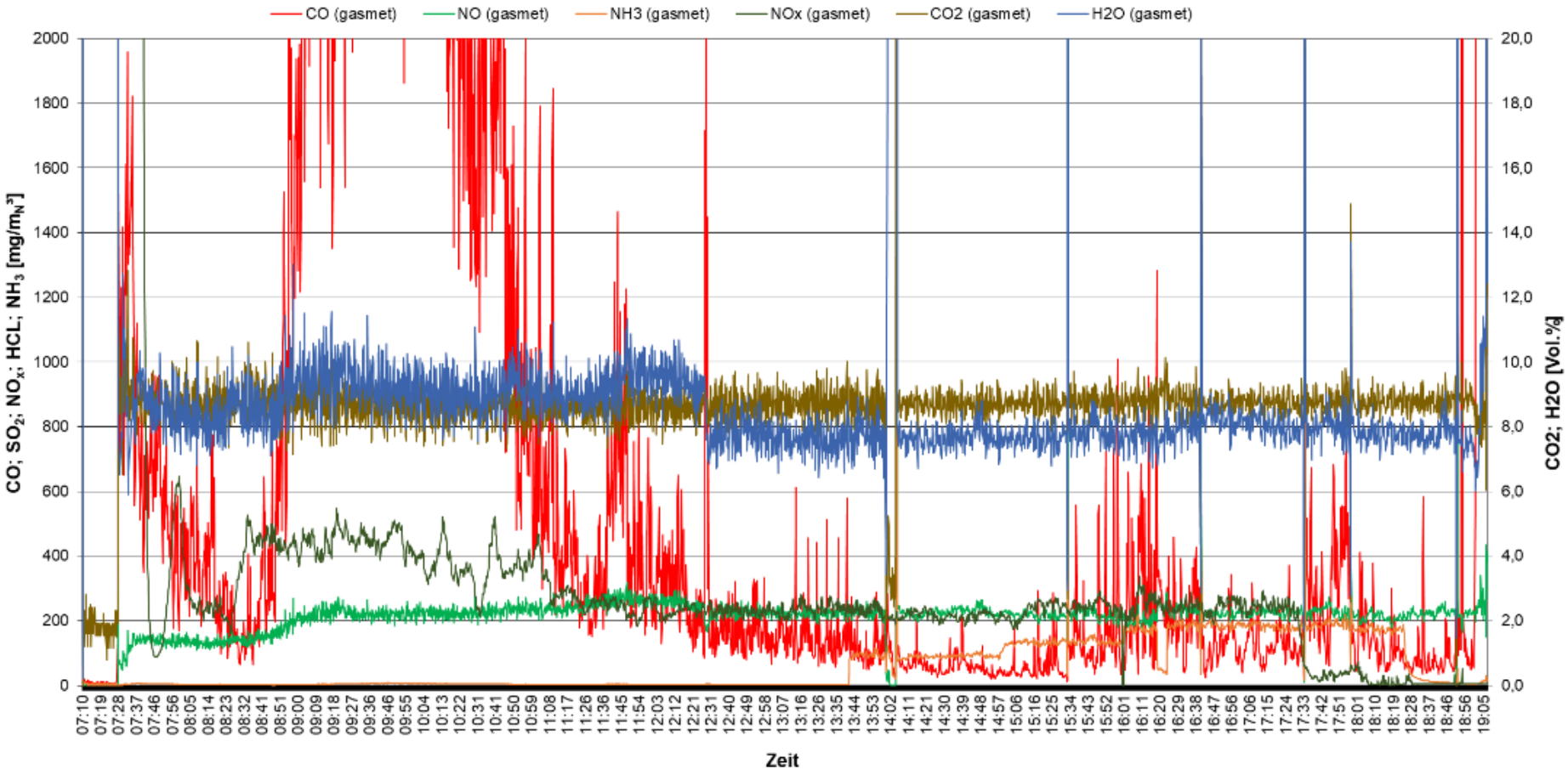


Abbildung 50: Emissionsverlauf des Verbrennungsversuch mit KUP-HHS

Aus Gründen der Übersicht erfolgt in Abbildung 51 ausschließlich die Darstellung des NH_3, NO- und NO_2-Verlaufs für den relevanten Bereich. Während der einzelnen Bereiche mit unterschiedlichen NH_3-Einstellungen erfolgte sowohl eine Roh-als auch eine Reingasmessung. Im Diagramm ist dies gekennzeichnet durch kurze Peaks, welche durch die Umschaltung von Rein- auf Rohgasmessung entstehen (z. B. 14:06, 15:33,16:41und 17:33). Außerdem sind drei grau schraffierte Bereiche erkennbar, in denen aufgrund der Abreinigung der Filterelemente keine Mittelwertbildung der Emissionswerte erfolgte.

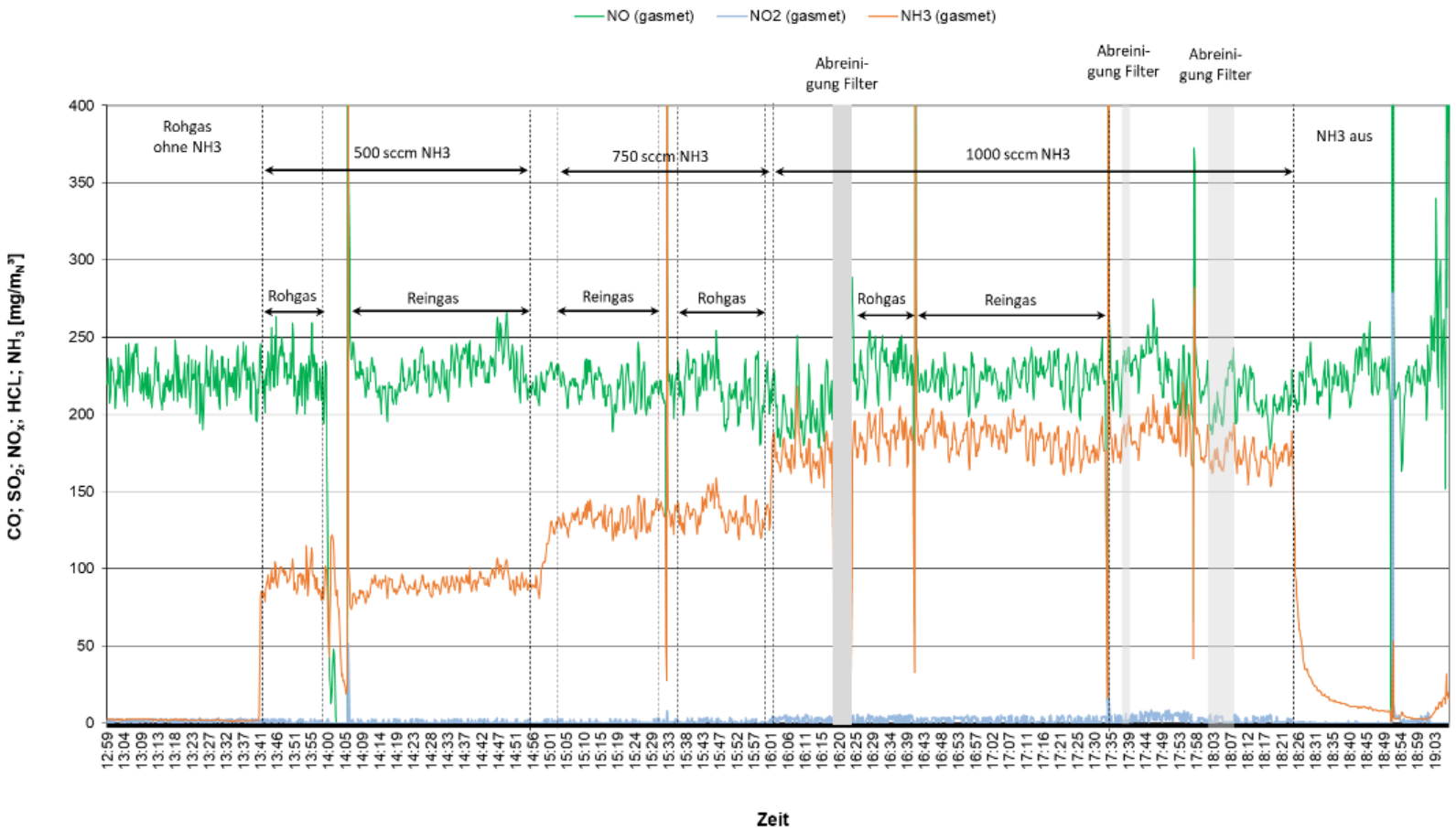


Abbildung 51: Emissionsverlauf der NH_3-, NO- und NO_2-Emissionen

Die durchschnittlichen Mittelwerte der einzelnen Roh- und Reingasmessungen für die einzelnen Bereiche sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Mittelwerte der Roh- und Reingasmessung für NH_3 und NO, sowie die berechnete NO-Reduktion

Einstellung an der MFC	Mittelwerte (mg/m³)				**NO-Reduktion**
	NH_3 Rohgas	NH_3 Reingas	NO Rohgas	NO Reingas	
500 sccm	93,12	90,68	227,86	227,14	**0,32%**
750 sccm	135,12	132,02	217,22	217,39	**0,08%**
1000 sccm	185,93	186,54	231,60	221,06	**4,55%**

Wie aus Abbildung 51 und Tabelle 15 ersichtlich ist von während des Verbrennungsversuchs keine Reduktion von NO statt. Die durchschnittliche NO-Konzentration im Rohgas lag bei 225 mg/m_N^3. NO_2 konnte während den Verbrennungsversuchen nicht gemessen werden. Die berechnete Reduktion von 4,55 % für bei 1000 sccm bewegt sich innerhalb der Messunsicherheit. Eine mögliche Ursache könnten die unvollständige Verbrennung während der Versuchsphase sein. Die minimalen CO-Werte lagen nur für einen kurzen Zeitraum bei 50 mg/m_N^3. Durchschnittlich waren diese allerdings über 100 mg/m_N^3 und erreichten teilweise Werte über 200 mg/m_N^3. Neben der unvollständigen Verbrennung ist auch die höhere Raumgeschwindigkeit, verglichen mit den Prüfstandversuchen, eine mögliche Erklärung. Während der Prüfstandversuche war diese mit 3.055 1/h relativ gering. Im Verbrennungsversuch war diese mit 4.781 1/h erhöht. Allerdings sollte trotz erhöhter Raumgeschwindigkeit eine katalytische Aktivität erkennbar sein. Eine weitere Erklärung, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinträchtigt ist die geringe NO-Konzentration bzw. das Fehlen der Komponente NO_2. Die Prüfstandversuche wurden mit NO-Konzentrationen von durchschnittlich 469 mg/m_N^3 und in Anwesenheit von NO_2 (durchschnittlich 179 mg/m_N^3) durchgeführt. Aufgrund der fehlenden Vergleichbarkeit gegenüber den Prüfstandversuchen wurde ein alternativer Aufbau beschlossen. Während der Versuch wurde außerdem auch die Staubkonzentration im Roh- und Reingas mittels Wöhler SM 500 gemessen. Abbildung 16 zeigt die gemessenen Konzentrationen.

Tabelle 16: Gemessene Staubkonzentration im Roh- und Reingas

	Staubkonzentration/ mg/m³	**mittlere Staubkonzentration/ mg/m³**
1. Rohgasmessung	137	136
2. Rohgasmessung	135	
1. Reingasmessung	2	3
2. Reingasmessung	2	
3. Reingasmessung	4	

Wie zu erwarten war funktionierte die Staubabscheidung der Filterkerzen. Im Rohgas wurde eine mittlere Konzentration von 136 mg/m_N^3 gemessen. Durch den Filter konnte die Staubkonzentration auf 3 mg/m_N^3 reduziert werden. Somit wurde ein Abscheidegrad von 98 % erzielt. Filternde Abscheider können Abscheidegrade von bis zu 99,9 % erreichen. Der Messbereich des verwendeten Staubmessgeräts liegt zwischen 10 - 300 mg/m_N^3. Der geringere Abscheidegrad könnte auf die Grenzen des Messgeräts zurückzuführen sein, da die

Staubkonzentration im Reingas außerhalb des Messbereichs liegt. Aus diesem Grund wurden die weiteren Staubmessungen mit einer gravimetrischen Staubmessung nach VDI 2066 gemacht.

Verbrennungsversuch mit zusätzlicher NO_x-Dosierung

Bei einem weiteren Verbrennungsversuch wurde ein alternativer Aufbau gewählt um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den im Prüfstand ermittelten Abscheideraten zu haben. Als Brennstoff wurden Holzpellets ausgewählt um eine möglichst saubere Verbrennung zu realisieren und somit schwankende CO-Emissionen, welche die katalytische Aktivität beeinflussen, zu vermeiden. Außerdem wurde ein weiterer Anschluss für Einbringung von Stickoxide in die Rauchgasleitung eingebaut. Da bei der Verbrennung von Holzpellets aufgrund der guten Brennstoffqualität relativ wenig Stickoxide entstehen, wurden zusätzlich Stickoxide aus Gasflaschen mittels MFC eindosiert. Es wurden zwei verschiedenen Mischungen getestet. Neben einem Gemisch, welches ausschließlich NO (Prüfgas 1) enthielt wurde auch eine Mischung aus NO und NO_2 (Prüfgas 2) verwendet. Die durchschnittliche Temperatur am Katalysator betrug erneut 220 °C. Der Verlauf der Emissionen ist in Abbildung 52 abgebildet.

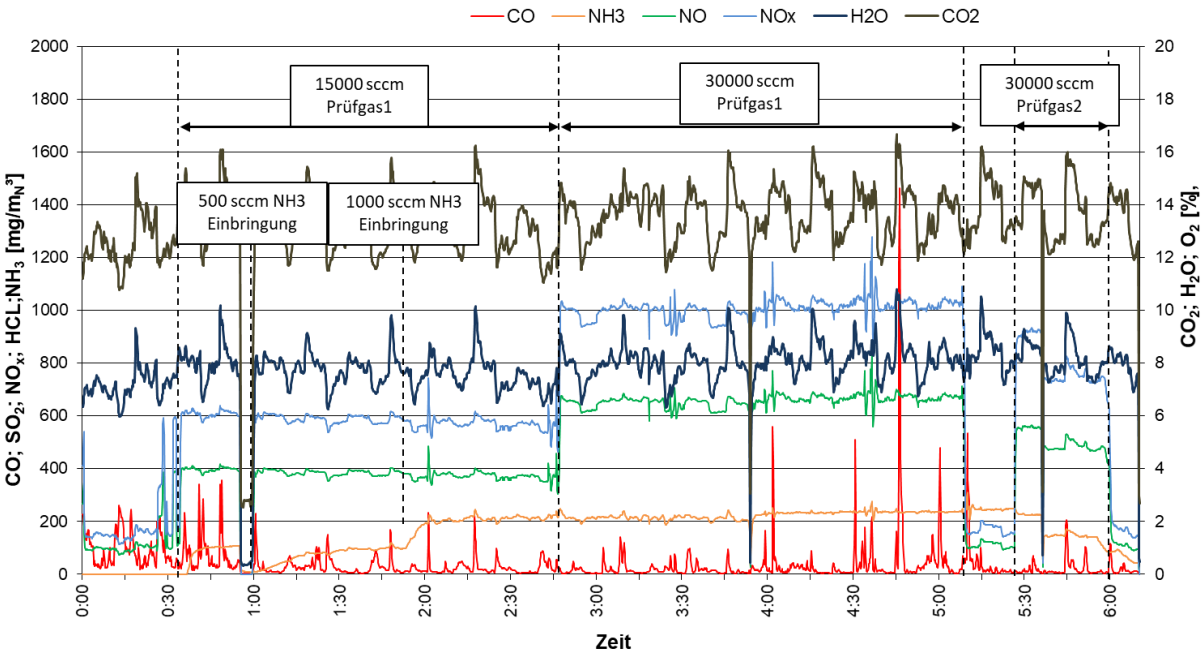


Abbildung 52: Emissionsverlauf des Verbrennungsversuchs

Bei der Verbrennung von Holzpellets konnte relativ schnell ein stabiler Betrieb realisiert werden. Nachdem niedrige CO-Werte erzielt wurden, erfolgte die Dosierung von NH_3 und NO. Zunächst wurde für NH_3 ein Wert von 500 sccm und für NO von 15000 sccm eingestellt, was einer Konzentration von ca. 400 mg/m_N^3 entspricht. Nachdem erneut keine Reduktion sichtbar war,

wurden sowohl NH_3- und NO-Konzentration erhöht. Um eine genauere Aussage treffen zu können erfolgte in Abbildung 53 nochmal die Darstellung von CO, NO und NH_3 für den relevanten Bereich.

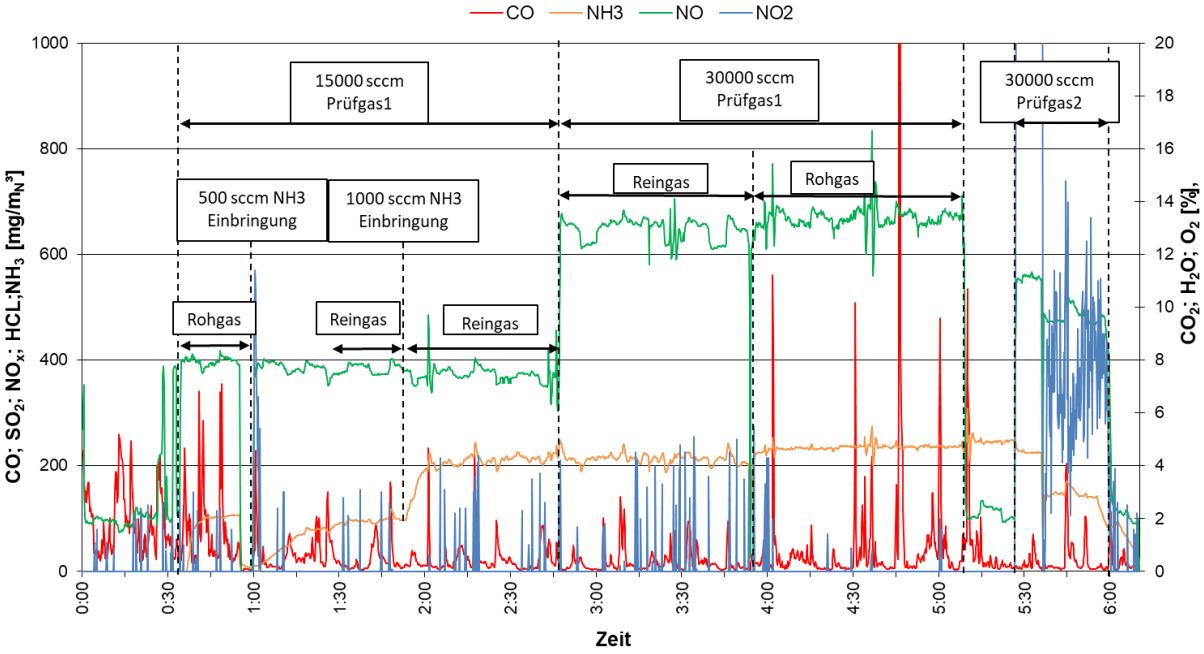


Abbildung 53: Emissionsverlauf der CO, NH_3-, NO- und NO_2-Emissionen

Auch eine Erhöhung der NH_3 und NO Konzetration brachte keine nennenswerte Steigerung der Reduktion von NO. Aus diesem Grund erfolgte in einem nächsten Schritt die Dosierung von NO und NO_2 (Prüfgas 2).

Nachfolgendes Diagramm zeigt den relevanten Bereich für die Beurteilung der NO-, NO_2 und NH_3-Verläufe.

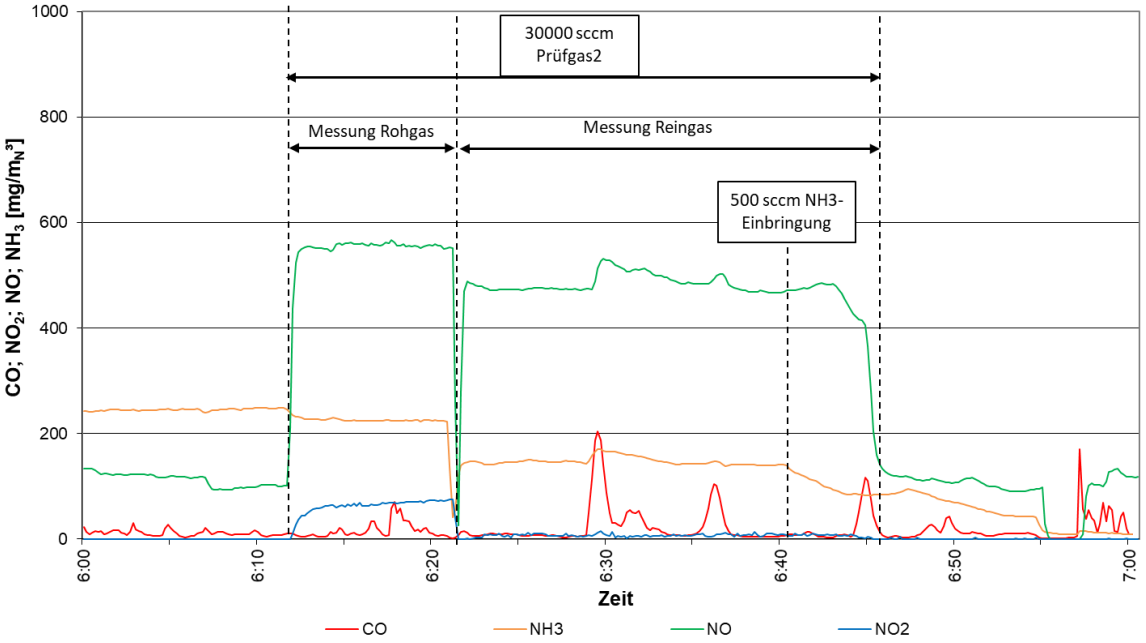


Abbildung 54: Emissionsverlauf der CO, NH_3-, NO- und NO_2-Emissionen

Aufgrund des niedrigen Fülldrucks der Prfügasflasche war die zeitliche Dauer der Untersuchungen begrenzt. Zunächst erfolgte die Rohgasmessung (6:12 – 6:22). Es stellten sich eine durchschnittliche NO-Konzentration von 557 mg/m_N^3 und bei NO_2 67,8 mg/m_N^3 ein. Ab 6:22 wurde die Reingasmessung gestartet. Nach der Umstellung war ein Rückgang von NO, NO_2 und NH_3 messbar. Außerdem wurden während der Reingasmessung zwei CO-Peaks (06:29 und 06:36) gemessen. Während des Auftretens der CO-Peaks ist ein Anstieg der NO und NH_3 Werte erkennbar. Um 06:41 wurde die NH_3-Konzentration von 1000 sccm auf 500 sccm reduziert, da diese nicht vollständig verbraucht wurde. Allerdings konnte die Auswirkungen dieser Reduktion nicht mehr untersucht werden, da um 06:45 die Prüfgasflasche aufgebraucht war. Die gemittelten Konzentrationen sowie die berechnete Abscheidung für Prüfgas1 und 2 sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Konzentrationen an NH_3, NO und NO_2 sowie deren Reduktionen

Einstellung an MFC	NH_3 – Rohgas [mg/m_N^3]	NH_3 – Reingas [mg/m_N^3]	NO – Rohgas [mg/m_N^3]	NO – Reingas [mg/m_N^3]	NO_2 – Rohgas [mg/m_N^3]	NO_2 – Reingas [mg/m_N^3]	**NO – Reduktion [%]**	**NO_2 – Reduktion [%]**	**NH_3 – Reduktion [%]**
15000 sccm Prüfgas1 / 500 sccm NH_3	103,20	97,00	398,00	384,40	-	-	**3,42**	**-**	**6,01%**
30000 sccm Prüfgas1 / NH_3 1000 sccm	234,80	213,30	670,00	646,90	-	-	**3,45**	**-**	**9,16%**
Prüfgas2	225,00	146,60	557,30	474,40	67,80	7,20	**14,88**	**89,38%**	**34,84%**

In Tabelle 17 ist die berechnete NO-Reduktion für die Versuche mit 3,42 % bzw. 3,45 % angegeben. Diese minimale Reduktion ist allerdings eher auf Ungenauigkeiten bzw. Messtoleranzen und Fehler bei der Mittelwertbildung zurückzuführen. Es ist eher davon auszugehen, dass hier keine Reduktion stattgefunden hat. Bei den Versuchen mit dem Prüfgas2 ist jedoch eine Reduktion feststellbar. Mit 14,88 % ist diese zwar deutlich geringer wie bei den Prüfstandversuchen (37 %), allerdings war die Raumgeschwindigkeit bei dem Verbrennungsversuch mit 4.781 1/h verglichen mit dem Prüfstandversuchen (3.055 1/h) ebenfalls höher. Außerdem wird vermutet, dass mit steigender NO_2-Konzentration eine höhere NO-Reduktion möglich wäre. Die NO_2-Konzentration im Rohgas war mit 67,8 mg/m_N^3 relativ gering. Bei den Prüfstandtest lag diese mit durchschnittlich 179 mg/m_N^3 ebenfalls höher. Da die Reduktion von NO_2 mit vorhanden Katalysator fast immer vollständig umgesetzt wird wäre eine Oxidation von NO in NO_2 hilfreich um Verbrennungsgase vollständig zu entsticken.

3.3.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die getesteten Einbringsysteme für AdBlue Einbringsysteme zeigten alle nicht die gewünschten Ergebnisse. Bei Einstoff-Druckdüsen bilden sich verhältnismäßig große Tropfen, was die chemischen Reaktionen verlangsamt. Außerdem waren der geringe Sprühwinkel und die hohe Strömungsgeschwindigkeit und ein Grund warum Einstoff-Düsen erst gar nicht für Heißtest ausgewählt wurden. Bei den getesteten Zweistoffdüsen waren die Sprühwinkel und Tropfengröße deutlich besser, weshalb die auch für Heißlufttest ausgewählt wurden. Allerdings muss erwähnt werden, dass während den Recherchen keine Zweistoffdüsen gefunden wurde, welche für explizit für das Medium AdBlue ausgelegt sind. Die meisten verfügbaren Zweistoffdüsen sind für das Medium Wasser ausgelegt. Zudem stellte die niedrige Fördermenge, welche bei dem Versuchen benötigt wird eine zusätzliche Herausforderung dar, weil die meisten Zweistoffdüsen für größere

Bereiche ausgelegt sind. Bei den Versuchen im Filter zeigte sich relativ schnell, dass eine Installation im Filter (Heißgasraum) nicht möglich ist. Ab Temperaturen von circa 150 °C konnte kein Durchfluss mehr realisiert werden. Aus diesem Grund wurde eine Befestigung an der Außenseite des Filters getestet, dies war doch für Zweistoffdüse der Herstellers MC möglich. Ein weiteres alternatives Einbringsystem mittels Ultraschallvernebler war nicht erfolgreich.

Mit dieser Versuchsanordnung war es möglich die Umwandlung von AdBlue mit und ohne Katalysator zu untersuchen. Bei den Versuchen ohne Katalysator zeigte sich, dass nur eine unzureichende Umwandlung von durchschnittlich 20 – 30 % erzielt werden konnte, welche auf die Thermolysereaktion zurückzuführen ist. Eine deutliche Steigerung der Ammoniakausbeute konnte mittels Katalysator erzielt werden. Hier konnte bis zu 85 % des eingebrachten AdBlues umgewandelt werden. Die Anwesenheit von TiO_2 wirkt sich somit positiv auf die Umwandlung von AdBlue aus, wenngleich die eingebrachte Menge nicht vollständig umgewandelt werden konnte. Bei sämtlichen Testreihen waren nach den Versuchen Harnstoffablagerung im Filter erkennbar. Da für geringere AdBlue Mengen höhere Umwandlungsraten erzielt wurden ist das Verhältnis von Katalysator und eingebrachter Reduktionsmittelmenge entscheidend.

Die durchgeführten Verbrennungsversuche haben gezeigt, dass der hergestellte Katalysator ausschließlich in Anwesenheit von NO_2 Stickoxide reduziert. Bei Versuchen in denen lediglich NO im Abgas vorhanden war zeigte der Katalysator keine Wirkung. Diese Eigenschaft ist für die Verbrennung von Biomasse nicht praktikabel, da hier vor allem NO als Stickoxid entsteht. Aus diesem Grund muss der Katalysator weiter optimiert werden bzw. ein vorgeschalteter Oxidationskatalysator installiert werden. Die Verbrennungsversuche lassen zudem vermuten, dass die Anwesenheit von CO die Reduktion von Stickoxiden hemmt. Hierzu müssen allerdings noch weitere Versuche gemacht werden. Ebenfalls muss die Auswirkung von NO_2 noch weiter untersucht werden. Eine Steigerung des NO_2-Anteil könnte somit auch die Reduktion von NO begünstigen.

3.4 Wirtschaftlichkeit, Marktanalyse, Risikomanagement und Umwelteffekte

Das Projekt verfolgte zwei zentrale technische Ziele: Zum einen war es das Ziel ein Verfahren zur Herstellung katalytisch-aktiver Filterkerzen zu entwickeln, das die Herstellung von Filterkerzen entsprechend den Produktstandards ermöglicht. Ein entsprechendes Verfahren konnte erfolgreich entwickelt werden (vgl. Kapitel 3.1).

Das zweite zentrale Ziel, die Demonstration der Reduktion im Realbetrieb, konnte jedoch nicht erreicht werden. Aus diesem Grund wurde kein systemischer Abgleich mit anderen Reduktionsverfahren durchgeführt, sondern stattdessen eine Kostenbewertung der Herstellkosten durchgeführt.

Tabelle 18 zeigt die Zusammensetzung der Materialkosten im Labormaßstab für die Kupfer-Zeolith Variante (über 4.200 EUR pro Cluster) im Vergleich zur Kupfer-Sol-Gel Variante (ca.700 EUR pro Cluster) für die Herstellung eines vollständigen Clusters.

Tabelle 18: Zusammenstellung Materialkosten Labormaßstab für die Kupfer-Zeolith Variante

Materialien:			Preis	Größe	
ZSM5	0,3	€/g	300,00	1	kg
DMF	0,039	€/ml	39,00	1	l
Ethanol	0,0156	€/ml	15,60	1	l
Kupfer(II)-nitrat Hemi(pentahydrat)	0,03333	€/g	33,33	1	kg
Destilliertes Wasser	0,0008	€/ml	0,80	1	l
wässrige Ammoniaklösung	0,015	€/ml	15,00	1	l
Ein Batch:	Menge			Kosten	
ZSM5	57	g		17,1	€
DMF	350	ml		13,65	€
Ethanol	1000	ml		15,6	€
Kupfer(II)-nitrat Hemi(pentahydrat)	45	g		1,49985	€
Destilliertes Wasser	500	ml		0,4	€
wässrige Ammoniaklösung	50	ml		0,75	€
			Gesamt	**48,99985**	**€**
Kat pro Batch	52,0	g			

Kosten Katalysator	**0,9**	**€/gKat**		
Beladung Filterkerze	10,0	Ma.%		
Gewicht Filterkerze	755,0	g		
Masse Kat./Kerze	75,5	gKat		
Kosten/Kerze	71,1	€	Idealfall! (Ohne Verluste)	
aktuell Wirkungsgrad von	0,3			
tatsächliche Koste/Kerze	264,2	€		
Kosten/Cluster	4228,0	€	1138,3	€

Tabelle 19: Zusammenstellung Materialkosten Labormaßstab für die Kupfer-Sol-Gel Variante

Materialien:	ungefährer Preis		Menge		Preis	Größe	
Kupfer(II)-nitrat Hemi(pentahydrat)	0,03333	€/g	33,33	kg	33,33	1	kg
Tetra-n-butylorthotitanat	0,12172	€/ml	121,72	l	60,86	0,5	l
Ethanol absolut	0,018876	€/ml	18,876	l	47,19	2,5	l
Essigsäure 2-molar	0,0945	€/ml	94,5	l	94,5	1	l
Destilliertes Wasser	0,0008	€/ml	0,8	l	0,8	1	l

Einsatzstoffe für ca. 1 L SG	Menge		Kosten	
Kupfer(II)-nitrat Hemi(pentahydrat)	69	g	2,29977	€
Tetra-n-butylorthotitanat	230	ml	27,9956	€
Ethanol absolut	730	ml	13,77948	€
Essigsäure 2-molar	16	ml	1,512	€
Destilliertes Wasser	16	ml	0,0128	€
		Gesamt	**45,60**	**€**

Kat aus 1 l SolGel	80,0	g		
Kosten Katalysator	**0,6**	**€/gKat**		
Beladung Filterkerze	5,0	Ma.%		
Gewicht Filterkerze	755,0	g		
Masse Kat./Kerze	**37,8**	**gKat**		
Kosten/Kerze	21,5	€	Idealfall! (Ohne Verluste)	
aktuell Wirkungsgrad von	0,5			

tatsächliche Kosten/Kerze	45,6	€		
Kosten/Cluster	729,6	€	344,3	€

D ANHANG

D.1 Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis wurde dem Projektträger in einem separaten Schreiben übergeben.

D.2 Veröffentlichungen

D.2.1 Artikel in wissenschaftlichen Fachzeitschriften

- Walberer J, Giovanny M, Meiller M, Weih C and Hornung A (2018) Development and Tests of a Combined Filter for NO x Particulates, and SO 2 Reduction. Chemical Engineering & Technology 41(11): 2150–2158, DOI:10.1002/ceat.201800110.

Zudem flossen Teilergebnisse aus DAnkEE in folgende Dissertation ein:

Giovany Andres Mateus Batanero: Development of a Catalyst for Flue Gas Cleaning in Biomass Power Plants - Entwicklung eines Katalysators zur Abgasreinigung für Biomassekraftwerke; Dissertation, 7.10.2019

D.2.2 Konferenzbeiträge

- Julian Walberer, Martin Meiller: „Stickoxidminderung in Biomassefeuerungen – Innovative Ansätze für primär- und sekundärseitige NOx-Minderung“, 8. Fachkolloquium „Innovative und selbstüberwachende Verbrennungs- und Abgasbehandlungstechnologien zum Einsatz in Biomassefeuerungen (Heizkessel und Einzelraumfeuerungsanlagen) ; 21.05.2019; Stuttgart (Vortrag)

- Julian Walberer, Martin Meiller, Robert Daschner, Andreas Hornung: Stickoxidminderung in dezentralen Biomassefeuerungen – Innovative Ansätze für primär- und sekundärseitige NOx-Minderung; 8. Fachkolloquium „Innovative und selbstüberwachende Verbrennungs- und Abgasbehandlungstechnologien zum Einsatz in Biomassefeuerungen (Heizkessel und Einzelraumfeuerungsanlagen) ; 21.05.2019; Stuttgart (Konferenzbeitrag)

- Julian Walberer: 03KB143 DAnkEE Vorstellung neue Projekte, 8. Statuskonferenz, Energetische Biomassenutzung; ISSN 2698-6809; ISBN 978-3-946629-27-6

- Julian Walberer, Martin Meiller: “Combined filter material for emission reduction in an internal combustion engine fired with bioliquids”; Presentation held at EUBCE 2019, 27th European Biomass Conference & Exhibition, 27 - 31 May 2019, Lisbon, Portugal,

- Julian Walberer, Martin Meiller, Robert Daschner, Andreas Hornung: "Combined filter material for emission reduction in an internal combustion engine fired with bioliquids"; EUBCE 2019, 27th European Biomass Conference & Exhibition, 27 - 31 May 2019, Lisbon, Portugal, Conference proceedings

- Julian Walberer, Martin Meiller: "New filter technology for combined NO_X and dust emission reduction – From laboratory to practice"; 6. Central European Biomass Conference, 24.01.2020, Graz

D.2.3 Bachelor- und Masterarbeiten

- Yu Han Tai: Development of a Catalytic Active Filter Material for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides;

- Maximilian Leitl: Entwicklung und Erprobung von Katalysatoren für den Einsatz in einem kombinierten Filter zur Minderung von Stickoxid- und Staubemissionen

- Simone Geyer: Inbetriebnahme und Optimierung eines kombinierten Filters zur Reduktion von NOx und Staubemissionen einer Biomasse-Verbrennungsanlage

D.3 Literaturverweise

[1] Herding Filtertechnik GmbH – Datenblatt Herding ALPHA

[2] 8. Abscheider-Fachgespräch – „Partikelabscheider in Biomassefeuerungen", DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum

[3] Kaltschmitt et al. Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2. Auflage, S. 544.

[4] FVH – Stellungnahme, Novellierung der 1. Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum BImSchG, 23.03.2016

[5] BIOS BIOENERGIESYSTEME GmbH – CFD-based plant development - Key information regarding CFD simulations

[6] Kaltschmitt Martin, Hartmann Hans und Hofbauer Hermann – Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren

[7] S. Bönig, G. Mittler, R. Jeschar, P. Dietz, Trockene Entschwefelung von Abgasen im Niedertemperaturbereich, 2001, Springer-Verlag, Technische Univeristät Clausthal, DOI: 10.1007/978-3-642-59551-6_18

[8] S. Heidenreich, M. Nacken, M. Hackel und G. Schaub, „Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams," Powder Technology, pp. 86-90, 06 03 2007

[9] M. König, M. Matthes, I. Hartmann, D. Döhling und A. Pomraenke, „Demonstration von Verfahren zur kombinierten Reduktion von Stickoxiden und Feinstaub an Biomassefeuerungen. Abschlussbericht," Leipzig, 2017

[10] S. R. Ness, G. E. Dunham, G. F. Weber und D. K. Ludlow, „SCR Catalyst-Coated Fabric Filters for Simultaneous NOx and High-Temperature Particulate Control," Environmental Progress, 02 1995

[11] W. Cha, S. H. Ehrman und J. Jurng, „CeO2 added V2O5/TiO2 catalyst prepared by chemical vapor condensation (CVC) and impregnation method for enhanced NH3-SCR of NOx at low temperature," Journal of Environmental Chemical Engineering, pp. 556-563, 30 Oktober 2015

[12] D. Fino, N. Russo, G. Saracco und V. Specchia, „A multifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NOx," Chemical Engineering Science, 2004

[13] Z. Liu, H. Su, B. Chen, Chen, J. Li und S. I. Woo, „Activity enhancement of WO3 modified Fe2O3 catalyst for the selective catalytic reduction of NOx by NH3," Chemical Engineering Journal, pp. 255-262, 23 April 2016

[14] G. Yuan, H. Wu, G. Yang, Y. Zhu, P. Liu, C. Tao und K. Zheng, „Integrated Dust Removal and Denitration Using a Dual-Layer Granular Bed Filter with SCR Catalyst," Water Air Soil Pollut, 2020

[15] W. Weisweiler, „Entfernung aus Stickstoffoxiden aus sauerstoffhaltigen Automobil-Abgasen," Chemie Ingenieur Technik, pp. 441-449, 2000

[16] A. Lundström, T. Snelling, P. G. P. Morsing, E. Senar und O. Louise, „Urea decomposition and HNCO hydrolysis studied over titanium dioxide, Fe-Beta and y-Alumina," Applied Catalysis B: Environmental, pp. 273-279, 17 Mai 2011

[17] O. Kröcher, M. Elsener und E. Jacob, „Neue Reduktionsmittel für die Low NOx-SCR-Technik," 2008

[18] E. Jacob, „Perspektive der mobilen SCR-Technologie," in Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Aachen, 2006

[19] W. Werner und F. Buchholz, „Fester Harnstoff als Ammoniakquelle für die katalysierte Stickstoffoxid-Minderung in Dieselabgasen nach dem SCR-Verfahren," Chemie Ingenieur Technik, Juli 2001

[20] D. Wilcox, „AdBlue use to treble as Euro-6 penetrates," This Week , p. 8, 1 Mai 2014

[21] S. Purcell, „What is diesel exhaust fluid (AdBlue), and how does it work," 30 OKtober 2020. [Online]. Available: https://www.caradvice.com.au/895111/what-is-diesel-exhaust-fluid-adblue-and-how-does-it-work/. [Zugriff am 20 Februar 2021]

[22] S. D. Yim, S. J. Kim, J. H. Baik, I. Nam, Y. S. Mok, J.-H. Lee, B. K. Cho und S. H. Oh, „Decomposition of urea into NH3 for the SCR Process," Industrial & Engineering Chemistry Research, pp. 4856-4863, 2 Juli 2004

[23] S. Benjamin und C. Roberts, „Significance of droplet size when injecting aqueous urea into selective catalytic reduction after-treatment system in a light-duty diesel exhaust," CURVE, Juni 2012.

[24] Z. Xu, J. Liu und J. Fu, „Experimental Investigaion On The Urea Injection And Mixing Module For Improving The Performance Of Urea-SCR In Diesel Engines," The Canadian Journal of Chemical Engineering, 6 Oktober 2017

[25] A. M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener und O. Kröcher, „Quantification of Gaseous Urea by FT-IT Spectroscopy and Ist Application in Catalytic Urea Thermolysis," Topis of Catalysis, 26 Februar 2013

[26] H. L. Fang und H. F. M. Da Costa, „Urea thermolysis and NOx reduction with and without SCR catalysts," Applied Catalysis B: Environmental, pp. 17-34, 31 Oktober 2003

[27] M. Eichelbaum, R. J. Farrauto und M. J. Castaldi, „The impact of urea on the performance of metal excanged zeoites for the selective catalytic reduction of Nox Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts," Applied Catalysis B: Environmental, pp. 90-97, 27 März 2010.

[28] W. C. Z. Yang, J. Zhou, H. Zhenyu und K. Cen, „Catalytic Performance of Zeolites on Urea Thermolysis and Isocyanic Acid Hydrolysis," Industrial & Engineering Cemistry Research, 2011

[29] A. M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, T. Schildauer und O. Kröcher, „Catalytic urea hydrolysis in the selective catalytic reduction of NOx: catalyst screening and kinetics on anatase TiO2 and ZrO2," Catalysis Science & Technology, 30 Oktober 2012

[30] Z.-c. Chen, W.-j. Yang, J.-h. Zhou, H.-k. LV, J.-z. Liu und K.-f. Cen, „HNCO hydrolysis performance in urea-water solution thermohydrolysis process with and without catalysts," Applied Physics & Engineering, pp. 849-856, 12 Oktober 2010.

[31] M. Kleemann, M. Elsener, M. Koebel und A. Wokaun, „Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts," Industrial & Engineering Chemistry Research, pp. 4120-4126, 2000 T.

[32] Todorova, D. Peitz, O. Kröcher und A. D. B. Wokaun, „Guanidinium Formate Decomposition on the (101) TiO2-Anatase Surface: Combined Minimum Energy Reaction Pathway Calculations and Temperature-Programmed Decomposition Experiments," The Journal of Physical Chemistry B, p. 1195–1203, 28 Oktober 2010.

[33] O. Kröcher, M. Elsener und E. Jacob, „Neue Reduktionsmittel für die Low NOx-SCR-Technik," 2008

[34] P. Sellner, Abschlusspräsentation zur Bachelorarbeit, 2020.

[35] Lechler Produktkatalog: https://www.lechler.com/fileadmin/media/kataloge/pdfs/industrie/katalog/DE/lechler_katalog_industrie_221.pdf

[36] Julian Walberer, Martin Meiller: "Combined filter material for emission reduction in an internal combustion engine fired with bioliquids"; Presentation held at EUBCE 2019, 27th European Biomass Conference & Exhibition, 27 - 31 May 2019, Lisbon, Portugal,

D.4 Erfolgskontrollbericht

1. **Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen, auch zwecks Evaluierung von Förderprogrammen/-schwerpunkten/-konzepten**

Das Projekt DAnkEE war schwerpunktmäßig dem Bereich **Erschließung kostengünstiger Biomasserest- und Abfallstoffe außerhalb der Forst- und Landwirtschaft für die energetische Nutzung im Wärme und Strombereich** zugeordnet. Darüber hinaus sollten die Innovationen im Bereich der Rauchgasreinigung als grundlegende **Querschnittstechnologie** auch positiv auf die Ziele der Themenbereiche **Wärme aus Biomasse und Strom aus Biomasse** wirken.

Das Vorhaben zielte auf die Entwicklung einer effizienten Abgasreinigung um eine kostengünstige Nutzung von Biomasserest- und Abfallstoffen zu erreichen, wodurch indirekt zu einer Verbesserung der **Einsatzstoffflexibilität** beigetragen und die Nutzung biogener Reststoffe als Energieträger intensiviert werden sollte. So wird das nutzbare **Biomassepotenzial** erweitert und zu einem klimafreundlichen Wärmemarkt, sowie zu einer effizienten Erzeugung von Strom aus Biomasse beigetragen.

Im Bereich kleinerer bis mittlerer Feuerungsanlagen (< 5 MW FWL) fehlt es noch immer an adäquaten Lösungen für die NO_X-Minderung. Das Ziel des Vorhabens war es Technologien weiterzuentwickeln, die diese Lücke schließen können. Auch wenn im Rahmen des Projekts große und relevante Fortschritte erreicht wurden, so konnten die hochgesteckten Ziele im zentralen Bereich des Vorhabens nicht erreicht werden. Die Fortschritte zeigen sich jedoch weniger mit der erhofften Ausprägung auf den Markt als vielmehr hinsichtlich des technisch und wissenschaftlichen Erkenntnisgewinns. Folgende wichtige Schritte konnten erfolgreich bewältigt werden:

- Weiter- und Neuentwicklung sowie erfolgreicher Test von Katalysatoren für die Anwendung im Labor
- Weiterentwicklung Entwicklung und Test eines Herstellungsverfahrens für die Aktivierung von Filterkerzen und Clustern
- Nachweis der katalytischen Aktivität im Labormaßstab
- Herstellung von katalytisch-aktiven Clustern im betriebstechnisch relevantem Maßstab
- Bau und Test eines kombinierten Filters
- Konzeption als Nachrüstlösung
- Test unterschiedlicher Einbringungssysteme für AddBlue.

Zusammenfassend: Ein relevanter Sprung im Technologie-Readiness-Level wurde erreicht. Im Technikum ist der Nachweis einer erfolgreichen Abscheidung noch nicht gelungen. Zeitliche sowie finanzielle Limitationen ließen jedoch nur eine geringe Anzahl an Versuchen zu, so dass es möglich und sinnvoll ist an das Erreichte anzuknüpfen und die Entwicklung für eine weitere Optimierung

fortzusetzen. Insbesondere, da in [36] gezeigt werden konnte, dass die Anwendung mit realen Abgasen (in diesem Falle Abgase aus Motoren) erfolgreich mit einer Reduktionsrate von 80% gezeigt werden konnte.

2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens im Vergleich zu den ursprünglichen Zielen, erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen (max. 4000 Zeichen)

Im Bereich kleinerer bis mittlerer Feuerungsanlagen (< 5 MW FWL) fehlt es noch immer an adäquaten Lösungen für die NO_X-Minderung. Das Ziel des Vorhabens war es Technologien weiterzuentwickeln, die diese Lücke schließen können. Auch wenn im Rahmen des Projekts große und relevante Fortschritte erreicht wurden, so konnten die hochgesteckten Ziele im zentralen Bereich des Vorhabens, der Wirksamkeit des Prototypen im Betrieb mit realen Abgasen, nicht erreicht werden.

1. Upscale von Herstellungsverfahren für kombinierte Katalysatoren:

Ursprüngliches Ziel: Zunächst gilt es ein von Fraunhofer UMSICHT entwickeltes Herstellungsverfahren zur Aktivierung kombinierter katalytischer Filter von TRL 4 auf Stufe 6 weiterzuentwickeln. Der Schwerpunkt hierbei ist die Effizienz der katalytischen Aktivierung um die Verluste an katalytischem Material möglichst gering zu halten.

Bewertung: Es ist gelungen wie in Kapitel 3.1. dargestellt ein Herstellungsverfahren zu konzipieren, zu entwickeln und zu testen, das die Herstellung und Aktivierung kompletter Kerzen und damit auch die Herstellung von Filterkerzen-Clustern ermöglicht. Durch die innovative Anordnung, das Fördern des Sols bzw. der Imprägnierflüssigkeit von innen nach außen, die gezielte zonenweise Beschichtung, die gute Steuerbarkeit sowie die Kreislaufführung wird eine äußerste effiziente Aktivierung erreicht.
Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die auf diese Weise produzierten Kerzen im Labor ausreichend hohe Abscheidungsraten erreichen konnten.

2. Entwicklung und Test eines Filterprototyps

Ursprüngliches Ziel: Schwerpunkt des Projekts ist die Demonstration der Praxistauglichkeit der entwickelten Technologie. Dazu wird ein Prototyp gefertigt und getestet, welcher auf Basis des Herding Alpha Filters gebaut wird. Der Prototyp soll folgende technischen Kennzahlen erreichen (TRL 6):

- hohe Staubabscheiderate von über 99 %
- NOx-Abscheidung von über 70 % im Temperaturbereich von 150°C

- Höhere Effizienz des Kessels durch niedrige Betriebstemperatur des Katalysators.
- Minimierung des NH_3-Schlupfs verglichen mit konkurrierenden Verfahren.
- Aufgrund der kombinierten Anordnung ist eine platzsparende Konstruktion möglich, welche beispielweise für bestehende Anlagen als Nachrüstoption interessant ist. Außerdem wird ein modularer Aufbau der Filtereinheit angestrebt. Vorteil dieser Konzeption ist, dass je nach Situation und den zu erwartenden Schadstoffkonzentrationen der Filter anwendungsspezifisch angepasst werden kann.

Bewertung:
Es wurde ein Prototyp auf Basis des Herding Alpha Filters entwickelt, gebaut und getestet. Der Prototyp erreichte folgende technische Kennzahlen.

- Die gewünschte Staubabscheiderate wurde erreicht.
- Im Labor konnte eine NOx-Abscheidung von über 50% im Temperaturbereich von 200°C erreicht werden Im Technikum konnte in den Versuchen keine signifikante Reduktion erreich werden. Die möglichen Gründe wurden in Kapitel 3.3 detailliert erläutert. Positiv stimmt, dass in einem anderen Projekt, gezeigt werden konnte, dass auch mit realen Abgasen (BHKW) hoffe Reduktionsraten möglich waren.
- Eine höhere Effizienz des Kessels durch niedrige Betriebstemperatur des Katalysators konnte auf Grund der mangelnden Abscheidung nicht gezeigt werden, ebenso in Bezug auf die Minderung des NH_3-Schlupfs.
- Es wurde ein modular aufgebauter Filter entwickelt, der auch nachgerüstet werden könnte.

3. Fortschreibung des Verwertungsplans

3a. Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom AN oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u.a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten

Im Zuge des Projekts wurden keine Schutzrechte oder Patente angemeldet.

3b. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Auftragende (mit Zeithorizont) - z.B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für

verschiedene Anwendergruppen/ industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien

Fraunhofer UMSICHT konnte sich im Kontext der Entstickungs-Technologien etablieren. Die vorhandenen Technologien zur Herstellung katalytisch-aktiver Komponenten können ebenso wie der Prototyp für weitere Forschungsvorhaben genutzt werden. Durch das Vorhaben konnte eine verstärkte Vernetzung zu Partnern innerhalb der Fraunhofer-Gesellschaft erreicht werden. Hier laufen intensive Gespräche mit Partnern innerhalb und außerhalb der FhG um Folgevorhaben auf den Weg zu bringen. Kern dabei ist die Lösung der bestehenden Herausforderungen in Bezug auf den Mangel an Reduktionseffizienz im Prototypen beim Abgasen aus der Biomasse-Verbrennung. Folgevorhaben befinden sich in der Vorbereitung und sollen in 2023 eingereicht werden. Derzeit laufen an das Vorhaben anschließende Überlegungen und Arbeiten, um die Ursachen genauer zu spezifizieren und zielgerichtet eine Lösungsstrategie vorzulegen.

Darüber hinaus konnten Erkenntnisse aus dem Vorhaben in Bezug auf die Aufbringung von Katalysatoren in einem anderen Anwendungsfeld (Filtergewebe) erreicht werden. So konnte ein größerer Auftrag direkt aus der Industrie gewonnen werden, in dem Erkenntnisse aus dem Vorhaben DAnkEE wirkungsvoll in die Nutzung eingebracht werden konnte. Hier konnte erfolgreich eine parallele Entwicklung mit einem deutschen Unternehmen einer anderen Branche gestartet werden.

Parallel konnte gezeigt werden, dass die Katalysatoren in der Anwendung mit realen Motorabgasen katalytisch wirksam sind [36].

Zusammenfassend gibt es drei wirtschaftliche Verwertungsstränge:

- Kooperation mit Industrieunternehmen im Kontext katalytisch-aktiver Filtermedien (Gewebe) (laufend)
- Arbeit an einem Folgevorhaben für DAnkEE um den Stand der Entwicklung aufzugreifen und fortzuführen.
- Nutzung der geschaffenen Geräte und Infrastruktur für Folgevorhaben in anderem Kontext (Aktivierung von Trägern aus Pflanzenkohle) (ab 2023 geplant im Rahmen der Zusammenarbeit mit einem internationalen Stipendiaten)

3c. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Auftragende (mit Zeithorizont) - u.a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z.B. für weitere öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u.a. einzubeziehen

Der Austausch, der durch DAnkEE mit Partnern innerhalb der FhG, in der Forschungslandschaft und nicht zuletzt der Industrie initiiert werden konnte, zeigt seine Wirkung durch die vielfältigen Beiträge zu nationalen (z.B. Statuskonferenz) und internationalen (EUBCE, CEBC).

F&E Zusammenarbeit mit einem Unternehmen mit Sitz in Deutschland.

Dazu erfolgte katalysiert durch DAnkee die erfolgreiche Vernetzung mit der Silesian University (SUT), die in verschiedene gemeinsamen Projektaktivitäten. Darunter ein laufendes Vorhaben, ein offener Antrag dazu eine weitere Skizze im Kontext der Katalyse in Vorbereitung.

Weiterhin konnte der Kontakt zur University of Cincinnati gestärkt werden. Leider musste der mit der Universität etablierte Austausch von Studierenden wurde wegen der Corona-Pandemie abgebrochen werden.

3d. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte

4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Keine unmittelbaren.

Allerdings war die für das Vorhaben kritischste Erkenntnis, dass die Abreinigung über den Druckstoß in signifikantem Umfang den Katalysator von der Kerze lösen kann.

Bedingt durch diese Erkenntnis mussten wie bereits in Kapitel 3.1 dargestellt, vertiefte Anstrengungen unternommen werden, um alternative Routen zu entwickeln, was mit dem SolGel-Verfahren erfolgreich gelang.

5. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Ausgabenplanung:

Die Ausgabenplanung wurde über die Projektlaufzeit eingehalten. Kostensteigerungen bedingt durch die angespannte wirtschaftliche Situation im Kontext der Corona-Krise konnten trotz erheblicher Herausforderungen abgefedert werden.

Für eine detaillierte Übersicht über die Ausgaben wird auf den Verwendungsnachweis verwiesen.

Zeitplanung:

Bedingt durch die Corona-Pandemie und den damit verbundenen Einschränkungen, kam es seit März 2020 zu diversen Verzögerungen, welche die ursprüngliche Arbeits-, Zeit- und Kostenplanung beeinflusst haben. Sämtliche Verzögerungen sind auf die Corona Pandemie zurückzuführen und von Fraunhofer unverschuldet. Im Nachgang werden die wichtigsten Ursachen kurz erläutert.

Abbruch des Aufenthalts einer Austauschstudentin auf Anordnung der Hochschule

Während des ersten Lockdown musste eine Studierende aus den USA (University of Cincinnati), welche das Projekt unterstützen sollte, bereits nach nur sechs Wochen unerwartet ihre Heimreise antreten (geplantes Praktikum 24 Wochen). Es konnte kein kurzfristiger Ersatz gefunden werden, weshalb die geplanten Arbeiten von wissenschaftlichem Personal übernommen werden musste (insbesondere die Aktivierung der Filterkerzen). Dies hat zum einen die Arbeiten verzögert und darüber hinaus auch höhere Kosten verursacht.

Längere Lieferzeiten für Chemikalien und Anlagenkomponenten

Längere Lieferzeiten machten sich überwiegend bei der Beschaffung von Chemikalien bemerkbar, welche für die Herstellung der Katalysatoren benötigt wurden (z. B. Ethanol). Aber auch bei Anlagekomponenten, welche aus dem Ausland beschafft wurden (z. B. Mass Flow Controller), hatten aufgrund der Covid-19 Pandemie längere Lieferzeiten.

Hygienekonzept am Standort

Am Fraunhofer Standort Sulzbach-Rosenberg wurde ab dem 16.03.2020 ein Hygienekonzept eingeführt, welches darauf abzielte Kontakte zu beschränken. Neben einer eingeschränkten Präsenz vor Ort wurden Maximalbelegungen für Büros, Labore und Technika festgelegt. Aus diesem Grund konnten Arbeiten zum Teil nicht wie gewohnt ausgeübt werden, was mit weiteren zeitlichen Verzögerungen verbunden war.

Aufgrund der oben genannten Gründen wurde eine Projektverlängerung um vier Monate, bis zum 31.12.2021, beantragt und bewilligt.