Abschlussbericht

FKZ: 01LS05016

Katalytisch-thermische Entsorgung methanhaltiger Schwachgase - MethaKat -

Laufzeit des Vorhabens 01.10.2006 bis 31.03.2010

Berichtszeitraum 01.10.2006 bis 31.03.2010

Auftraggeber
Bundesministerium für
Bildung und Forschung
Herr Dr. Jochen Stuck

Projektleiter
Daniela Böttge, IKTS

Bearbeiter
Dipl.-Ing. Daniela Böttge, IKTS
Dipl.-Krist. Jörg Adler, IKTS
Dr. Jürgen Pröter, DBFZ
Dipl.-Ing. Sebastian Höra, DBFZ
Dipl.-Ing. Matthias Endisch, IEC
Dr. Thomas Kuchling, IEC
Dr. Manfred Nacken, Pall
Dipl.-Ing. Jürgen Forsting, CDM
Dr. Roland Haubrichs, LAMBDA
Dipl.-Ing. Ivonne Görtz, LAMBDA

Dresden, September 2010

Inhaltsverzeichnis

I	**Kurzdarstellung**	**4**
I.1	Aufgabenstellung	4
I.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
I.3.1	Prinzipieller Lösungsweg	6
I.3.2	Meilenstein- und Ablaufplanung	7
I.3.3	Ablauf des Projektes	7
I.4	Stand der Wissenschaft und Technik, an den angeknüpft wurde	9
I.4.1	Bisherige Ansätze für die Entsorgung schwachmethanhaltiger Gase	9
I.4.2	Katalytische Gasreinigung	10
I.4.3	Patent und Schutzrechtslage	12
I.4.4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	12
II	**Eingehende Darstellung**	**13**
II.1	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	13
II.1.1	Materialwissenschaftliche Untersuchungen zum Katalysator und zur Trägerung	13
II.1.1.1	Entwicklung, Konditionierung und Charakterisierung der keramischen Träger	13
II.1.1.2	Auswahl und Synthese der Katalysatormaterialien	15
II.1.1.3	Beschichtungstechnologie und Dotierung	16
II.1.1.4	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysator/Träger	18
II.1.1.5	Untersuchungen zur Langzeitstabilität	18
II.1.2	Untersuchung der katalytischen/thermischen Effekte	19
II.1.2.1	Katalysatorscreening	19
II.1.2.2	Stabilitätsuntersuchung	29
II.1.2.3	Katalysatorauswahl	32
II.1.2.4	Kinetische Untersuchungen	33
II.1.3	Materialtechnisches Upscaling des Katalysatoreinsatzes	36
II.1.3.1	Simulation der thermomechanischen Belastung und Ableitung einer optimalen Geometrie	36
II.1.3.2	Keramtechnologische Umsetzung des Katalysatoreinsatzes für die Teststrecke und die Pilotanlage	42
II.1.4	Technologie-Upscaling Teststrecke	46
II.1.5	Reaktormodellierung	52
II.1.5.1	Validierung	54
II.1.5.2	Berechnung von Temperaturfeldern	56
II.1.5.3	Kennlinien für stabilen Betrieb	56
II.1.6	Pilotanlage	64
II.1.6.1	Verfahrenstechnisches Upscaling	64
II.1.6.2	Ausarbeiten der Mess-, Regel- und Steuerungstechnik für die Pilotanlage und Festlegung einzelner Betriebsparameter	67
II.1.6.3	Auslegung der Pilotanlage	68
II.1.6.4	Aufbau der Pilotanlage	70

II.1.6.5 Betrieb der Pilotanlage 73
II.1.6.6 Störfallbeseitigung und Veränderungen während des Versuchsbetriebs 74
II.1.6.7 Optimierung der Anlage basierend auf den Ergebnissen des Pilotbetriebes 75
II.1.6.8 Bewertung des Anlagenbetriebes auf der Deponie 75
II.1.7 Prognosen zur Wirtschaftlichkeit des Systems in der Praxis 80
II.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse und Gegenüberstellung zu den vorgegebenen Zielen 80
II.2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 82
II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 82
II.4 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses 83
II.5 Fortschritte bei anderen Stellen während der Laufzeit des Vorhabens 85
II.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen 85

I Kurzdarstellung

I.1 Aufgabenstellung

Große Teile des klimarelevanten Methanausstoßes in Deutschland sind für gegenwärtige Entsorgungs- bzw. Nachsorgetechnik nicht zugänglich, weil es für Schwachgase < 25 Vol.-% Methangehalt an einfachen, robusten und wirtschaftlichen Technologien mangelt. Das betrifft insbesondere Gase aus Siedlungsabfalldeponien und Kohlegruben.

Alle modernen Hausmülldeponien mit Abdichtungen, Abdeckungen und Gasfassungssystemen, kommen bezüglich der Deponiegasentwicklung nach einer (z.B. gasmotorischen) Nutzungsphase (55 bis 40 Vol.-% Methan) und einer Entsorgungsphase (40 bis 25 Vol.-% Methan, z.B. über Fackelanlagen) in eine sogenannte Nachsorgephase (s. Bild 1), in welcher für die Entsorgung der schwach methanhaltigen Gase (< 25 % Methan), keine technisch sichere und gleichzeitig wirtschaftlich tragbare Entsorgungstechnik mehr verfügbar ist. Dieses Gas wird bisher in der Regel ohne Entsorgungstechnik direkt in die Atmosphäre entlassen und trägt zur globalen Erwärmung bei. Methan besitzt ein um den Faktor 23 höheres Klimaschädigungspotenzial als CO_2. Aus Deutschlands Deponien werden innerhalb der Nachsorgephase von ca. 30 Jahren überschlägig 80 Mio. m^3 CH_4 pro Jahr emittiert (entsprechend ca. 1,4 Mio. t CO_2/a). Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Entsorgung von Grubengas aus Steinkohlebergwerken, wenn der Methangehalt unter diese kritische Grenze von < 25 Vol.-% fällt.

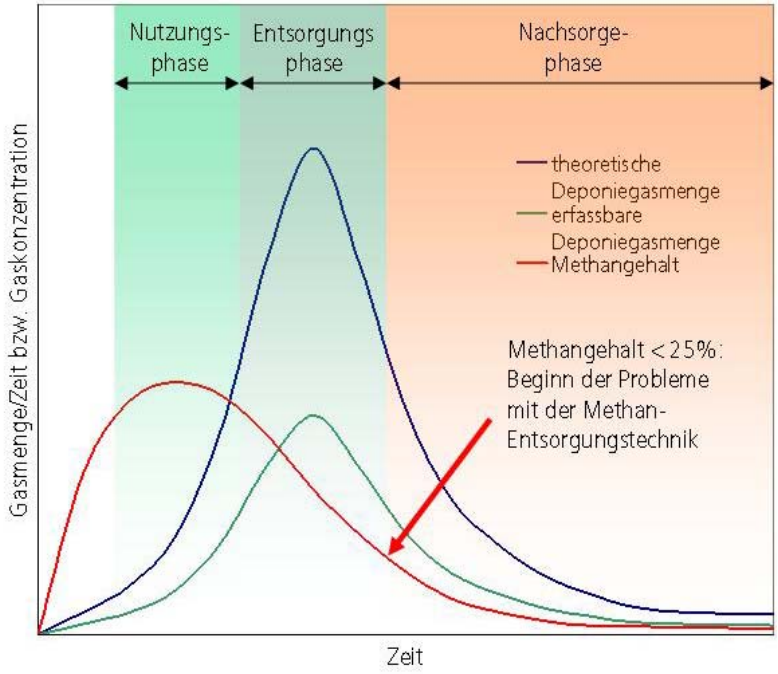


Abbildung 1: Typischer Verlauf der Gasproduktion einer Deponie

Ziel des Projekts „Gestützte thermische Entsorgung von methanhaltigen Schwachgasen“ ist daher die Entwicklung eines langzeitstabilen, keramisch geträgerten Katalysatoreinsatzes, der eine einfache und stabile Verbrennung von Schwachgasen (Methangehalt < 25 Vol.-%) gewährleisten

kann. Durch die Errichtung und Inbetriebnahme einer Pilotanlage mit abgestimmter Verfahrens- und Anlagentechnik soll die Einsatztauglichkeit der entwickelten Technologie im Regelbetrieb nachgewiesen werden. Im Projektergebnis soll letztendlich die Einführung einer robusten und preiswerten Technologie zur Schwachgasentsorgung von Deponie- und Grubengasen ermöglicht werden.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Arbeitsgruppe Carbidkeramik/Filterkeramik des IKTS arbeitet seit 1994 an der Entwicklung von Verfahren und Anwendungen von offenzelligen Schaumkeramiken [1]. Auf diesem Gebiet verfügt der Projektnehmer Fraunhofer IKTS im Zuge umfangreicher Material- und Bauteilentwicklungen z.B. für Brenner, Solarreceiver, Metallschmelzenfilter und Dieselpartikelfilter bereits über ein langjähriges Know-how. Für die Entwicklung und Fertigung von Schaumkeramiken standen verschiedene kleintechnische Fertigungsanlagen zur Verfügung, wie Dispergieranlagen für Suspensionen und spezialisierte Messtechnik, sowie Beschichtungsanlagen. Ebenso waren alle benötigten Charakterisierungsmethoden (BET, XRD, REM-EDX, Porosimetrie, Permeabilitätsmessungen, Dilatometrie etc.) im Institut vorhanden.

In der Vergangenheit wurden spezielle Wabenkatalysatoren entwickelt und erfolgreich zur Oxidation von Deponiegas mit einem Methangehalt von 17 Vol.-% eingesetzt. Weiterhin konnte die Eignung von Calcium-Aluminat-Katalysatoren auch im reduktiven Bereich für den Abbau von Teerkomponenten in Brenngasen Holzpyrolyse bzw. -vergasung erbracht werden. Als Hemmnis für eine Praxiseinführung stellte sich allerdings - ebenso wie bei den Untersuchungen zur Deponiegasentsorgung - die zu geringe mechanische Festigkeit heraus. Hier finden sich Ansatzpunkte für das Projekt MethaKat, in dessen Rahmen die guten katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren auf Calciumaluminat-Basis mit einer hohen thermisch-mechanischen Festigkeit verknüpft werden sollen. Weiterhin stellt das Thema Emissionsminderung ein bedeutendes Aufgabengebiet des DBFZ dar, welches bereits in verschiedenen Projekten inhaltlicher Schwerpunkt war und somit Erfahrungen zu Lösungsansätzen der vorliegenden Problematik vorhanden waren.

Pall Filtersystems GmbH Werk Schumacher ist weltweit führender Hersteller von keramischen Filterelementen für die Heißgasfiltration und wichtigster Anbieter von keramischen Filterelementen für die Filtration von aggressiven und heißen flüssigen bzw. gasförmigen Medien in der chemischen und verarbeitenden Industrie. Das Werk Schumacher verfügt über langjährige Fertigungserfahrung zur Herstellung und Sinterung verschiedener poröser Materialien (SiC, SiO_2, SiO_2-Al_2O_3, Al_2O_3) variabler Geometrie (z.B. Filterkerzen, Hohlzylinder, Platten, Scheiben) und über verschiedene Formgebungsverfahren wie z.B. Extrusions- und Stampfverfahren. Zusätzlich liegt spezielles Know-how zur Herstellung und Sinterung von unterschiedlichen feinporigen keramischen Membranen (SiO_2-Al_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2) über verschiedene Beschichtungsanlagen vor. Zudem arbeitet das Werk Schumacher seit 2001 an der Entwicklung von katalytischen Filterelementen [23 – 26], um mit derartigen bifunktionalen Filterelementen durch Vereinigung von Filtrations- und Katalyseeinheit zu einer katalytischen Filtereinheit die Investitions- und Prozesskosten für die Gasreinigung bei gleichzeitig steigenden Umweltanforderungen zu erniedrigen.

Die LAMBDA Gesellschaft für Gastechnik mbH beschäftigt sich mit der Entwicklung, Konstruktion, Herstellung, Wartung und Betriebsführung von Anlagen in den Bereichen Deponie-, Klär-, Bio- und Grubengas. Neben der etablierten Fackeltechnologie im Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturbereich liefert, betreibt und wartet LAMBDA Anlagen zur energetischen Nutzung der anstehenden Gase und bietet insbesondere Lösungen für die Behandlung von Schwachgasen aus Mülldeponien. Im Rahmen dieses Projektes konnte daher auf die Technologie einer bei LAMBDA entwickelten Kompaktanlage zur Schwachgasbehandlung zurückgegriffen und die standardmäßig

eingebaute Mess-, Steuer- und Regeltechnik für Pilotversuche genutzt werden. Die Planung und Auslegung einer MethaKat-Pilotanlage sowie die Vorbereitungen zum Pilotbetrieb auf einem Deponiestandort erfolgten zusammen mit der CDM Consult, GmbH.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

I.3.1 Prinzipieller Lösungsweg

Experimentelle Studien belegen, dass beim Einsatz von hochtemperaturstabilen sowie versinterungs- und vergiftungsresistenten Katalysatoren eine rückstandsfreie Verbrennung von Schwachgasen möglich ist. Für die Anwendung dieser Technologie besteht jedoch noch das Problem der Gewährleistung einer ausreichenden thermomechanischen Beständigkeit der Katalysatorformteile (siehe auch Abschnitt 1.4).

Diesen ungünstigen Eigenschaften des Katalysators soll durch die Verwendung einer stabilen Trägerung begegnet werden. Als Katalysatorträger sollen deshalb keramische Schäume mit guter thermomechanischer Stabilität und hoher Permeabilität entwickelt werden. Dafür kann beispielsweise Siliciumcarbid-Keramik verwendet werden, die aufgrund ihrer niedrigen Wärmedehnung und hohen Wärmeleitfähigkeit eine hervorragende Thermoschockbeständigkeit aufweist. Durch die Stabilisierung dünner Katalysatorschichten auf den hochpermeablen Strukturen soll die Funktionalisierung des Keramikträgers erreicht werden. Zur Umsetzung des Projekts ist die Aufteilung der Arbeiten in drei Skalierungsgrößen geplant. Abbildung 2 zeigt sind die einzelnen Arbeitsabschnitte unter Zuordnung der verschiedenen Projektpartner.

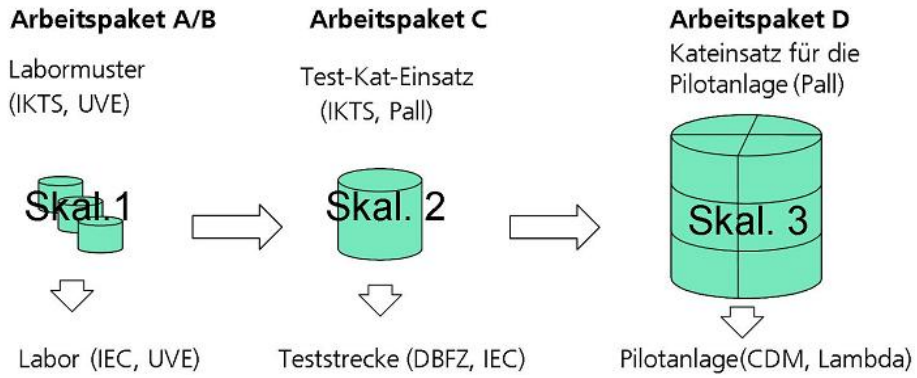


Abbildung 2: Darstellung der Arbeitspakete in 3 Skalierungsgrößen (nicht maßstäblich)

Im Labormaßstab erfolgen zunächst in Zusammenarbeit von IKTS und uve die beschriebenen materialwissenschaftlichen Entwicklungen zum Katalysator und zur Trägerung. Untersuchungen zu katalytischen und thermischen Effekten an den Labormustern durch das IEC sowie deren reaktionstechnische Bewertung dienen der Bestimmung kinetischer Prozessparameter sowie der Prozesssimulation. Diese Ergebnisse sollen zur Spannungsoptimierung für die gezielte Auslegung der Katalysatorformteile sowie zur verfahrenstechnischen Umsetzung der Teststrecke herangezogen werden. Die industrielle Umsetzung der geträgerten Katalysatoren erfolgt hierbei in Zusammenarbeit von IKTS, uve und Pall Schumacher. Aufbau und Durchführung praxisnaher Tests an der Teststrecke werden durch das IEC Freiberg sowie das DBFZ Leipzig realisiert um die Langzeitbeständigkeit des geträgerten Katalysators und des Schwachgas-Verbrennungsprozesses zu untersuchen. Mit der Auswahl eines Deponiestandortes, sowie der Errichtung und Inbetriebnahme einer Pilotanlage, durch die Projektpartner LAMBDA und CDM soll der Nachweis der Einsatztauglichkeit der entwickelten Technologie im Regelbetrieb erbracht werden. Eine abschließende betriebswirt-

schaftliche Bewertung von Fertigung und Betrieb dient dem Nachweis einer wirtschaftlichen Verwertbarkeit der Entwicklung.

Aus den genannten Zielstellungen und Lösungsansätzen wurden die folgenden Arbeitspakete abgeleitet:

AP A: Materialwissenschaftliche Untersuchungen zum Katalysator und zur Trägerung

AP B: Untersuchung der katalytischen/thermischen Effekte

AP C: Upscaling des Katalysatoreinsatzes

AP D: Pilotanlage

AP E: Weiteres Umsetzungskonzept und betriebswirtschaftliche Bewertung

Für ausführlichere Erläuterungen zu den Arbeitspaketen wird auf den Antrag verwiesen.

I.3.2 Meilenstein- und Ablaufplanung

Im Rahmen des Projekts wurden zwei Meilensteine festgelegt:

Der erste Meilenstein wurde zum 31.12.2007 festgelegt. Ziel des 1. Meilensteins war die Herstellung thermomechanisch stabiler Katalysatorbausteine im Labormaßstab. Als Katalysatorträger wurden dafür keramische Schäume mit guter thermomechanischer Stabilität und hoher Permeabilität entwickelt. Durch die anschließende Stabilisierung dünner Katalysatorschichten auf den hochpermeablen Strukturen wurde die Funktionalisierung des Keramikträgers erreicht. Das Ergebnis des ersten Meilensteins war eine stabil getestete Materialkombination Träger-Katalysator, welche sich zur Umsetzung von Schwachgasen eignet. Dieser Meilenstein wurde erfolgreich erreicht.

Der zweite Meilenstein wurde zum 30.09.2008 festgelegt. Ziel des 2. Meilensteins war es, die im 1. Meilenstein aufgezeigte Funktionsfähigkeit der entwickelten Katalysatorbausteine zur Umsetzung von Schwachgasen auch im nächst größeren Maßstab (Teststrecke am IE Leipzig) nachzuweisen. Im Ergebnis des materialtechnischen sowie verfahrenstechnischen Upscaling sowie der Auslegung der Pilotanlage sollten somit realistischen Rahmenbedingungen für Bau und Betrieb der Pilotanlage geschaffen werden. Auch dieser Meilenstein konnte fristgemäß eingehalten werden.

Zur Erfüllung der beiden Meilensteine wurden die entsprechenden Ergebnisse jeweils in Berichten zusammengefasst. Darüberhinaus erfolgte durch jeweils 2 Halbjährliche Zwischenberichte aller Projektpartner sowie durch einen jährlichen Gesamtzwischenbericht jeweils zum 31.03. des Jahres eine ausführliche Beschreibung der erreichten Ergebnisse.

Für die Darstellung des detaillierten Ablaufplanes und der beiden Meilensteine wird auf den Antrag verwiesen.

I.3.3 Ablauf des Projektes

Im Verlauf des Projekts wurden ein Kick-Off-Meeting, 2 Meilenstein-Treffen, ein Abschlussmeeting sowie zahlreiche Arbeitsgruppentreffen durchgeführt. Diese Treffen dienten der Präsentation erreichter Ergebnisse sowie der Abstimmung weiterer Arbeiten.

Nach Ablauf des Kalenderjahres 2008 traten bei der Übertragung der Technologie vom Teststrecken-Maßstab auf die Pilotanlage Verzögerungen auf, woraufhin eine zeitliche Verlängerung des Projekts sowie eine Mittelaufstockung vom IKTS beantragt wurden. Die Begründungen dafür sind im Folgenden aufgeführt.

Zeitliche Verlängerung

Für die Bearbeitung des Arbeitspunktes D (Pilotanlage) sind im Rahmen des Gesamtprojekts im Vergleich zum Meilensteinplan Verzögerungen bei der Inbetriebnahme und dem Betrieb der Pilotanlage aufgetreten. Diese waren einerseits damit zu begründen, dass durch die zweigleisige Materialentwicklung bei Pall und IKTS sowie das neue Katalysator-Design ein nicht unerheblicher Mehraufwand bei den Versuchen sowohl im Labormaßstab in Freiberg als auch auf der Teststrecke in Leipzig ergab. Durch diese zweigleisige Entwicklung konnte die Pilotanlage nicht endgültig geplant werden. Zudem gestaltete sich die Suche nach einem geeigneten Deponiestandort als sehr schwierig. Durch diese Verzögerungen konnte der Inbetriebnahmetermin (planmäßig 01.10.2008) nicht eingehalten werden. Es trat eine Verzögerung von mehr als vier Monaten auf.

Die zeitliche Verlängerung wurde am 07.05.2009 beantragt und am 07.10.2009 bewilligt.

Mittelaufstockung

Für den Arbeitspunkt D (Pilotanlage) war geplant, dass die im Labormaßstab entwickelte und getestete Materialkombination Katalysatorträger-Katalysator von der Firma Pall in den Pilotmaßstab übertragen werden sollte und das IKTS nur bei der Analyse des Verhaltens des Katalysatoreinsatzes im Pilotanlagen-Betrieb mitwirkt.

Da die Firma Pall nicht bereit war, die Investitionskosten für eine Zentrifuge in Höhe von ca. 120.000 Euro zu dem frühen Zeitpunkt des Entwicklungsprojektes zu erbringen, war eine Umsetzung des am IKTS entwickelten Schichtsystems bei Pall nicht möglich. Stattdessen wurde von Seiten der Fa. Pall in die günstigere Herstellvariante von Schaumkeramiken über die Walzentechnologie und dementsprechend in eine entsprechende Walzenmaschine mit Kosten in Höhe von ca. 20.000 Euro investiert. Darüber hinaus wurde von Pall ein Schichtsystem entwickelt, welches durch einfaches Dipcoating aufgebracht werden kann. Es war jedoch fraglich ob diese Beschichtung beim Betrieb der Pilotanlage dauerhaft stabil ist bzw. bleibt.

Aus diesem Grund wurde die vom IKTS entwickelte Materialvariante vom IKTS selbst in den größeren Maßstab übertragen, da diese Materialvariante im Vergleich zum Pall-System deutlich höhere Sicherheit für das Erreichen der Projektzielstellung bot. Das Pall-System sollte parallel getestet werden, da es bei Eignung Kostenvorteile verspricht und die industrielle Umsetzung mit geringeren Investitionen verbunden ist.

Der Antrag wurde am 03.02.2010 gestellt und am 23.03.2010 bewilligt.

I.4 Stand der Wissenschaft und Technik, an den angeknüpft wurde

Im Verlaufe der Standzeit einer Deponie verändert sich neben der aktuellen Menge des anfallenden Deponiegases vor allem auch die Gaszusammensetzung. Problematisch für die Entsorgung sind vor allem die Phasen, in denen die Methankonzentration unter 25 Vol.-% abfällt und sich dem Wert 0 annähert. Durch die Abnahme der Gasproduktion nach einer Standzeit von ca. 25 - 35 Jahren entsteht bei weiterer Besaugung im Deponiekörper ein Unterdruck, der mit einem Eintrag von Umgebungsluft in die Ablagerungen verbunden ist. Dieser Effekt wird durch atmosphärische Luftdruckschwankungen verstärkt. In der Folge wird Methan oxidiert, das CH_4/CO_2-Verhältnis sinkt auf Werte < 1 und es tritt zunächst Stickstoff, später auch Sauerstoff im Deponiegas auf1. Dieses Gas ist allein nicht brennfähig.

Trotz des langjährigen Abbaus von ca. 12 Mrd. t Steinkohle in Deutschland stehen allein im Ruhrgebiet noch ca. 85 Mrd. t Kohle an, die sich in dünnen Flözen, größerer Tiefe und den Zwischenräumen früherer Gruben befinden. Kohle kann bis zu 10 m^3 Gas/t Kohle enthalten. Die Nutzung von Grubengasen aus betriebenen und stillgelegten Steinkohlebergwerken wird in Deutschland erst in den letzten Jahren, speziell im Ruhrgebiet forciert. Hier steht zurzeit die energetische Nutzung, hauptsächlich zur Stromerzeugung im Mittelpunkt, aber auch hier entstehen die gleichen Probleme wie bei Deponien, wenn der Methangehalt unter 25 Vol.-% abfällt.

I.4.1 Bisherige Ansätze für die Entsorgung schwachmethanhaltiger Gase

Bisherige Entsorgungslösungen bestehen in einer Vermischung der schwachmethanhaltigen Gase mit Starkgasen (z. B. Erdgas), um den Weiterbetrieb der Fackelanlagen sicherzustellen. Dieses Verfahren ist jedoch aufgrund zusätzlicher Kosten für die Brennstoffe sowie negativer Ökobilanz (zusätzliche CO_2-Emissionen) i. d. R. weder ökonomisch, noch umweltpolitisch tragbar, zumal sich die Belastungen parallel zum Rückgang des Methangehaltes permanent erhöhen.

Ein neuartiges Verfahren zur Verbrennung von Deponieschwachgasen mittels einer Wirbelschichtfackel (IMG Rostock) wurde 2004 auf der Deponie Rönkendorf in Betrieb genommen. Derzeit wird die Anlage mit dem anstehenden Deponiegas (CH_4-Gehalt > 8,0 Vol.-%) betrieben. Im Rahmen eines F&E-Vorhabens sollen durch Verdünnung des Deponiegases auf einen CH_4-Gehalt < 5 Vol.-% weitere praktische Versuche durchgeführt und dabei die Ergebnisse aus der Laboranlage verifiziert werden. Jedoch ist das Konzept einer Wirbelschicht als sehr komplex einzuschätzen, da hierfür gleichmäßige Strömungsbedingungen im Reaktor gewährleistet werden müssen und gleichzeitig eine Abkühlung des Wirbelbettes zu vermeiden ist. Unklar ist die Modulierbarkeit der Anlage, d.h. inwieweit die Anlage an, im Laufe der Zeit abnehmende, Gasmengen angepasst werden kann. Zu den wirtschaftlichen Erfolgsaussichten können aufgrund des Prototyp-Stadiums noch keine Aussagen getroffen werden. Ebenso lässt der derzeitige Bearbeitungsstand noch keine abschließende Beurteilung der technischen Reife zu.

Eine weitere potenzielle Lösung besteht im Einsatz von Biofiltern [2], die aber wiederum sehr niedrige Methankonzentrationen <5 Vol% Methan und einen erheblichen Raumbedarf bei geringen Umsatzleistungen erfordern. Zudem sind die Lebensbedingungen der für die Umsetzung eingesetzten Bakterien genau einzuhalten, was häufig nicht zu gewährleisten ist.

Das Verfahren der nichtkatalytischen Oxidation, wie es in den USA zur Umsetzung des Methananteiles in ausziehenden Wettern von Steinkohlebergwerken (sog. VOCSIDIZER) oder im Bereich der Reinigung lösemittelhaltiger Abluft verwendet wird (z.B. ECOPURE, Fa. DÜRR), wurde vor kurzem in einer Pilotanlage auf der Deponie Barsbüttel/Hamburg (VOCSIBOX, Fa. Haase Energietechnik) angewendet [3,4,5]. Dabei wird das Gas an mindestens 800°C heißen, nichtkatalytischen Kera-

mikmassen umgesetzt. Um den Prozess autotherm betreiben zu können, muss die entstehende Wärme für die Aufwärmung der jeweils einströmenden (umzusetzenden) Gase/Luft regenerativ genutzt werden, wofür apparative Umsteuerungen für die Gaseinströmung vorgenommen werden (Regeneratorprinzip). Die Temperaturspitze im Katalysatorbett wandert dabei vom Eintritt zum Austritt, so dass auch aus diesem Grund von Zeit zu Zeit die Strömungsrichtung geändert werden muss. Die Einrichtungen für die Umsteuerung des Gasstromes und die großen Abmessungen des Reaktorbettes sind relativ aufwändig. Will man sich diese Technik für Deponiegase nutzbar machen, dann sind entsprechende Verdünnungen mit Luft vorzunehmen, da es sonst zu einer thermischen Überlastung der keramischen Speichermassen kommen kann. Um beispielsweise ein Deponiegas mit 17 Vol.-% CH_4 entsorgen zu können, wird eine Verdünnung auf 0,75 Vol.-% CH_4 herbeigeführt, wodurch das Volumen um ca. den Faktor 23 ansteigt. Nachteilig sind deshalb die hohen Investitions- und Betriebskosten dieser Technik aufgrund der großen zu behandelnden Gasvolumina und der Tatsache, dass die bestehenden Entsorgungsanlagen aus der Nutzungs- bzw. Entsorgungsphase nicht weiter verwendet und i.d.R. verschrottet werden. Bei der regenerativen Umschaltung entstehen außerdem Schlupfgase, die ohne Umsetzung in die Atmosphäre gelangen.

Damit kann konstatiert werden, dass für die Entsorgung von Abgasen mit geringen Methangehalten (< 15 %) derzeit keine anlagentechnisch sicheren, robusten und wirtschaftlich einsetzbaren Technologien zur Verfügung stehen. Derartige Gase werden zumeist ohne spezielle Behandlung in die Atmosphäre geleitet, woraus sich eine erhebliche Treibhausgasemission und damit klimarelevante Belastung ableitet. Das Problem gewinnt zukünftig weiter an Bedeutung, wenn Deponien, die sich derzeit noch in der Nutzungsphase befinden, in den Zeithorizont der Nachsorgung kommen, oder wenn die bisher im Ausbau begriffenen Grubengasnutzungen aufgrund sinkender Methankonzentrationen nicht mehr möglich sind.

I.4.2 Katalytische Gasreinigung

Durch den Einsatz von Katalysatoren, die an die Stelle der als Wärmespeicher fungierenden keramischen Massen treten, können die o.g. Nachteile abgestellt werden. Die Anwendung von Oxidationskatalysatoren für die Gasreinigung ist seit längerem bekannt und wird technisch sowohl für die Entsorgung von Bodenluft [6], als auch die Reinigung von Abgasen von Verbrennungsmotoren [7] eingesetzt. Bei allen Anwendungen geht es vordergründig um die Zerstörung von Schadstoffen (z. B. Kohlenwasserstoffe, CO), die in sehr kleinen Anteilen bzw. im Spurenbereich in diesen Gasen vorkommen. Eine Applikation für die Oxidation von Schwachgasen, in denen die brennbaren Anteile in vergleichsweise hohen Konzentrationen auftreten, ist nicht bekannt.

Als Katalysatoren werden gewöhnlich Edelmetallkatalysatoren (Platin, Palladium) bzw. Mischmetalloxidkatalysatoren (Kupfer- und Chrom-Mischoxid) eingesetzt; als Trägermaterial kommt Aluminiumoxid, Kieselsäure, Kaolin oder Aktivkohle zum Einsatz. In der Regel wird eine möglichst große innere Oberfläche angestrebt, um hohe Raum-Zeit-Ausbeuten auch bei relativ geringem Temperaturniveau zu ermöglichen. Nachteile bekannter Oxidationskatalysatoren, die ihren Einsatz für die Schwachgasentsorgung hemmen, sind

- hohe Herstellungskosten,
- hohe Empfindlichkeit von Edelmetallkatalysatoren gegenüber Katalysatorgiften (Schwefel, Phosphor, Schwermetalle)
- Verlust an aktiver Oberfläche durch Sinterung bei hohen Betriebstemperaturen (> 500 °C).

In den letzten Jahren sind durch internationale Forschungen hochtemperaturstabile und vergiftungsresistente Katalysatoren entwickelt worden, die eine einfache und rückstandsfreie Verbrennung von Schwachgasen erlauben. Die Grundlagen dafür wurden bereits in den siebziger Jahren von russischen Forschern gelegt [8] und in den darauf folgenden Jahren der damaligen DDR in der AdW bzw. nach 1989 in deren Nachfolgeeinrichtungen weitergeführt [9,10]. Parallel wurden Arbeiten an dotierten Calciumaluminaten in Griechenland Ende der 90er Jahre publiziert, speziell zur Teiloxidation und zum Reforming von Methan [11,12].

Auf der Suche nach hochtemperaturstabilen Katalysatoren für erdgasbetriebene Gasturbinen mit niedrigen NO-Emissionen wurde in den letzten Jahren die Gruppe der Aluminate, im wesentlichen der substituierten Hexaaluminate, stärker untersucht. Diese scheinen sich als aussichtsreich resistent gegen Versinterung bei hohen Temperaturen > 1200 °C und gegen Verdampfung und Korrosion zu erweisen [13,14]. Am stabilsten stellen sich Ba-Mn und Sr-La-Mn- Hexaaluminate heraus [15]. Mn-substituierte Hexaaluminate zeigten auch in Biogasanwendungen bei 1000 °C im Vergleich zu edelmetall-(Pd, Pt)haltigen Katalysatoren geringere Alterungserscheinungen [16]. Nachteilig ist allerdings der hohe Syntheseaufwand für die phasenreinen substituierten Hexaaluminate.

Mit der Verwendung von einfachen dotierten Ca-Aluminat-Katalysatoren aus Feuerfestzementen konnte eine rückstandsfreie Verbrennung schwach methanhaltiger Abgase durch experimentelle Studien bzw. anhand einer Pilotanlage belegt werden [17,18]. Dazu wurde unter Beteiligung der Antragsteller IE und UVE auf der Deponie Dresden Langenbrücker Straße ein Wabenkatalysatorreaktor mit einer thermischen Leistung von 100 kW betrieben. Im Ergebnis konnten die Methananteile (17 Vol.-%) im Deponieschwachgas vollständig umgesetzt und als Nebeneffekt sogar die Bildung von CO und NOx unterdrückt werden. Dioxinmessungen ergaben Werte weit unterhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzen. Zusätzlich konnte in einer Technikumsanlage die verfahrenstechnische Eignung der verwendeten Katalysatoren für Schwachgase mit < 5 Vol.-% Methan nachgewiesen werden. Die keramischen Hochtemperatur-Katalysatoren erwiesen sich im Vergleich zu anderen Oxidationskatalysatoren (z.B. Edelmetall) als deutlich hochtemperaturstabiler und vergiftungsresistent; außerdem wesentlich preiswerter. Durch Verwendung von gut durchströmbaren Formteilen aus dem Aluminat-Katalysator in Form von Honeycombs konnten die erforderlichen geringen Strömungswiderstände und eine kleine Baugröße der Nachverbrennungseinheit erreicht werden. Ein weiterer wichtiger Vorteil besteht darin, dass die Möglichkeit zur einfachen Integration in vorhandene Fackelanlagen möglich ist, wodurch Investitionskosten beim Errichten der Anlagen gespart werden können.

Problematisch ist die bei den durchgeführten Versuchen erkannte geringe thermomechanische Beständigkeit der im Prozess belasteten Katalysatorenformteile, was zu deren Zerstörung führt und damit eine Langzeitanwendung verhindert.

Die Ursachen dafür bestehen in der geometrischen Gestaltung der Verbrennungszone, der Verfahrensführung und vor allem in den Materialeigenschaften der Katalysatoren (hohe Wärmedehnung, geringe Wärmeleitfähigkeit, Festigkeit). Die für diese Anwendung ungünstigen Eigenschaften sind nur marginal beeinflussbare Materialkonstanten und führen zu hohen thermomechanischen Spannungen im Keramikbauteil, die bei einer Überschreitung der Materialfestigkeit zu Rissen und langfristig zu einer mechanischen Zerstörung der Katalysator-Einsätze führen. Alternativverfahren, die günstigere Formteile (Pellets, Schüttungen) verwenden, sind dagegen apparativ zu aufwändig und ergeben strömungstechnische Probleme infolge von Kanalbildungen und Setzungserscheinungen in der Katalysatorschüttung.

Daher besteht das wesentliche, bisher nicht gelöste Problem, in der Nichtverfügbarkeit eines hochdurchströmbaren Katalysatoreinsatzes mit ausreichender mechanischer Langzeitstabilität in der Verbrennungszone.

I.4.3 Patent und Schutzrechtslage

Erste Patente zu Schaumkeramiken stammen von Anfang der 60-er Jahre, so dass das Grundprinzip der Herstellung als freier Stand der Technik gelten kann. Daneben gibt es eine sehr umfangreiche Patentliteratur über Modifikationen des Herstellungsverfahrens und der Detailgestaltung der Werkstoffe. Dazu zählen u. a. auch drei Erfindungen des IKTS, für die inzwischen Schutzrechte erteilt sind [19, 20] und die für das Vorhaben zur Verfügung stehen. Eine weitere umfangreiche Gruppe von Veröffentlichungen beschäftigt sich mit verschiedensten Anwendungen dieser Keramik.

Für ein Verfahren und Anlage zur Schwachgasentsorgung wurde in 2006 der Pro2 Anlagentechnik GmbH ein Patent erteilt. Dieses Verfahren arbeitet im Gegensatz zu dem hier entwickelten Katalysator mit einer losen Schüttung nicht-katalytischer keramischer Oxidationskörper sowie einer energieintensiven Gasvorwärmung. Die Steuerung der thermischen Behandlung erfolgt über eine λ-Sonde im Abgas, die die erforderliche Luftmenge im Prozess regelt.

I.4.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Projektbearbeitung erfolgt in Kooperation zwischen Fraunhofer-Institut Keramische Technologien und Systeme IKTS Dresden, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen IEC der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Deutsches Biomasse Forschungszentrum, Pall Filtersystems GmbH Werk Schumacher Crailsheim, CDM Consult GmbH, Bochum und LAMBDA Gesellschaft für Gastechnik GmbH, Wuppertal unter Einbeziehung von Umweltbehörden. Darüberhinaus wurde von IKTS bei der Entwicklung des Katalysators ein Unterauftrag an uve GmbH für Managementberatung, Berlin vergeben.

II Eingehende Darstellung

II.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

II.1.1 Materialwissenschaftliche Untersuchungen zum Katalysator und zur Trägerung

II.1.1.1 Entwicklung, Konditionierung und Charakterisierung der keramischen Träger

Am IKTS wurden verschiedene Rezepturen zur Herstellung von Schaumkeramikproben aus den Materialien CBSiC und SSiC entwickelt und daraus Schaumkeramikträger in den 3 Zellweiten, ppi10, ppi20 und ppi30, sowie in verschiedenen Beschichtungsstärken hergestellt. Abbildung 3 zeigt SSiC-Schaumkeramikträger verschiedener Zellweiten.

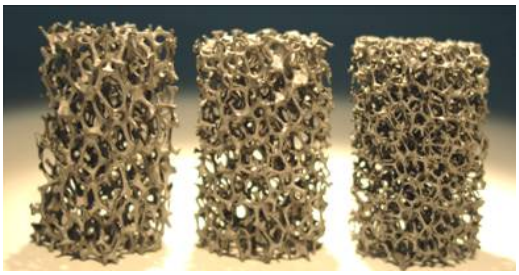


Abbildung 3: SSiC-Schaumkeramik, ppi10, ppi20 und ppi30

Durch Voroxidation der Schaumkeramik und die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung rauer Oberflächen, sowohl für SSiC- als auch CBSiC-Träger, wurden zusätzlich verschiedene Oberflächenzustände der keramischen Träger hergestellt.

Die Geometrie der Proben beträgt Ø 19 mm, l 30 mm und ist somit an die Größe der Laboranlage des IEC Freiberg angepasst. Die verschiedenen Schaumkeramikvarianten wurden bezüglich Druckverlusts, Phasenbestand, BET und Gefüge charakterisiert.

Zur industriellen Umsetzung der vom IKTS auf Schaumkeramiken zu entwickelnden geträgerten Katalysatoren wurde am 1.02.10 das Präparations-Know-How des IKTS zur Herstellung des Schlickers für Ton-gebundenen SiC-Schaumkeramiken und zur Beschichtung von Polyurethan-Schäumen auf Laborskala (Skalierungsstufe 1) auf die Fa. Pall übertragen. Auf dieser Grundlage wurde von der Fa. Pall die Schlickerherstellung reproduziert und eine Walzenpresse gebaut, um mit dem Schlicker durch Dipcoating beschichtete Polyurethan-Schaumproben der Abmessung 40 x 25 x 25 mm mit unterschiedlicher ppi-Zahl (pores per inch) definiert durch zwei gegenläufige Walzen der Abmessung 60 (AD) x 350 mm (L) definiert auszupressen. Es wurden 10, 20- und 30 ppi-Schaumkeramiken mit unterschiedlicher Auftragsmasse bezogen auf den Polyurethan-Schaumstoff durch Einstellen unterschiedlich großer Walzenabstände hergestellt. Hierbei wurde das optimale Verhältnis Masse der gesinterten Schaumkeramik / Masse des Polyurethan-Schaumstoffes eingestellt, um eine ausreichende Festigkeit der Ton-gebundenen SiC-Schaumkeramiken einzustellen (Abbildung 4). Abbildung 4 zeigt, dass Massenverhältnisse > 7 eingestellt werden müssen, um mechanisch stabile Schaumkeramiken zu erhalten.

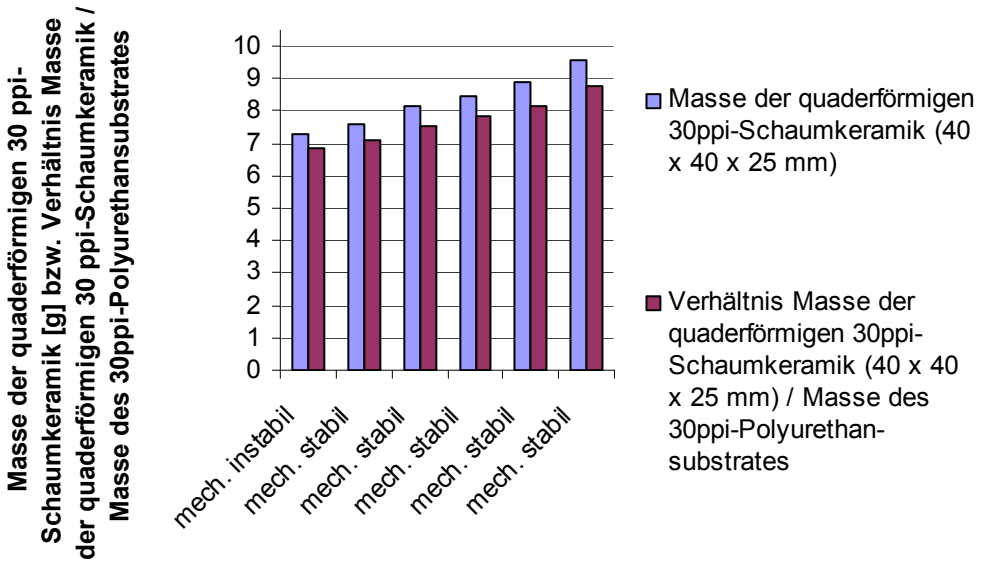


Abbildung 4: Fingercrushtest von Schaumkeramik-Quadern (40 x 25 x 25 mm) unterschiedlicher Sintermasse bzw. mit unterschiedlichem Verhältnis Masse der gesinterten Schaumkeramik / Masse des Polyurethan-Schaumstoffes.

Eine Quantifizierung der mechanischen Druckfestigkeit der hergestellten 30 ppi-Proben mit unterschiedlichen Schaumkeramikmassen erfolgte im IKTS (Tabelle 1).

Tabelle 1: Maximale Druckfestigkeit (gemessen im IKTS) von 30 ppi-Schaumkeramik-Quadern (40 x 25 x 25 mm) unterschiedlicher Masse.

Masse von 30 ppi gesinterter Schaum-Keramik	Mechanische Festigkeit durch Finger-crush-test (Pall)	Max. Druckfestigkeit gemessen am IKTS [N]
7,5882	ja	88
6,363	bedingt beständig	35
7,0583	bedingt beständig	38
6,5836	bedingt beständig	33
7,5254	ja	44
8,7349	ja	111
7,5722	ja	91
7,7546	ja	90
9,1355	ja	142
9,2258	ja	83

Die Messergebnisse zeigen, dass die Druckfestigkeit durch eine entsprechende Einstellung der Auftragsmasse und der daraus resultierenden gesinterten Schaumkeramikmasse maßgeschneidert werden kann. Nach Reproduktion dieser Messbedingungen mit dem in der Qualitätskontrolle der Fa. Pall zur Verfügung stehendem Messgerät wurde für 30 ppi-Schaumkeramik-Quader mit einer Schaumkeramikmasse von 9 ± 0.2 g eine vergleichbar hohe mechanische Festigkeit von 156.5 N ermittelt.

Bei Anwendung der Zentrifugentechnologie als die vom IKTS gewählte alternative Herstelltechnologie zu der Walzentechnologie kann die Auftragsmasse auf Polyurethanschäumen durch die Rotationsgeschwindigkeit von mit einer definierten Masse beschichteten Schäumen ebenfalls genau eingestellt werden. Diese Technologie erfordert aber kompakte Geometrien der zu beschichtenden Substrate. Es wurden entsprechende Angebote eingeholt, um Schaumstoff-Substrate der Skalierungsstufe 2 mit Geometrien von 300 x 300 x 300 mm beschichten zu können. Aufgrund der hohen Investitionskosten in Höhe von 120.000 Euro für eine derartige Zentrifuge und der nur begrenzten Flexibilität in den Abmessungen der zu beschichtenden Substrate wurde bei der Fa. Pall die Walzentechnologie mit Investitionskosten von ca. 20.000 Euro als die geeignete Technologie zur industriellen Herstellung von Schaumkeramiken als Träger für Katalysatoren angesehen.

II.1.1.2 Auswahl und Synthese der Katalysatormaterialien

Bei der Auswahl der Katalysatoren wurde in Anlehnung an die zuvor durchgeführte Literaturrecherche, sowie ausgehend von den bisherigen Erfahrungen des UVE als Unterprojektnehmer des IKTS speziell die Materialgruppe der Calciumaluminate ausgewählt.

In diesem Zusammenhang kamen sowohl kommerziell erhältliche Calciumaluminate (die Produkte SLA92 und Bonite der Firma Almatis) als auch ein vom uve entwickelter Calciumaluminat-Katalysators zum Einsatz.

Da sich im Laufe des Projekts zeigte, dass die katalytische Aktivität insbesondere durch die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Calciumaluminat-Schichten deutlich verbessert werden kann, wurden am IKTS weitere Versuche zur Synthetisierung von Calciumaluminat-Pulvern mit hoher spezifischer Oberfläche durchgeführt, welche als primäre Phase die CA_6-Modifikation Hibonite enthalten. Dazu wurden zahlreiche Pulver-Mischungen aus Calcium- und Aluminiumoxid-haltigen Ausgangsrohstoffen hergestellt und kalziniert. Im Ergebnis konnte ein Calciumaluminat-Pulver (im Weiteren CA-IKTS) erzeugt werden, welches auch nach einer Temperaturbehandlung bei 1300°C eine spezifische Oberfläche von 12 m²/g aufweisen. Im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Pulver SLA92 mit einer spezifischen Oberfläche von maximal 2 m²/g ergibt sich damit eine 6-fache Steigerung. Messungen der spezifischen Oberfläche an Stücken beschichteter Schaumkeramik ergaben 1 m²/g. Damit konnte die spezifische Oberfläche der katalytisch beschichteten Schaumkeramik verdoppelt werden. Aus diesem Grund wurde das am IKTS entwickelten Calciumaluminat für das weitere Vorgehen im Rahmen des Projekts favorisiert und die Materialentwicklung und Charakterisierung auf dieses Material konzentriert.

Zwischen dem SiO_2, welches sich auf dem SiC-Träger infolge von Oxidation bildet, und dem Calciumaluminat kann es bei den zu erwartenden Reaktionstemperaturen (> 1000°C) zur Bildung von Calciumalumosilikaten kommen. Deshalb wurden verschieden Materialien recherchiert, welche als Zwischenschicht zur Verhinderung möglicher kritischer Reaktionen zwischen dem Trägermaterial und der Katalysatorschicht in Frage kommen. Im Ergebnis der Recherche wurde Mullit-Pulver zur Entwicklung schützender Mullit-Zwischenschichten verwendet.

Der vom IKTS verfolgte Ansatz, Katalysatorsupportschichten über eine Schlickertechnologie auf gesinterte Schaumkeramiken aufzubringen, um diese dann in einem zweiten Schritt durch Imprägnierverfahren zu dotieren, ist mit der Walzentechnologie technisch nicht möglich. Es wurde deshalb entschieden, die katalytische Aktivierung von Schaumkeramiken zweigleisig zu entwickeln und alternativ zu der vom IKTS favorisierten Schlickertechnologie bei der Fa. Pall eine Dipcoating-Technologie unter Einsatz von Katalysatorsupport-Suspensionen einzusetzen, die nicht abzentrifugiert werden müssen. Aufgrund des im Rahmen der Entwicklung von katalytisch aktivier-

ten Filterelementen erworbenen Know-hows konnte hier auf bereits entwickelte Katalysatorsupportsysteme zurückgegriffen werden.

Zur materialwissenschaftlichen Charakterisierung der hergestellten katalytisch aktivierten Schaumkeramiken (Tabelle 2) wurde die spezifische (BET-)Oberfläche von Katalysatorsupportbeschichteten 20 und 30 ppi-Schaumkeramiken und einer zusätzlich Mn_xO_y-dotierten 30 ppi-Schaumkeramik ermittelt. Die Ergebnisse zeigen aufgrund der hohen Sintertemperaturen relative niedrige BET-Oberflächen. Für eine 30 ppi-Schaumkeramik wurde eine geringfügig höhere BET-Oberfläche ermittelt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Sintertemperaturen von 1 h bei 1300°C auf 2h bei 1200°C abgesenkt, was sich in einer höheren katalytischen Aktivität (Erniedrigung der T10-Temperatur) niederschlagen sollte. Zusätzlich Maßnahmen, die aus der Charakterisierung dieser ersten Präparationen abzuleiten sind, sind die Einstellung einer deutlich höheren Supportauftragsmasse als bei niedrigeren Sintertemperaturen < 1000°C als ausreichend ermittelt wurde [24] sowie eine höhere Manganoxid-Beladung. Diese Massnahmen konnten im Rahmen der begrenzten Entwicklungszeit nicht mehr realisiert werden. Im zweiten Skalierungsschritt (s. nächstes Kapitel) hat sich in Messungen des DBFZ zudem ergeben, dass bei einer nicht katalytischen Schaumkeramik ein vollständiger Methan-Umsatz ohne Hot-Spot-Wanderung im Vergleich zu einer katalytisch aktivierten Schaumkeramik mit dem aktivsten Katalysator-System feststellbar war, so dass ein Fokus auf das weitere Screening von Katalysatorschichten nicht zielführend gewesen wäre.

Tabelle 2: Spezifische (BET-)Oberfläche von einer unbeschichteten, zwei Katalysatorsupport-beschichteten und einer katalytisch aktivierten Schaumkeramik.

System	Zellweite [ppi]	Sintertemperatur [°C]	Spezifische Oberfläche [m²/g]
Clay bonded SiC (CBSiC) unbeschichtet	20	3h 1300°C	0,030
CBSiC + MgO-Fe_2O_3 SiO_2- Al_2O_3	20	1h 1300°C	0,047
CBSiC + MgO-Fe_2O_3 SiO_2- Al_2O_3	30	1h 1300°C	0,054
CBSiC + MgO-Al_2O_3 SiO_2-Fe_2O_3- CeO_2-Mn_xO_y	30	1h 1300°C	0,116

Aufgrund der nur begrenzt verfügbaren Entwicklungszeit für Katalysatorschichten, die entsprechend der Projektplanung nicht der Hauptfokus der Aktivitäten dieses Partners sein sollte, konnten nur wenige Katalysatorschichtsysteme hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht werden. Die Ergebnisse der Messungen zur katalytischen Aktivität sind in Kapitel II.1.2.1 dargestellt.

II.1.1.3 Beschichtungstechnologie und Dotierung

Erste Versuche konzentrierten sich auf die Ausbildung von Mullit-Zwischenschichten auf den SiC-Schäumen. Dazu erfolgte die Entwicklung von stabilen Beschichtungssuspensionen auf Basis der ausgewählten Pulver unter Verwendung verschiedener Binder und Additive. Zur Charakterisierung der Beschichtungssuspensionen wurden Viskosität und Feststoffgehalt bestimmt. Analog dazu wurden auch die Beschichtungssuspensionen auf Calciumaluminatbasis entwickelt.

Im nachfolgenden Schritt erfolgte die Beschichtung der Keramikträger im Dip-Coating-Verfahren. Dazu wurden die Schaumkeramiken in die entsprechenden Beschichtungssuspensionen getaucht und der überschüssige Schlicker anschließend mittels Zentrifuge abgetrennt. Für die verschiedenen Suspensionen wurden jeweils die Versuchsparameter (Umdrehungsgeschwindigkeit der Zentrifuge, Feststoffgehalt der Suspension) ausgewählt, bei denen gleichmäßige, dünne und durchgehende Schichten entstanden sind. Allgemein wurden mit der entwickelten Beschichtungstechnologie abriebfeste und homogene Schichten auf dem Träger erzeugt werden.

Nach dem Schichtauftrag erfolgte die Temperaturbehandlung. Die Mullit-Schichten wurden jeweils bei 1300°C eingebrannt. Die Calciumaluminat-Schichten wurden bei verschiedenen Temperaturen (1200°C bzw. 1300°C) gesintert.

In Abbildung 5 ist anhand einer Lichtmikroskopischen Aufnahme beispielhaft der Mehrschichtaufbau eines Katalysatorbausteins mit „rauem" (links) und „glattem" (rechts) SiC-Träger dargestellt. Diese Untersuchungen erfolgten sowohl an SSiC- als auch CB-SiC-Trägern. Die Abbildung macht deutlich, dass mit Hilfe der rauen SiC-Schicht eine sehr gute und gleichmäßige Anbindung der Schichten an den Keramikträger erfolgt. Ohne diese Oberflächenbehandlung ist der Schichtauftrag, wie in Abbildung 6 rechts dargestellt, wesentlich ungleichmäßiger.

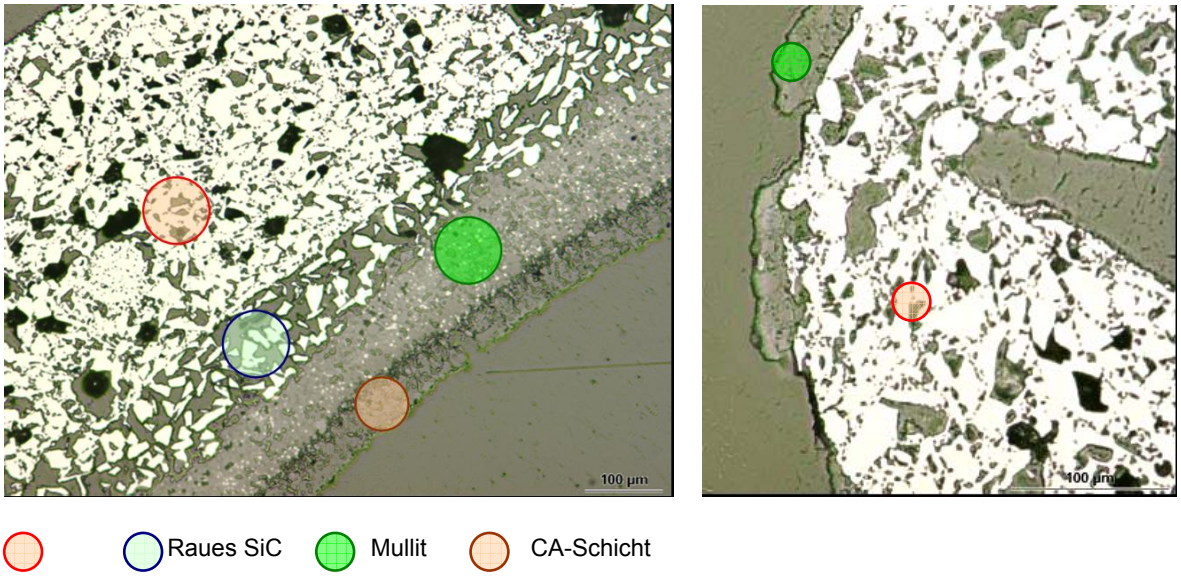


Abbildung 5: Mehrschichtaufbau eines Katalysatorbausteins an einem quer angeschliffenen Schaumsteg: li. mit und re. ohne raue SiC-Beschichtung

Zur möglichen Verbesserung der katalytischen Aktivität der mit den verschiedenen Calciumaluminaten beschichteten Katalysatorbausteine, erfolgte zusätzlich die Imprägnierung der Proben mit Manganoxid. Dazu wurden die beschichteten Proben in eine ethanolische Mangannitrat-Lösung getaucht und wiederum bei 900°C (1200°C, 1300°C) temperaturbehandelt.

Sowohl die mit Calciumaluminat beschichteten als auch die mit Mangan imprägnierten Keramikschäume wurden bezüglich Phasenbestand (XRD), spezifischer Oberfläche (BET) und Morphologie (Licht- und Rasterelektronenmikroskopie) analysiert und dem IEC in Freiberg zur Messung der katalytischen Aktivität ausgehändigt.

II.1.1.4 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysator/Träger

Insgesamt wurden ca. 50 verschiedene Materialpaarungen hergestellt. Dabei wurden die verschiedenen Schaumkeramikträgervarianten (SSiC, CBSiC mit und ohne raue Oberfläche) mit den verschiedenen Calciumaluminat-Schichten (Kommerziell erhältliche Pulver, uve-Katalysator und CA-IKTS) mit und ohne Mullit-Zwischenschicht kombiniert. Zusätzlich erfolgte teilweise die Imprägnierung der Proben mit Manganoxid.

Im Zuge der Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Träger und Beschichtung, welche im Wesentlichen auf der Reaktion zwischen SiO_2 und Calciumaluminat basieren konnte festgestellt werden, dass das Aufbringen einer Mullit-Zwischenschicht notwendig ist. Ohne Mullit-Zwischenschicht kommt es zur Ausbildung niedrig schmelzender Calciumalumosilikat-Phasen, die eine glasurartige Schicht niedriger spezifischer Oberfläche auf der Schaumkeramik bilden.

Aus diesen Ergebnissen ging hervor, dass sowohl das Aufrauen der Trägeroberfläche als auch das Aufbringen einer Mullit-Schicht notwendige Bedingungen zur Realisierung optimaler Beschichtungsergebnisse sind.

II.1.1.5 Untersuchungen zur Langzeitstabilität

Um Aussagen über die Langzeitstabilität machen zu können, wurden die verschiedenen Materialkombinationen ausgelagert. Dass heißt, sie wurden jeweils 10 bzw. 100 Stunden bei 1200°C verschieden lang temperiert. Anschließend erfolgten wiederum Untersuchungen hinsichtlich spezifischer Oberfläche, Stabilität und Phasenbestand. Dabei sollten die spezifische Oberfläche und der Phasenbestand möglichste erhalten bleiben, ebenso sollten keine Risse bzw. Abplatzungen in den Schichten auftreten.

Im Rahmen der Auslagerungsversuche zeigte sich, dass keine äußerlich sichtbaren Veränderungen der Proben, wie Rissbildung oder Abplatzungen, infolge der thermischen Behandlung auftreten. Darüber hinaus wurde keine Verringerung der spezifischen Oberfläche im Vergleich zu den Ausgangsproben festgestellt. Auch der Phasenbestand blieb unverändert.

Aufgrund der Ergebnisse, welche im Rahmen der Untersuchungen zur Langzeitstabilität sowie in der Laboranlage des IEC in Freiberg erarbeitet wurden, wurde festgelegt sowohl die Versuche in der Teststrecke am DBFZ Leipzig sowie in der Pilotanlage auf folgende Katalysatorzusammensetzung zu konzentrieren: SSiC-Schaumkeramik mit rauer Oberfläche, darauf folgend eine Mullitsperrschicht welche die Reaktion zwischen SiO_2 und Calciumaluminat verhindern soll, anschließend die am IKTS entwickelte Calciumaluminatschischt, welche letztendlich noch mit einer Manganoxiddotierung versehen wird.

Die dazu durchgeführten Entwicklungsetappen sind noch mal schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

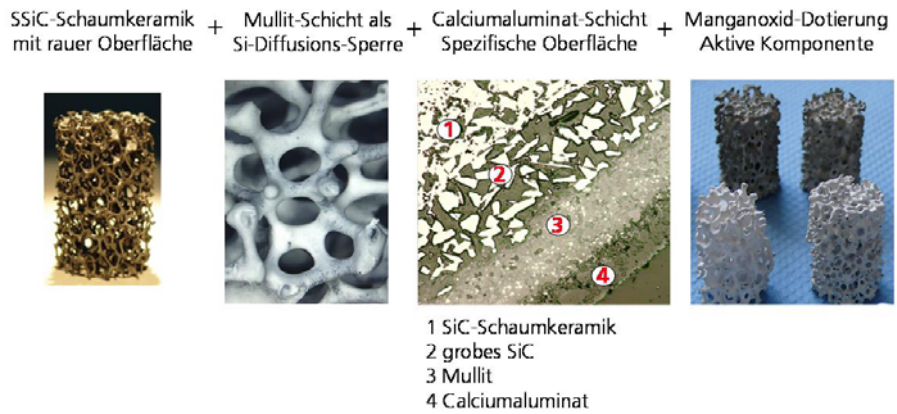


Abbildung 6: Zusammensetzung der entwickelten Katalysatoreinsätze für die Pilotanlage

II.1.2 Untersuchung der katalytischen/thermischen Effekte

II.1.2.1 Katalysatorscreening

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, dass das verwendete Katalysatorsystem in der Regel aus den folgenden Komponenten besteht:

- Träger (Offenzellige Schaumkeramik),
- Beschichtung (Calciumaluminat)
- und Imprägnierung mit Aktivkomponente (Metalloxid).

Die Calciumaluminat-Schicht ist durch eine Mullit-Zwischenschicht vom Träger getrennt um unerwünschte Feststoffreaktionen zu vermeiden. Durch Variation dieser drei Materialien, bzw. deren Modifikation durch Temperaturbehandlung, ergibt sich unter den vorgegebenen Randbedingungen ein Parameterfeld, aus dem das für die Anwendung optimale Katalysatorsystem (Träger-Beschichtung-Dotierung) gefunden werden sollte.

Aufgabe des IEC im Arbeitspaket Katalysatorscreening war es, verschiedene vom IKTS hergestellte Katalysatormuster zu testen, zu bewerten und den Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die katalytische Wirksamkeit sichtbar zu machen. Die Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) ist eine geeignet, effektive Methode um mit vergleichsweise geringem Aufwand eine hohe Ergebnisdichte zu erzielen. Für die Untersuchungen wurde am IEC ein entsprechender Teststand im Labormaßstab errichtet.

<u>Katalysatorteststand</u>

Die Teststrecke dient der Erprobung von Katalysatormustern hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und ihrer Langzeitstabilität. Das Deponiegas wird durch die Gase CO_2, N_2 und CH_4 sowie bei einigen Versuchen H_2S als potentielles Katalysatorgiftsimuliert. Die Dosierung der Gase und der Verbrennungsluft erfolgt über elektronisch gesteuerte Massedurchflussregler. Abbildung 7 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der Anlage.

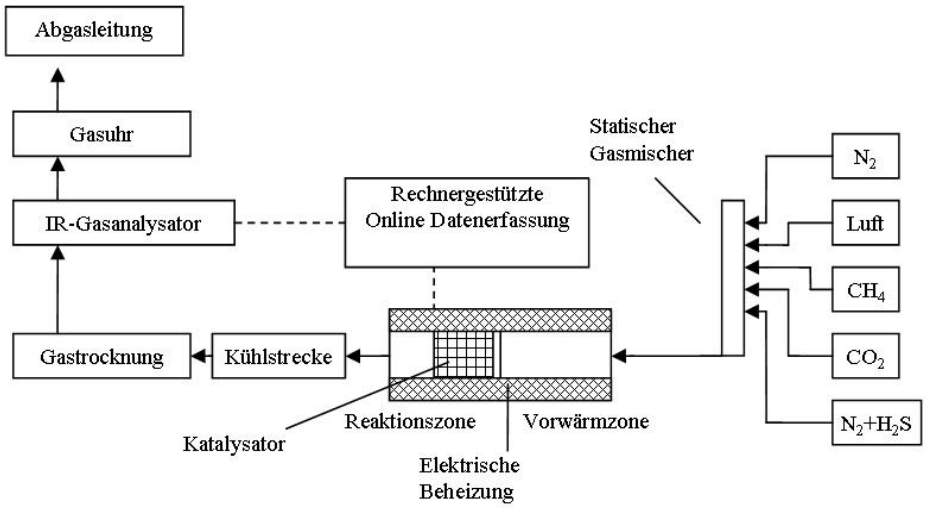


Abbildung 7: Vereinfachtes Schema der Katalysatorteststrecke

Kernstück der Anlage ist der eigentliche Reaktor, ein elektrisch beheiztes Quarzglasrohr, in das die Katalysatorbausteine eingesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Durchströmen einer Vorwärmzone in der Reaktionszone des Quarzrohrs am zu untersuchenden keramischen Katalysator umgesetzt. Die Katalysatorbausteine besitzen einen Durchmesser von 19 mm bei einer Länge von 30 mm. Es können ein bis drei Katalysatorbausteine in der Reaktionszone platziert werden. Die Anlage wird unter Normaldruck betrieben. Das Gas wird Online mit einem IR-Analysator untersucht. Der Volumenstrom kann zwischen 10 l/h und 50 l/h variiert werden, das entspricht Katalysatorbelastungen (Space Velocity) zwischen 400 h-1 und 6500 h-1. Die maximale Reaktortemperatur beträgt 1150 °C. Die Abgaskonzentrationen (CH_4, CO_2, CO und SO_2) werden gemeinsam mit der aktuellen Reaktortemperatur aufgezeichnet. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Konzentrationen aller enthaltenden Gaskomponenten über eine Probenamestelle durch externe gaschromatographischen Analyse zu ermitteln.

Methode der Temperaturprogrammierten Oxidation

Bei der Temperaturprogrammierten Oxidation wird dem Reaktor bei konstantem Gasstrom eine Temperaturrampe aufgeprägt. Die Konzentration einer oder mehrerer Schlüsselkomponenten wird durch eine Online-Analyse kontinuierlich erfasst. Unter der Vorraussetzung von geringen Aufheizgeschwindigkeiten im Vergleich zur Verweilzeit des Gases und minimaler Verzögerung zwischen Reaktor und Online-Messgerät kann die gemessene Gaszusammensetzung der Reaktortemperatur direkt zugeordnet werden und somit dem Ergebnis einer stationären Betriebsweise gleichgesetzt werden. Dies wurde durch Voruntersuchungen bei geringen Aufheizraten nachgewiesen. Im Ergebnis erhält man die zu einer definierten Verweilzeit gehörigen Methanumsätze in Abhängigkeit der Temperatur.Aus dem gemessenen Verlauf der Methangehalte im Produktgas konnte mit Gleichung 1 für jede Temperatur der entsprechende Endumsatz U(T) berechnet werden.

$$U(T) = \frac{x_{CH_4,0} - x_{CH_4}(T)}{x_{CH_4,0}} \cdot 100\% \qquad [\%] \qquad \text{Gleichung 1}$$

$x_{CH_4,0}$ Anfangskonzentration Methan [mol/mol]

$x_{CH_4}(T)$ Konzentration Methan am Reaktoraustritt bei Referenztemperatur[mol/mol]

Der Verlauf dieser Temperatur-Umsatz-Kurven liefert wichtige Aussagen über die ablaufenden Reaktionen und die Aktivität des untersuchten Katalysators. Katalysatoren mit hoher Aktivität besitzen bei gleichen Temperaturen die höchsten Methanumsätze und benötigen die niedrigste Temperatur für einen festgelegten Umsatz (z.B. T_{10}-Wert: Temperatur für einen Methanumsatz von 10 %).

Das Screening wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Katalysatorbelastung (Space Velocity) 400 h^{-1}; Verweilzeit 10,2 s i.N.,
- Aufheizgeschwindigkeit 1 K/min,
- Methan 2,5 Vol.-% (4 % im Deponiegas); λ=1,5,
- Reaktionszone: 3 Katalysatorbausteine (ca. 25 ml) und
- Strömungsgeschwindigkeit 0,01 m/s i.N..

Voruntersuchungen zeigten, dass unter diesen Bedingungen die Unterschiede in der Aktivität maximal sichtbar werden.

Katalysatormuster

Durch Variation der Rezeptur und der Herstellungsbedingungen konnten verschiedene Katalysatormuster erzeugt werden. Neben der Findung des optimalen Katalysators diente das Screening weiterhin der Untersuchung des Einflusses einzelner Katalysatorparameter auf die primären Eigenschaften (z.B. spezifische Oberfläche) und deren Auswirkung auf die Aktivität. In Tabelle 3 ist eine Übersicht der variierten Materialien aufgeführt.

Tabelle 3: Übersicht über variierte Träger-Schichtkombinationen

Träger	Beschichtung	Imprägnierung
SSiC (gesintertes Siliciumcarbid) CBSiC (tongebundenes Siliciumcarbid)	uve-Katalysator Bonite SLA 92 CA-IKTS Pall-Systeme	Keine Imprägnierung Manganoxid aus ethanolischer Lsg.

Darüber hinaus wurden ebenfalls

- die Sintertemperatur der Beschichtung des CA-IKTS Materials und
- die Calzinierungstemperatur der mit Imprägnierlösung getränkten Katalysatoren
- jeweils im Bereich von 900 bis 1300 °C variiert und untersucht.

Reaktionen

Für die Beurteilung der Katalysatoraktivität wurde ein baugleiches inertes SSiC-Muster ohne katalytische Aktivität als Referenzprobe herangezogen. Dabei konnte eine nicht katalytische, rein thermische Methanoxidation in der Gasphase festgestellt werden, die sich nicht auf den Katalysatorbaustein beschränkt und bei Temperaturen ab 750-800°C im gesamten beheizten Reaktorrohr abläuft. Bei höheren Temperaturen ist diese auf Grund der größeren Temperaturabhängigkeit die vorherrschende Reaktion, die die letztendlichen Umsätze bestimmt. Die grundsätzlich ablaufenden Reaktionen sind demnach folgende:

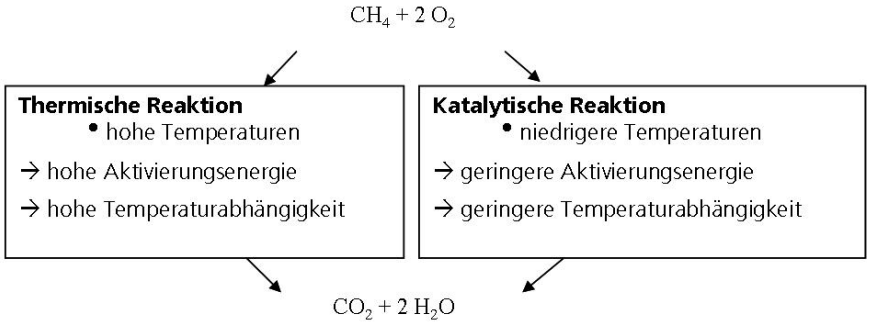


Abbildung 8: Grundsätzliches Reaktionsschema

In Abbildung 9 sind beispielhaft die Arrhenius-Plots für die Gasphasenreaktion (inertes SSiC) und einen ausgesuchten Katalysator (20 ppi SSiC mit SLA92, mangandotiert) dargestellt.

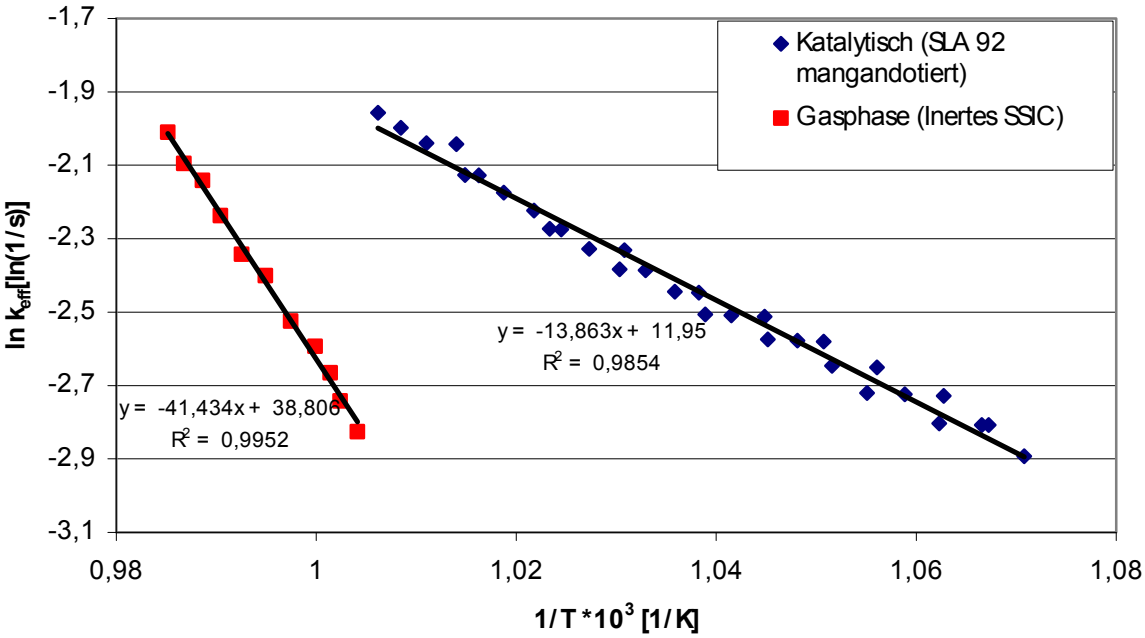


Abbildung 9: Arrhenius-Plot Katalysator und inertes SSiC

Dabei wurde nur ein Bereich von 5 % bis 10 % Umsatz ausgewertet um

- einerseits den Einfluss von eventuellen systematischen Messfehlern bei sehr geringen Umsätzen zu minimieren und um andererseits
- eine Überlagerung der katalytischen Reaktion mit der Gasphasenreaktion bei zu hohen Temperaturen und demnach höheren Umsätzen auszublenden.

Aus den Anstiegen der beiden Geraden, die proportional zur Aktivierungsenergie sind, wird die Wirksamkeit des Katalysators durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie deutlich. Diese beliefen sich auf 115 kJ/mol für die katalytische und formal auf 344 kJ/mol für die Gasphasenreaktion.

Ergebnisse

Die durch Versuche mit Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) erhaltenen Temperatur-Umsatz-Kurven sind immer im Vergleich zur entsprechenden Kurve der rein thermischen Reaktion zu betrachten. Je weiter die Kurven der Katalysatoren darüber liegen, desto höher ist die katalytische Aktivität einzuordnen. Ergänzend dazu wurde die benötigte Reaktionstemperatur für einen Umsatz von 10 % (T_{10}) als Maß für die Starttemperatur der Reaktion bestimmt. Der Umsatz von 10 % wurde als charakteristisch ausgewählt, weil bei einigen weniger aktiven Katalysatoren bei höheren Umsätzen (z.B. 50 % → T_{50}-Wert) die Überlagerung mit der thermischen Reaktion zu starken Verfälschungen der Aussagen bezüglich der Aktivität führen würde.

Dotierung: Ein eindeutiger Einfluss der Dotiermenge (einfache und dreifache Konzentration der Dotierlösung) konnte im Zuge dieser Untersuchungen nicht festgestellt werden. Alle dotierten Proben für das Screening wurden mit Dotierlösung mit dreifacher Mangankonzentration hergestellt. Abbildung 10 zeigt die Aufheizkurven der unterschiedlichen Beschichtungen ohne Dotierung und einer Probe mit Mangandotierung. Weiterhin ist das Ergebnis der rein thermischen Reaktion als Vergleichsbasis dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 700°C ist unter den gewählten Bedingungen der Einfluss der thermischen Reaktion vernachlässigbar klein.

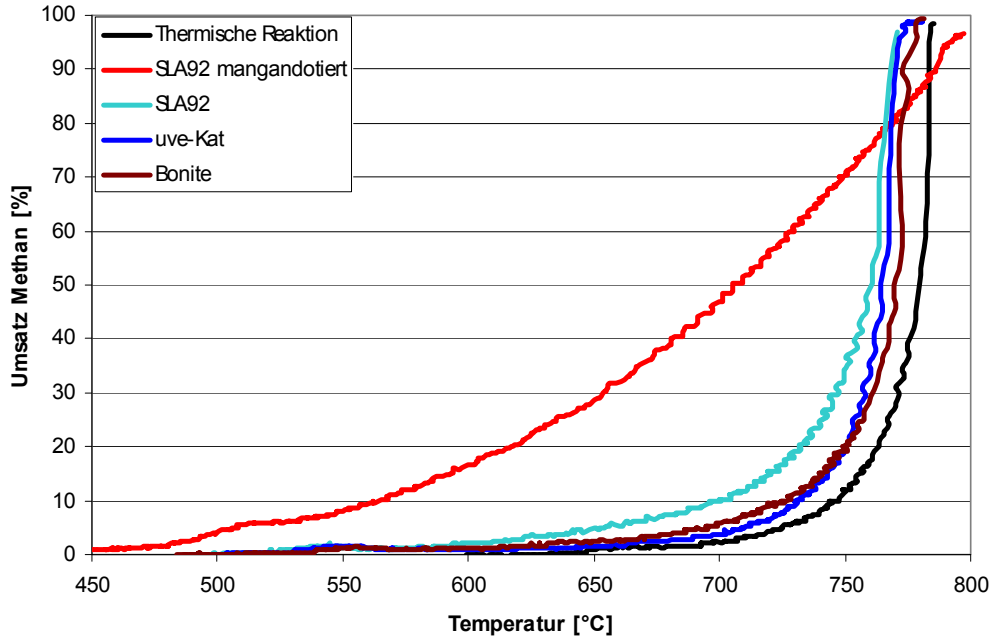


Abbildung 10: Einfluss der Dotierung (Proben mit SSiC, Porendichte 20 ppi)

Tabelle 4: Einfluss der Dotierung auf T_{10}-Werte (Proben mit SSiC-Träger 20ppi)

Katalysator	SLA92, mangandotiert	SLA 92	Bonite	Uve-Kat	thermische Reaktion
T_{10} [°C]	564	696	724	730	744

Tabelle 4 beinhaltet die entsprechenden T_{10} Werte. Bei undotierter Calciumaluminatbeschichtung ist die Aktivität sehr niedrig, was sich in den geringen Unterschieden zur thermischen Reaktion widerspiegelt. Dabei besitzt SLA92 noch die höchste Aktivität. Eine Dotierung mit Mangan führt zu einer deutlichen Verbesserung und damit schon bei niedrigeren Temperaturen zum Ablaufen der Reaktion. Der vollständige Umsatz wird durch die starke Temperaturabhängigkeit der thermischen Reaktion bei etwa derselben Temperatur erreicht.

Schaumkeramik:

Als Träger wurden 2 Porendichten (10 ppi und 20 ppi) getestet. In Abbildung 11 und Tabelle 5 ist deren Einfluss auf die Aktivität dargestellt. Entsprechend der Ergebnisse erwies sich die Porengröße 20 ppi auf Grund der höheren geometrischen Oberfläche als effektiver. Eine weitere Erhöhung der Porendichte würde einen zu hohen Druckverlust in der technischen Anlage bedeuten.

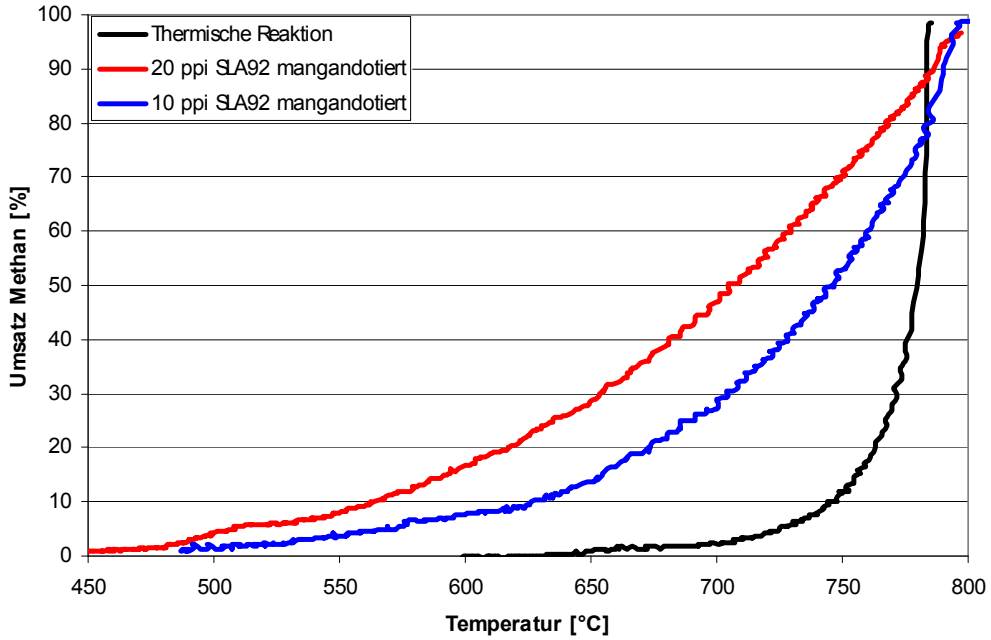


Abbildung 11: Einfluss der Porendichte (mangandotierte Proben, SLA 92 Beschichtung; SSiC)

Tabelle 5: Einfluss der Porendichte auf T_{10}-Wert (mangandotierte Proben, SLA 92 Beschichtung; SSiC)

Katalysator	SLA92, Mn-dotiert 20 ppi SSiC	Bonite, Mn-dotiert 10 ppi SSiC	thermische Reaktion
T_{10} [°C]	564	627	744

Weiterhin konnte ein starker Einfluss des Materials der offenzelligen Schaumkeramikträger festgestellt werden. Das gesinterte SSiC erwies sich als wesentlich geeigneter als das tongebundene CBSiC. Der Grund dafür könnte im Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Calciumaluminatbeschichtung liegen, die bei CBSiC entsprechend geringer war.

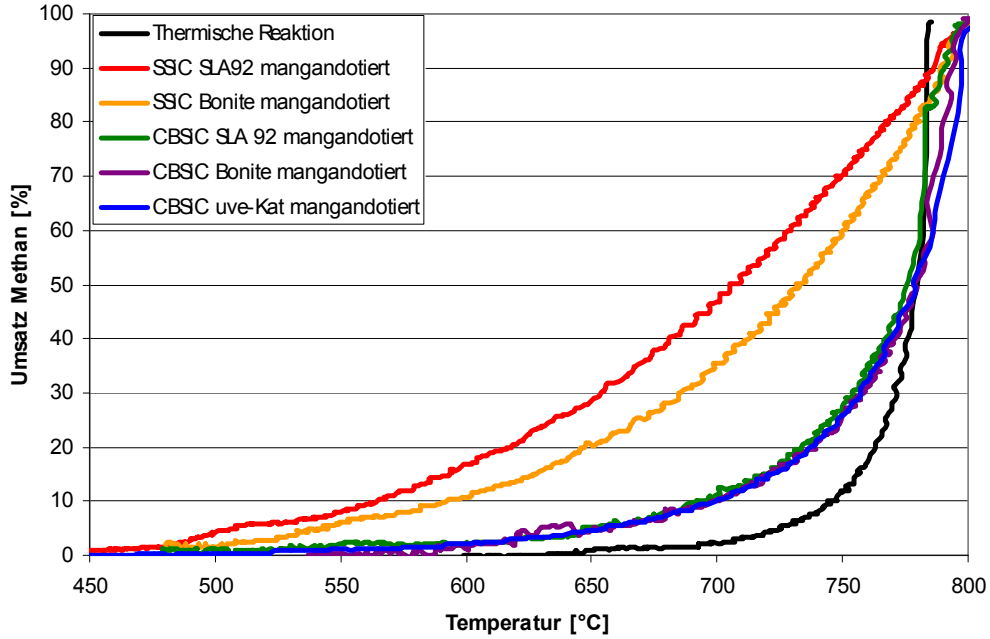


Abbildung 12: Einfluss des Trägers (Porendichte 20 ppi, mangandotierte Proben)

Die dazugehörigen T_{10}-Werte sind in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6: Trägerungseinfluss auf T_{10}Werte (Porendichte 20 ppi, mangandotierte Proben)

Katalysator	SLA92, Mn-dotiert SSiC	Bonite, Mn-dotiert SSiC	SLA92, Mn-dotiert CBSiC	Bonite, Mn-dotiert CBSiC	Uve-Kat, Mn-dotiert CBSiC	thermische Reaktion
T_{10} [°C]	564	593	692	698	699	744

Beschichtung: Die Mullit-Schicht wurde bei allen beschichteten Mustern in gleichem Maße angelegt. Variiert wurden das Material und die entsprechende Sintertemperatur. Bei der Untersuchung des Einflusses der Beschichtung und der Art der Beschichtung zeigte sich, dass eine direkte Dotierung des Trägers (SiC) bzw. der Mullit-Schicht wenig Wirkung zeigt. Nur in Kombination mit einer Calciumaluminatbeschichtung konnten signifikante Aktivitäten gemessen werden. Hierbei zeigte sich die im Zuge der Katalysatoroptimierung entwickelten Beschichtung CA-IKTS als am besten geeignet. Die Ergebnisse der TPO sind in Abbildung 13 und die T_{10}-Temperaturen in Tabelle 7 und Abbildung 13 aufgeführt.

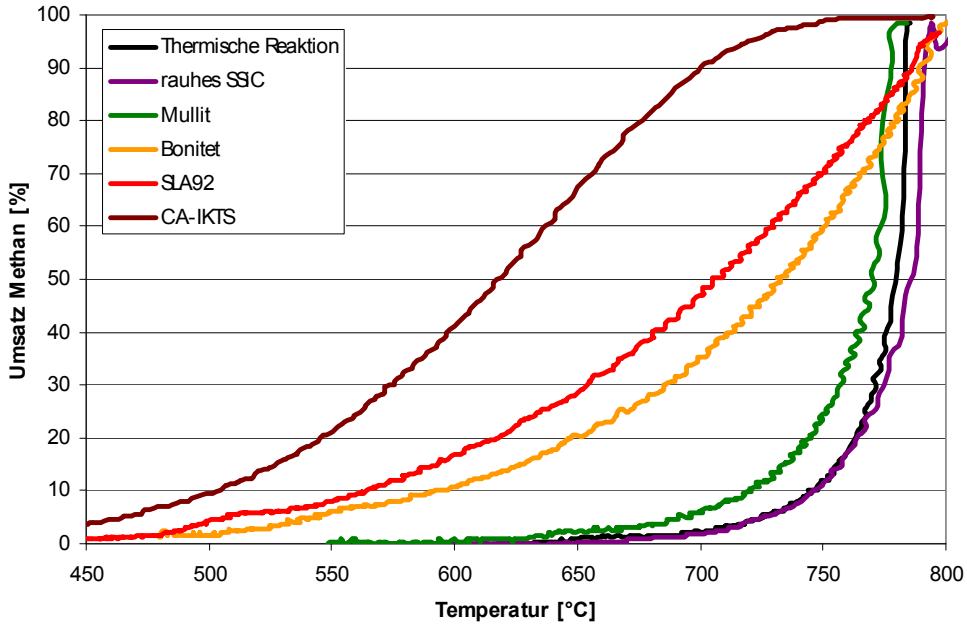


Abbildung 13: Einfluss der Beschichtung (Mn-Dotierung, 1300 °C Sintertemperatur, 900 °C Kalzinierungstemperatur)

Tabelle 7: Einfluss der Beschichtung auf T_{10}-Werte (Mn-Dotierung, 1300 °C Sintertemperatur, 900 °C Kalzinierungstemperatur)

Katalysator	CA-IKTS	SLA92	Bonite	Mullit	SSiC	thermische Reaktion
T_{10} [°C]	504	564	592	718	745	744

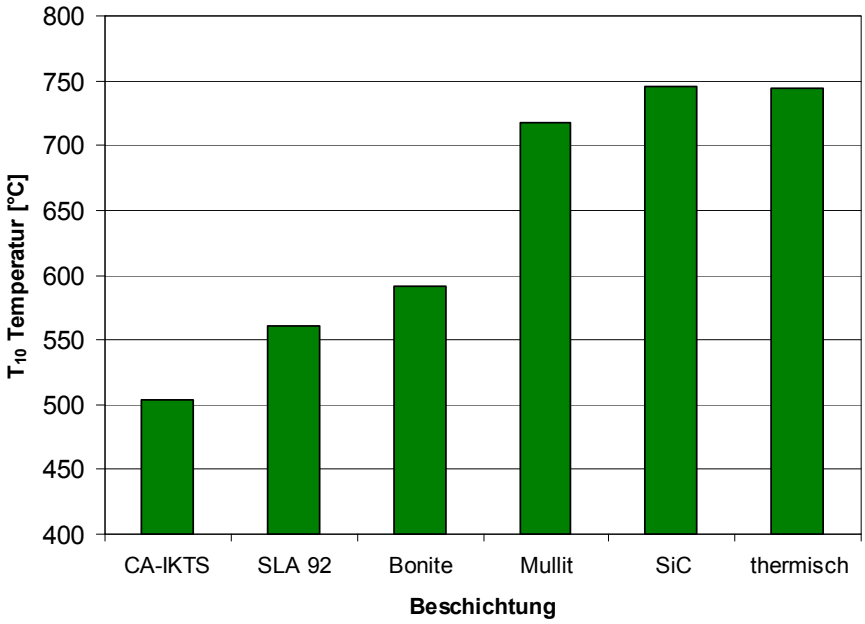


Abbildung 14: Einfluss der Beschichtung auf T_{10}-Werte (Proben mit SSiC Träger; Porendichte 20 ppi; (mangandotierte Proben, 1300 °C Sintertemperatur, 900 °C Kalzinierungstemperatur)

Die spezifische Oberfläche der Beschichtung wird bei CA-IKTS maßgeblich von der Sintertemperatur beeinflusst. In Abbildung 16 ist erkennbar, dass dies sich auch auf die Aktivität der dotierten Muster auswirkt. Die Variation der Kalzinierungstemperatur brachte vergleichbare Zusammenhänge. Alle getesteten Muster sind anhand der T_{10}-Temperatur in Tabelle 8 und Abbildung 15 charakterisiert.

Tabelle 8: Verbesserte Katalysatoren (Calciumaluminat-Schicht CA-IKTS)

Katalysator	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**	**J**
Dotierung	-	Mn	Mn	-	Mn	Mn	-	Mn	Mn
Sintertemperatur [°C]	900	900	900	1200	1200	1200	1300	1300	1300
Kalzinierungs-temperatur [°C]	-	900	1200	-	900	1200	-	900	1200
T_{10} [°C]	580	434	482	639	437	491	716	504	551

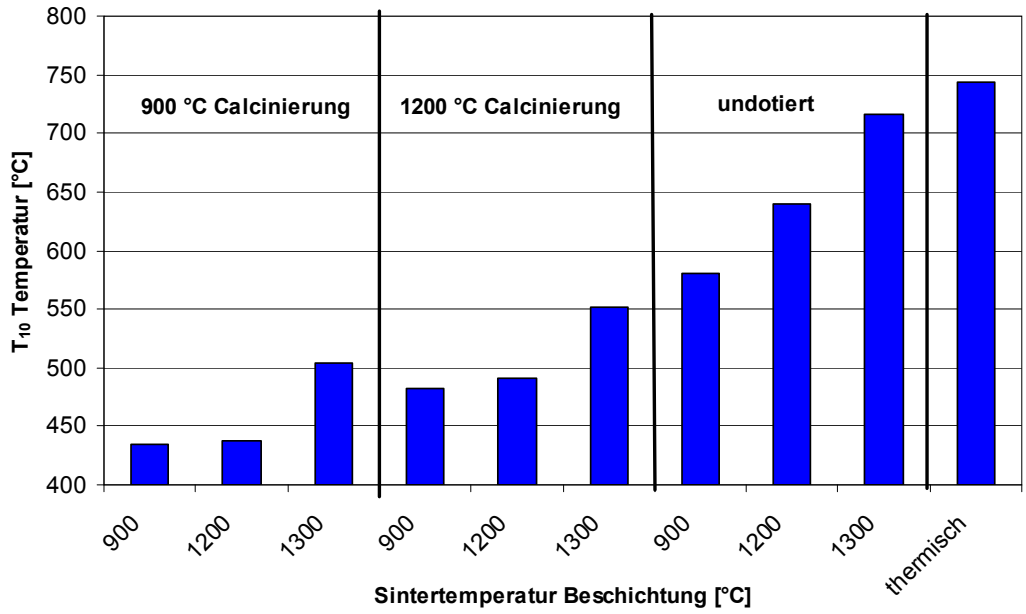


Abbildung 15: T_{10}-Temperaturen verbesserte Katalysatoren (Calciumaluminat-Schicht CA-IKTS)

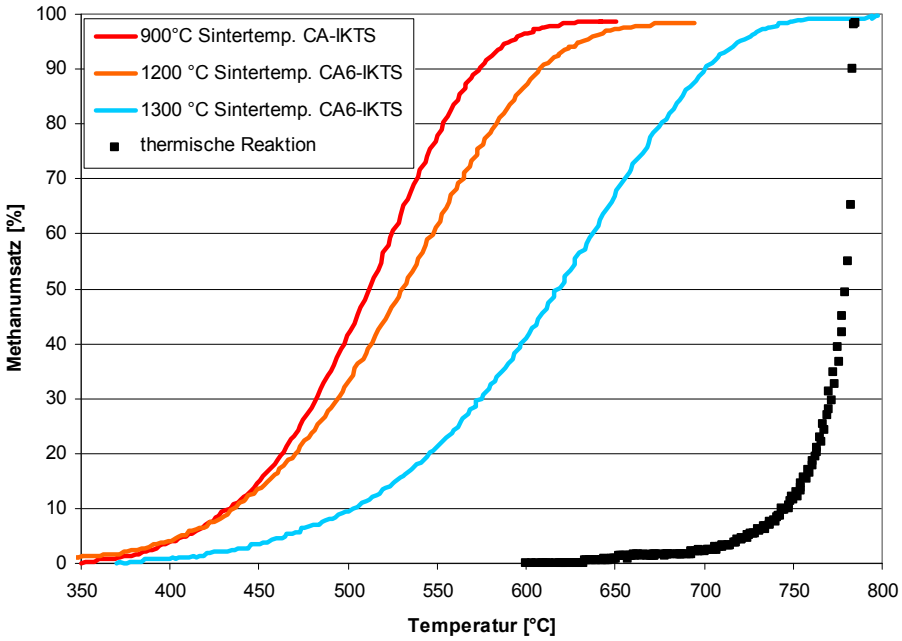


Abbildung 16: Einfluss der Sintertemperatur (Mn-Dotierung, 900 °C Kalzinierungstemperatur)

Das von der Firma Pall parallel entwickelte System als Alternative zur Calciumaluminatbeschichtung wurde ebenfalls unter den entsprechenden Screening-Bedingungen getestet. Die ermittelten T_{10}-Werte der katalytisch beschichteten Proben sind in Tabelle 9 aufgelistet und in Abbildung 17 für das aktivste System mit der dreifachen Mangandotierung auf einer CeO_2-MgO-Al_2O_3-Schicht (0.82 wt% CeO_2 und 1,11 wt% MgO-Al_2O_3 bezogen auf CBSiC, dotiert mit 2,35 wt% Mn_xO_y) dargestellt.

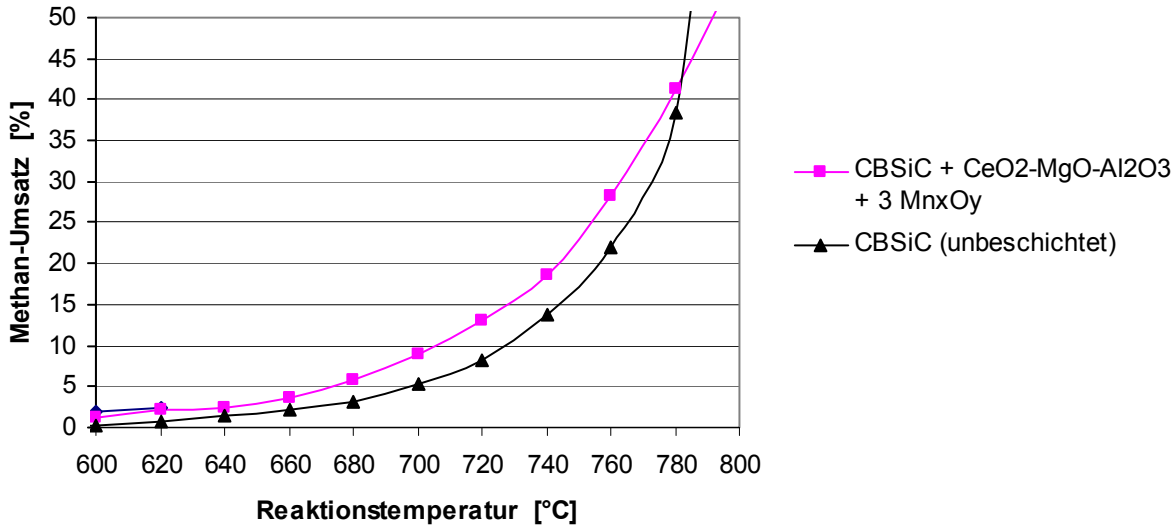


Abbildung 17: Methan-Umsatz als Funktion der Reaktionstemperatur von einem katalytisch aktiviertem 30 ppi-Schaumkeramikzylinder.

Tabelle 9: T_{10}-Werte der katalytisch aktivierten Pall-Systeme (30 ppi CBSiC)

System	CBSiC unbeschichtet	CBSiC + $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}CeO + Mn_xO_y$	CBSiC + $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}Fe_2O_3 + CeO_2\text{-}Mn_xO_y$	CBSiC + CeO_2 + $MgO\text{-}Al_2O_3$ + $3\text{-}Mn_xO_y$
T10 [°C]	730	720	720	705

Aufgrund des Einsatzes von Suspensionen mit einem relativ niedrigen Feststoffgehalt und der Anwendung sehr hoher Sintertemperaturen (1300°C) ist die Aktivtät der von Pall entwickelten Systeme im Vergleich zur CA-IKTS-Beschichtung deutlich geringer. Durch eine Erhöhung des Feststoffgehaltes der eingesetzten Suspensionen und der Erniedrigung der Sintertemperatur sollte sich die katalytische Aktivtät daraus abgeleiteter Systeme weiter erhöhen. Entsprechende Präparationsaktivitäten konnten aufgrund der begrenzten Entwicklungszeit für die Entwicklung von Katalysatorschichten im Rahmen der Haupaufgabe dieses Partners - der industriellen Umsetzung geträgerter Katalysatoren - nicht mehr durchgeführt werden.

II.1.2.2 Stabilitätsuntersuchung

Schwefelwasserstoff (H_2S) ist in vielen industriellen katalytischen Prozessen als Katalysatorgift bekannt, und wird auch für die katalytische Oxidation von Deponie-Schwachgasen als wichtigster Störstoff angesehen. Der untersuchte Bereich belief sich auf Konzentrationen zwischen 30 und 300 ppm, was, obwohl Deponiegase je nach Standort sehr variieren können, als repräsentativer Bereich angesehen wird. Durch Voruntersuchungen konnte eine Umwandlung des H_2S in SO_2 schon bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C festgestellt werden. Demzufolge handelt es sich bei dem zu erwartenden Katalysatorgift um SO_2.

Für die Beurteilung der Deaktivierung der Katalysatoren kam ebenfalls die Methode der Temperaturprogrammierten Oxidation zum Einsatz. Nach der Exposition der Katalysatormuster in H_2S-haltigem Modellgas bei konstanten Bedingungen, wurde nach einer Stabilisierung (keine Umsatzveränderung innerhalb einer halben Stunde) erneut eine Temperatur-Umsatzkurve aufgenommen, ohne die Gaszusammensetzung zu verändern. Somit konnte die verbliebene Aktivität mit der Ausgangsaktivität und der Nulllinie (Temperatur-Umsatz-Kurve der thermischen Reaktion) verglichen werden.

Deaktivierungsuntersuchungen wurden nur an Katalysatoren mit der favorisierten CA-IKTS-Beschichtung durchgeführt. Abbildung 18 zeigt für 3 Kombinationen [Sintertemperatur-Dotierung-Kalzinierungstemperatur] den negativen Effekt der Desaktivierung. Festzuhalten bleibt, dass auch in einer Schwefelwasserstoff/Schwefeldioxidathmosphäre der Katalysator nur einen Teil seiner Aktivität verliert.

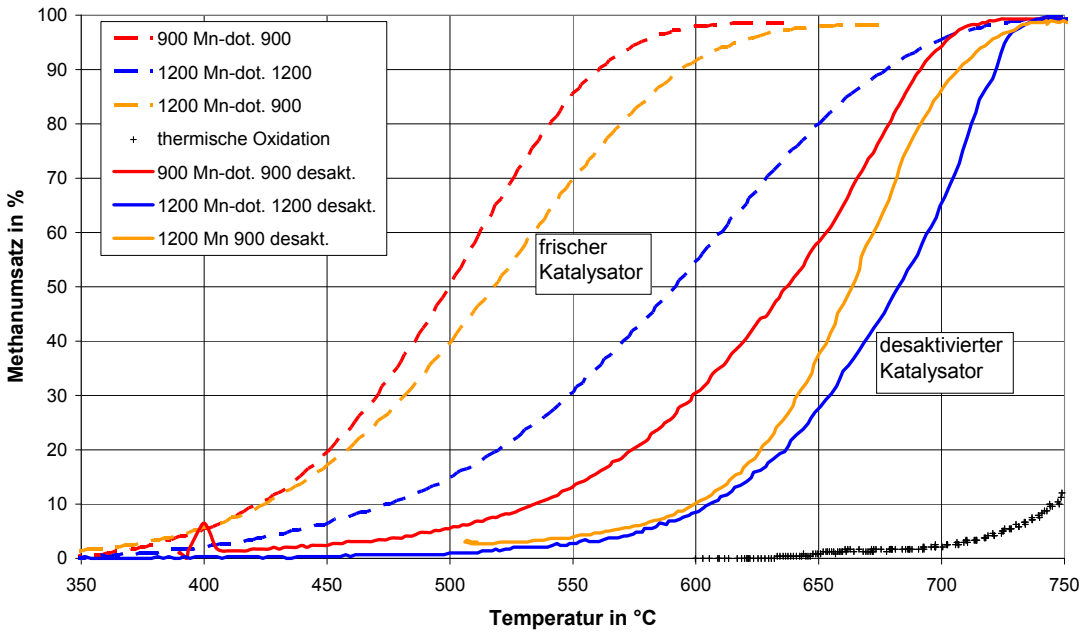


Abbildung 18: Temperatur-Umsatz Kurven der frischen Katalysatoren und der deaktivierten Zustände

Nach den Experimenten waren die Muster regenerierbar (Ausheizen bei 800°C ohne H2S), jedoch erlangte von den in Abbildung 18 genannten Katalysatoren nur der mit einer Sinter- und Kalzinierungstemperatur von 1200 °C seine Ausgangsaktivität nahezu komplett zurück.

Um die Resistenz der Katalysatoren gegenüber H_2S bzw. SO_2 zu erhöhen wurde bei weiteren Mustern eine Mischoxiddotierung mit Zirconoxid und Manganoxid aufgebracht. In Abbildung 19 sind die Umsatz-Temperatur-Kurven für einen Katalysatoren ohne Zr und zwei Katalysatoren mit Zr im frischen und stabilisierten Zustand dargestellt. Die Sinter- und Calzinierungstemperaturen waren identisch.

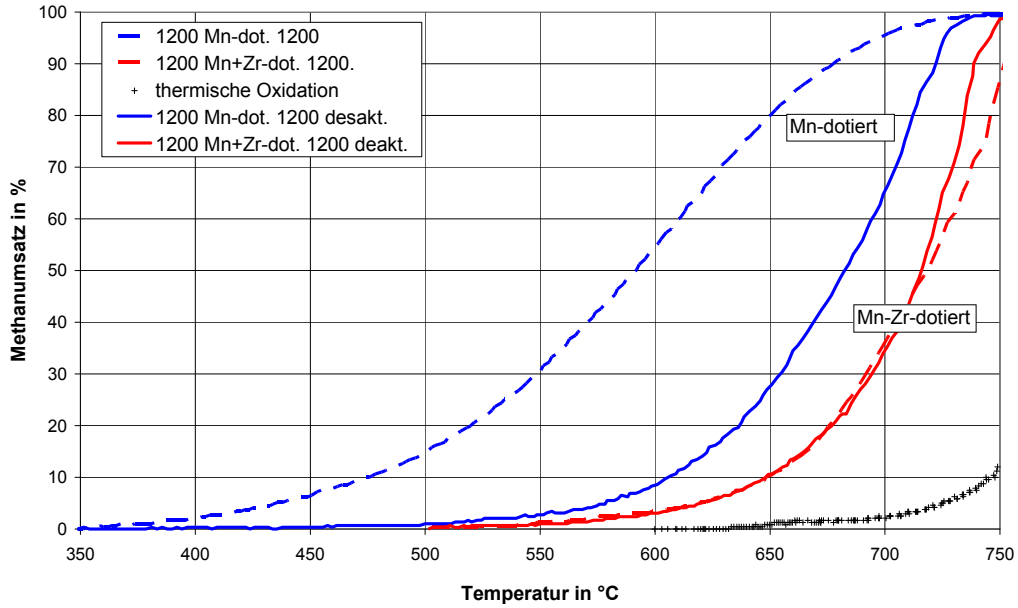


Abbildung 19: Vergleich der Temperatur Umsatz-Kurven für frische und stabilisierte Mn und Mn/Zr-Katalysatoren

Es ist deutlich zu erkennen, dass es bei Katalysatoren mit Zr keine wesentlichen Veränderungen der Aktivität nach Einwirkung von H_2S bzw. SO_2 gibt, wobei auch die Dotierreihenfolge keine Rolle spielt. Jedoch sind auch die Aktivitäten der frischen Katalysatoren sehr gering und liegen unter der des nur Mn-dotierten Musters im stabilisierten Zustand. Dies ist im nachfolgenden Balkendiagramm (Abbildung 20) anhand der Temperaturen für 10 % Umsatz (T_{10}) und 50 % Umsatz (T_{50}) ersichtlich.

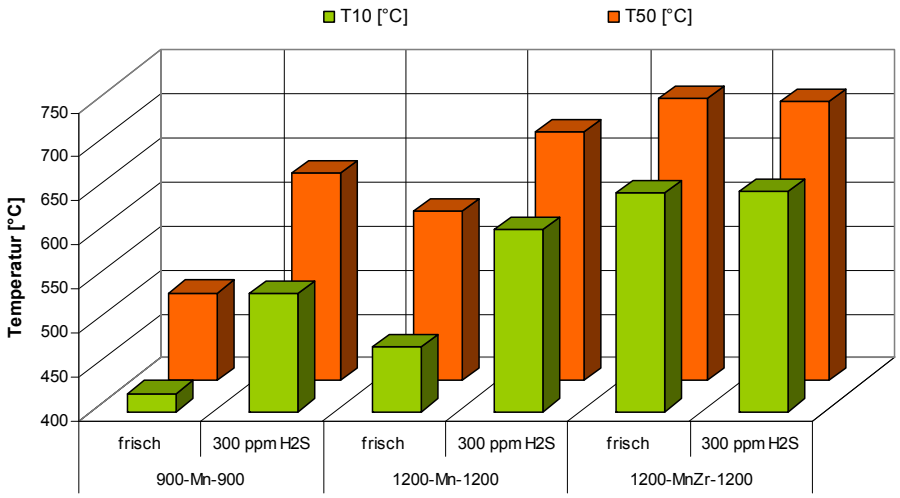


Abbildung 20: T_{10} und T_{50} Temperaturen drei ausgewählter Katalysatoren im frischen und stabilisierten Zustand

Zusammenfassend ist festzustellen, dass prinzipiell ein bei 900 °C gesinterter und kalzinierter mangandotierter Katalysator im frischen wie stabilen Zustand von den untersuchten Mustern die beste Aktivität aufweist. Jedoch kann durch Reaktivierung nicht mehr die Ausgangsaktivität zurück gewonnen werden.

Das Gewährleisten der Aktivität über einen längeren Zeitraum ist für den Einsatz in technischen Anlagen enorm wichtig. Zum einen soll die Anlage möglichst über einen lange Zeit wartungsfrei betrieben werden und zum anderen sollte sich die Basis auf der die Anlage geplant und ausgelegt ist, nicht über die Betriebsdauer ändern.

Die Dauer des Langzeittests in der Laboranlage betrug ca. 220 h. Dabei wurde ausgehend von zuvor regeneriertem Katalysator der Verlauf des Umsatzes bei einer konstanten Temperatur über die Versuchszeit aufgezeichnet. Die H_2S-Konzentrationen betrug 300 ppm. Der Versuch wurde mit dem später ausgewählten Katalysator durchgeführt (1200-Mn-1200).

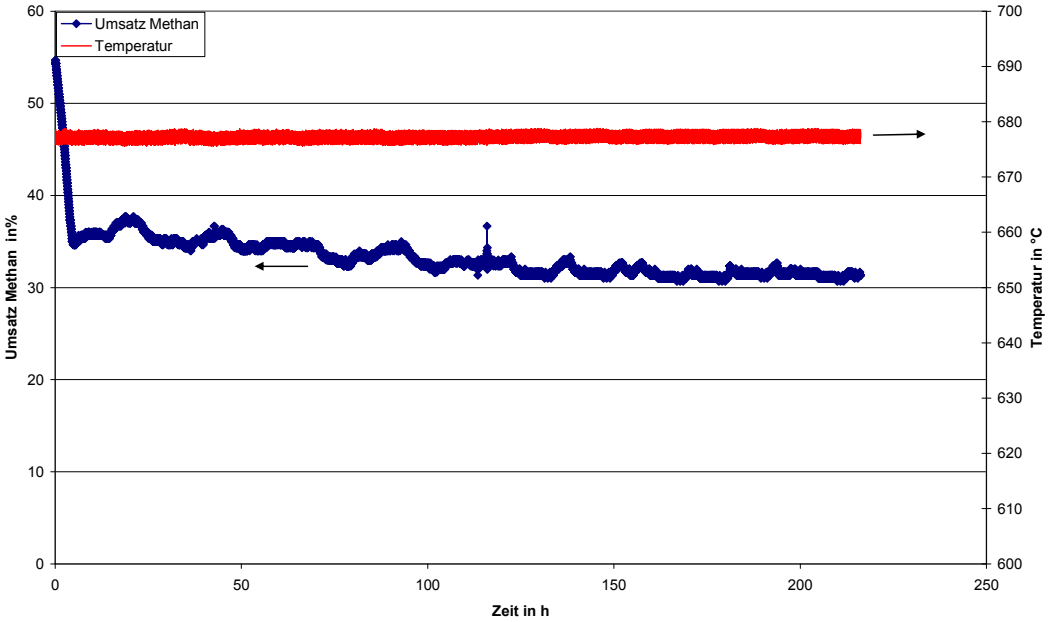


Abbildung 21: Umsatz-Zeit-Verlauf Langzeitversuch unter 300 ppm H_2S, Katalysator 1200-Mn-1200

Der deutliche Abfall der Aktivität zu Beginn des Versuches ist auf die Desaktivierung durch H_2S zurückzuführen. Danach ist nur ein sehr geringer Aktivitätsverlust zu verzeichnen. Ab ca. 100 h bleibt die Aktivität konstant. Es konnte damit nachgewiesen werden, dass der gewählte Katalysator auch längere Zeit unter betriebsnahen Bedingungen konstante Umsätze liefert.

II.1.2.3 Katalysatorauswahl

Anhand der vorliegenden Ergebnisse der Aktivitäts- und Stabilitätsmessungen konnte nun ein Katalysatorsystem für den Einsatz in der Testsrecke und der Pilotanlage ausgewählt werden. Dabei musste nicht nur die Aktivität der Katalysatoren, sondern auch die Bedingungen in der Anlage berücksichtigt werden. Niedrige Sinter- und Kalzinierungstemperaturen erwiesen sich als günstig für die Aktivität. Da jedoch die zu erwartende Anlagentemperatur höher als 900 °C, erfolgt so eine Nachsinterung in der Anlage zu Lasten der Aktivität. Der Kompromiss besteht in vergleichsweise moderaten Herstellungstemperaturen (Sinterung und Kalzinierung) von 1200 °C, die noch eine relativ hohe Aktivität gewährleisten.

Die Untersuchungen mit Schwefelwasserstoff bestätigen die Herstellungstemperatur des Katalysators nach dem Screening. Katalysatoren mit einer geringeren Herstellungstemperatur zeigten zwar auch im deaktivierten Zustand höhere Aktivitäten, waren aber durch die ungenügende Reaktivierbarkeit nicht für den Einsatz geeignet. Der Vorteil der nahezu kompletten Resistenz gegenüber H_2S bzw. SO_2 der Zr-Mn Katalysatoren wird durch einen Aktivitätsverlust überkompensiert.

Die optimale Katalysatorkonfiguration war demnach folgende:

- Träger: SSiC, Porengröße 20 ppi mit Mullit-Zwischenschicht
- Beschichtung: CA-IKTS, Sintertemperatur 1200 °C
- Dotierung : Manganoxid, Kalzinierungstemperatur 1200 °C

II.1.2.4 Kinetische Untersuchungen

Die Kinetik einer Reaktion ist die mathematische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Gemischzusammensetzung und der Temperatur. Die Kenntnis der Kinetik aller ablaufenden Reaktionen ist entscheidend für die Modellierung des Reaktors und damit auch Voraussetzung für die Berechnung von Temperaturfeldern, Umsätzen und für die Vorhersage der Reaktorperformance. Obwohl auf molekularer Ebene eine Vielzahl einzelner Elementarreaktionen (u. a. mehrere hundert) ablaufen, können die globalen Reaktionen auch über einen formalkinetischen Ansatz beschrieben werden. Der Vorteil ist eine wesentliche Reduzierung der notwendigen Erhaltungsgleichungen im Reaktormodell und damit eine hohe Rechenzeiteinsparung sowie eine verbesserte Stabilität der numerischen Rechenprozesse.

Die ablaufenden Reaktionen lassen sich in katalytische Oxidation und die homogene Oxidation in der Gasphase (thermische Reaktion) unterteilen. Demzufolge müssen beide kinetisch beschrieben werden. Experimentelle Versuche zum Erstellen der Kinetik konnten am Laborreaktor des IEC durchgeführt.

<u>Katalytische Oxidation</u>

Die katalytische Reaktion kann mit einem Ansatz 1. Ordnung bezüglich Methan beschrieben werden [21]:

$$r = k_{eff} \cdot c_{CH_4} \quad \text{mit} \quad k_{eff} = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \qquad \text{Gleichung 2}$$

Bei Sauerstoffüberschuss kann dessen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Mit Hilfe des Modells des idealen Rohrreaktors (Strömungsrohr) lassen sich aus den Umsatz-Temperaturkurven und der Raumzeit τ für jede untersuchte Reaktionstemperatur die effektive Geschwindigkeitskonstanten $k_{eff,V}$ [1/s] bestimmen. Der Parameter $\ln(_{keff,V})$ wird in einem Arrhenius-Plot über dem Reziproken der Temperatur T [K] aufgetragen (Abbildung 22). Aus dem Anstieg und der Lage der sich ergebenden Gerade erhält man mit der Gleichung

$$\ln(k_{eff,V}) = \ln(k_{\infty}) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{mit R Ideale Gaskonstante} \qquad \text{Gleichung 3}$$

den Häufigkeitsfaktor k_{∞} [1/s] und die Aktivierungsenergie E_A [kJ/mol]. Für den ausgewählten Katalysator im frischen Zustand ergeben sich demnach folgende Parameter:

E_A=111,665 kJ/mol k_{∞} =1015610 1/s .

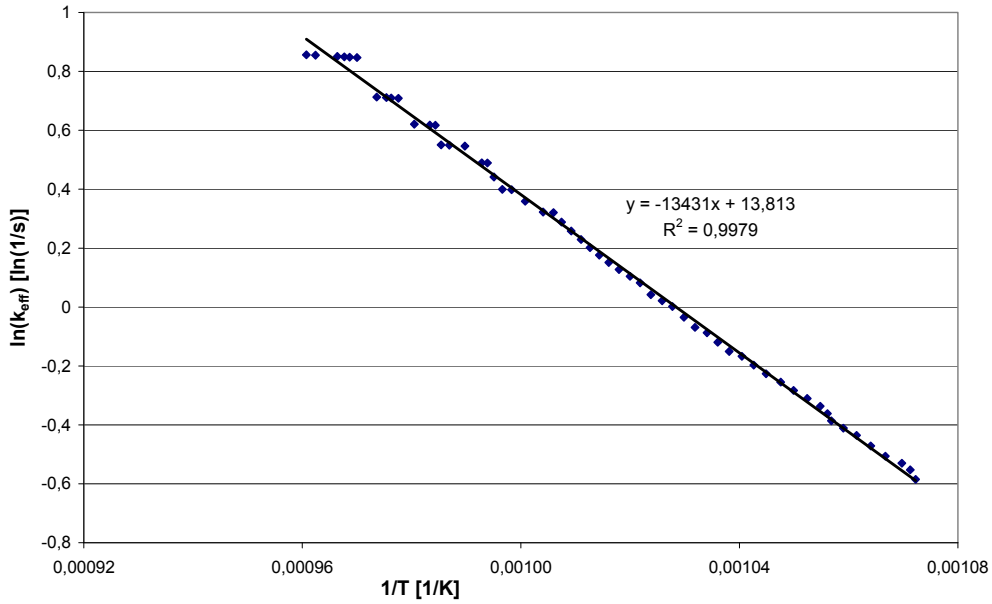


Abbildung 22: Arrhenius Diagramm

Thermische Oxidation

Die Untersuchungen zur formalkinetischen Beschreibung der thermischen Oxidation wurden ebenfalls in der beschriebenen Apparatur, allerdings mit inerten SiC-Mustern, durchgeführt. Bei jeweils konstanter Temperatur wurde de Volumenstrom des Einsatzgases und damit die Verweilzeit variiert. Ziel war es, auf der Basis dieser Ergebnisse eine praktikablen kinetischen Ansatz zu ermitteln und die entsprechenden Parameter zu bestimmen. Da die Reaktion nicht an ein Katalysatorvolumen gebunden ist, musste der effektive Reaktionsraum über das Ausmessen der Temperaturverteilung bestimmt werden.

Folgende Parameterbereiche werden betrachtet:

- Temperatur 700 – 825 °C
- Methangehalt im Brenngas 1,09 – 4,5 Vol.%
- Luftzahl λ 1,1 – 2,0
- Leerrohrgeschwindigkeit w0 0,009 – 0,05 m/s

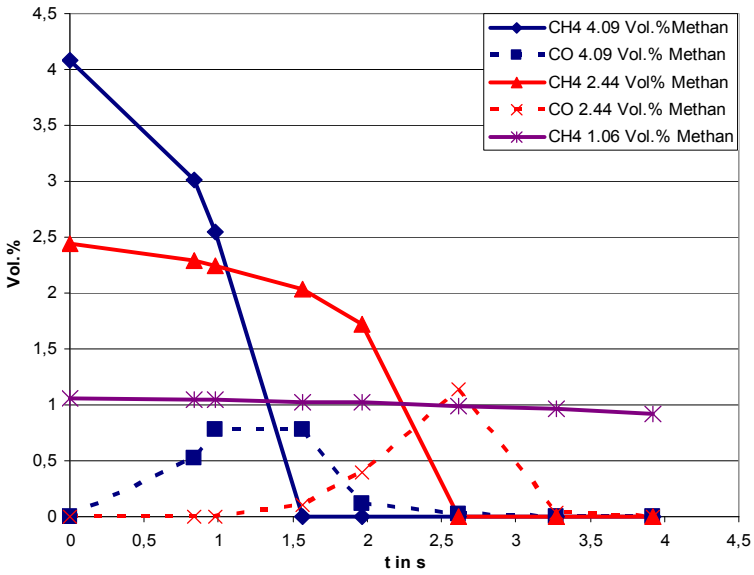


Abbildung 23: Konzentrations-Verweilzeit Verlauf der thermischen Oxidation bei 750 °C

Abbildung 23 zeigt typische Konzentrations-Verweilzeit Verläufe. Es ist auffällig, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (Konzentrationsänderung pro Zeitschritt) mit zunehmendem Reaktionsfortschritt zunimmt. Ähnliche Verläufe weisen autokatalytische Reaktionen auf. Aus diesem Grund wurde ein Ansatz für derartige Reaktionen für die kinetische Beschreibung der Gasphasenoxidation:

$$r = k \cdot x_{CH_{4,0}}{}^{n} \cdot (1-U)^{n-1}\left(\beta + U^{m}\right) \cdot \lambda^{p} \qquad \text{Gleichung 4}$$

$$\text{mit } \lambda = \frac{x_{O_2} - 2 \cdot x_{CH_4}}{x_{CH_{4,0}}} \qquad \text{Gleichung 5}$$

$$\text{und } U = \frac{x_{CH_{4,0}} - x_{CH_4}}{x_{CH_{4,0}}} \qquad \text{Gleichung 6}$$

x_i….Molenbruch der Komponente i in mol%, β...Grad der Autokatalyse, λ...Luftüberschuss

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k wird die Gültigkeit des Arrhenius-Gesetzes $k = k_{\infty} \cdot e^{\frac{EA}{R \cdot T}}$ vorausgesetzt. In Tabelle 7 sind die ermittelten Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 10: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen

Geschwindigkeitskonstanten		Reaktionsordnung	Autokatalyse
k	k_{∞} =6,42277·10^{12} $\frac{1}{Mol.-\%^{(n-1)}}$	n=2,108 m=2,262	β =0,0063
	E_A = 246,452 kJ/mol	p =0,488	

II.1.3 Materialtechnisches Upscaling des Katalysatoreinsatzes

II.1.3.1 Simulation der thermomechanischen Belastung und Ableitung einer optimalen Geometrie

Thermomechanische Simulation der Schaumkeramikbauteile für die Teststrecke

Da der Katalysatoreinsatz im Betrieb starken thermischen Wechselbeanspruchung sowie extremen Temperaturgradienten ausgesetzt ist, wurde im Anschluss an Untersuchungen der katalytischen und thermischen Effekten am IKTS eine qualitative Thermospannungsanalyse durchgeführt. Als Simulationsergebnis sollten die thermomechanischen Belastungen der Katalysatorbausteine im Reaktor simuliert und daraus eine optimale geometrische Auslegung der Katalysator-Formteile abgeleitet werden.

Zunächst wurde die Simulation an einem zylindrischen Bauteil, wie es in der Teststrecke in Leipzig verwendet wird (d = 10cm, l = 30cm), durchgeführt. Später wurden die Berechnungen auch für zylindrische Bauteile im Pilotmaßstab (d = 50cm, l = 80 cm bzw. 150 cm) simuliert. Im Modell sollte berechnet werden, wie die Spannungen durch eine Segmentierung des Katalysator-Bauteils reduziert werden können. Dabei war vorgesehen, den Katalysatoreinsatz in ein Kern- und ein Umfangssegment zu zerteilen. Anschließend sollte der Einfluss einer zusätzlichen Zerlegung in mehrere Umfangssegmente abgeschätzt werden (Abbildung 46).

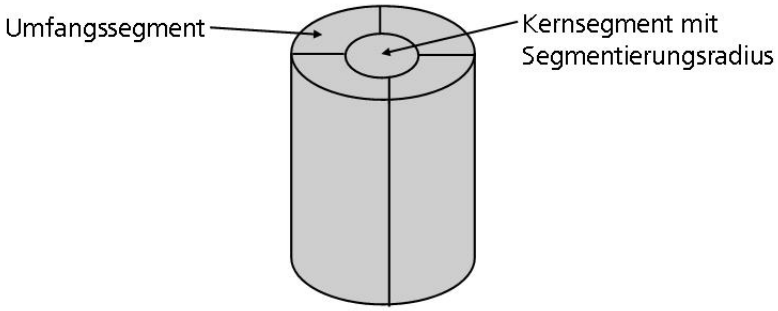


Abbildung 24: Skizze zur Segmentierung der Katalysatorbauteile

Zunächst wurden die Temperaturdaten, welche aus dem am IEC entwickelte Modell zur Temperaturverteilung im Reaktor stammen (siehe Abschnitt II.1.5.2), mit Hilfe eines selbst entwickelten Programms zur Weiterverwendung in ANSYS übertragen und für den Aufbau eines 2D- axialsymmetrischen Modells aufbereitet. Anhand des Modells konnten ersten Spannungsverteilungen abschätzt werden. In Abbildung 25 ist zu erkennen, dass die Temperaturen innerhalb des Katalysatorbauteils in axialer Richtung in einem relativ schmalen Bereich stark ansteigen (von 300 K auf über 1000 K). In radialer Richtung hingegen sind nur geringe Temperaturgradienten zu verzeichnen.

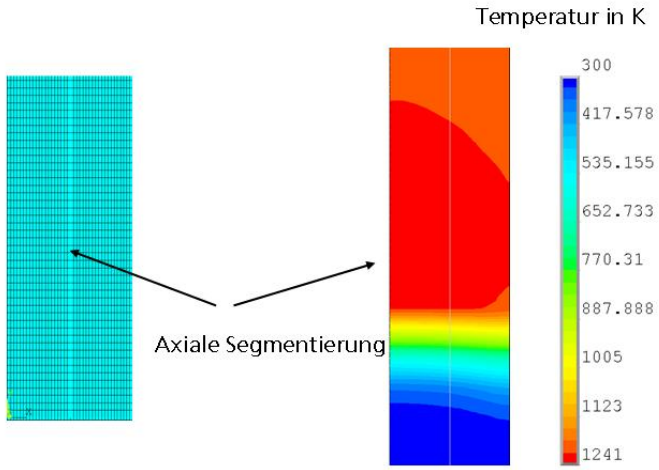


Abbildung 25: Temperaturverteilung im Reaktor (2D-Modell)

Berechnungen der resultierenden Radialspannung, Umfangsspannung und Axialspannung des 2D Modells im Falle eines Segmentierungsradius von rs = ½ R sind in Abbildung 26 dargestellt. Positive Werte entsprechen dabei Druckspannungen, negative Werte Zugspannungen.

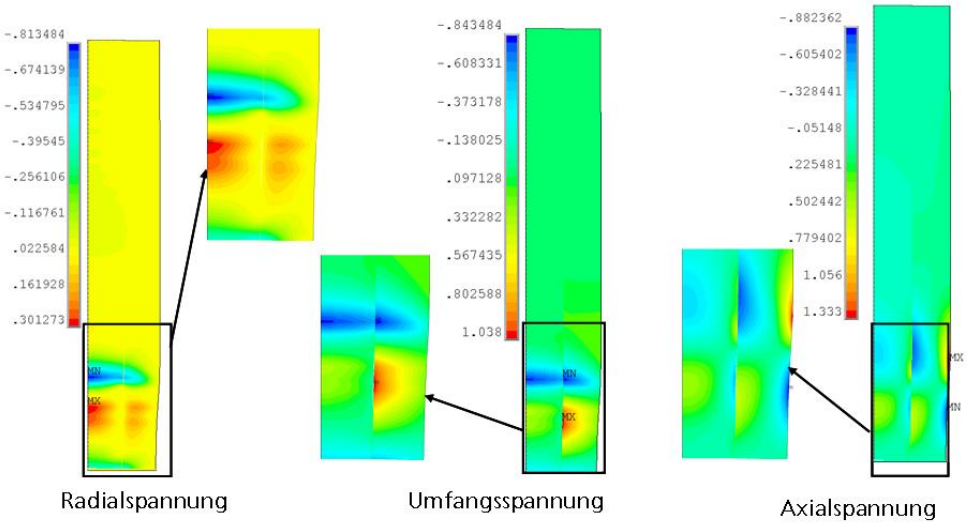


Abbildung 26: Radialspannung, Umfangsspannung und Axialspannung des 2D Modells im Falle einer axialen Segmentierung bei r_s = ½ R

Anhand der Berechnungen wird deutlich, dass die größten Spannungen im Bereich um den starken Temperaturanstieg entstehen. Da eine qualitative Spannungsanalyse durchgeführt wurde, handelt es sich bei den obigen Werten nicht um die absoluten Spannungen.

Anhand einer Parameterstudie wurde im Diagramm in Abbildung 27 dargestellt wie die auftretende Maximalspannung durch Veränderung des Radius des Kernsegments reduziert werden kann. Im Fall des Katalysatoreinsatzes für die Teststrecke (d = 10 cm, l = 30 cm) wird sie am kleinsten, wenn ein Kernsegmentradius von 35 mm gewählt würde. In diesem Fall könnten die auftretende Maximalspannungen um ein viertel reduziert werden.

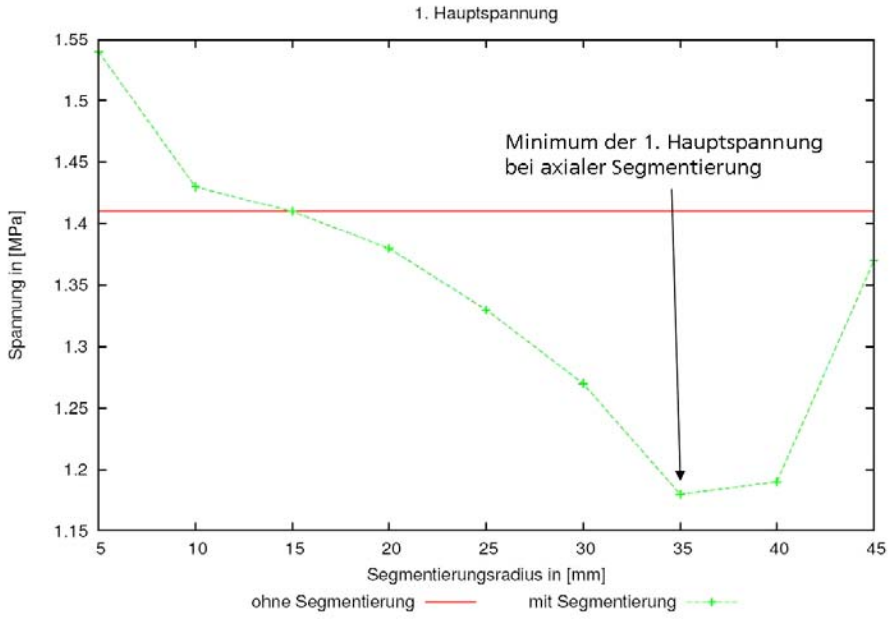


Abbildung 27: Spannung in Abhängigkeit des axialen Segmentierungsradius

Um den Einfluss einer zusätzlichen Zerlegung des Umfangssegments auf die Spannung zu untersuchen wurde ein 3D Modellen erstellt. Abbildung 28 zeigt das entsprechende Temperaturprofil eines Viertelsegments. Auch in diesem Bild ist deutlich zu erkennen, dass sich die Flammenfront und damit der resultierende hohe Temperaturgradient in einem sehr engen Bereich (ca. 15mm) befinden. Da nicht genau bestimmt werden kann an welchem Punkt sich die Flammenfront im Reaktor bewegt, müsste man das Bauteil zur Verminderung der axialen Spannungen in 15 mm dünne Scheiben zerlegen. Da dies für die praktische Umsetzung nicht sinnvoll ist, kann eine Segmentierung in Längsrichtung frei gewählt werden.

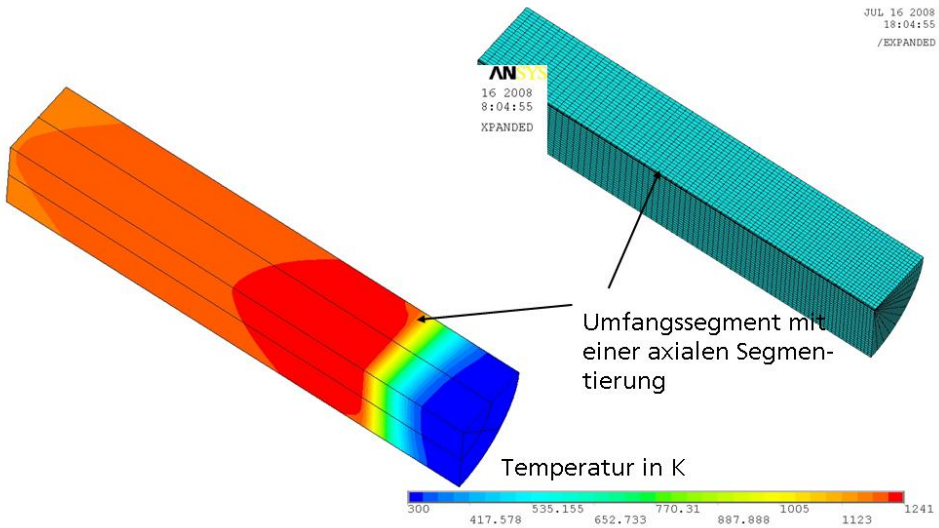


Abbildung 28: Temperaturprofil in einem Viertel-Umfangssegment (3D-Modell)

Anhand des 3D-Modells wurde erneut eine Parameterstudie zur Untersuchung der Spannungen in Abhängigkeit der axialen und radialen Segmentierung durchgeführt. Dies wurde für 4, 6 und 8 Umfangssegment durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Diagramm in Abbildung 29 dargestellt.

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Maximalspannung mit zunehmender Umfangssegmentierung abnimmt. Weiterhin verschiebt sich das Minimum der Maximalspannung mit zunehmender Umfangssegmentierung in Richtung Radiusverkleinerung des axialen Kernsegments.

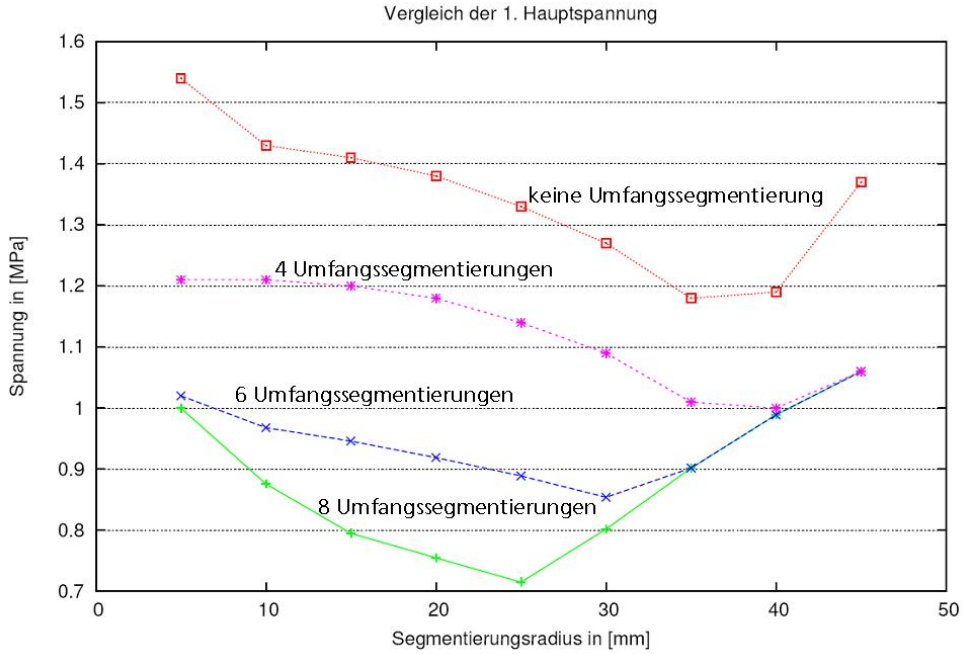


Abbildung 29: Spannung in Abhängigkeit des axialen Segmentierungsradius und der Segmentierung in Umfangsrichtung

Bisher wurden in der Praxis bei Versuchen in der Teststrecke am IE zylindrische Katalysatorbauteile eingesetzt, die weder eine Segmentierung in axialer noch in Umfangsrichtung aufweisen. Die Einsätze wurden bisher nur in Längsrichtung halbiert (d = 10 cm, l = 15 cm). Alle Bauteile haben dabei den Einsatz in der Teststrecke unbeschädigt überstanden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Maximalspannungen bisher die Festigkeit der Schaumstruktur nicht überstiegen haben.

Tendenziell kann im Ergebnis der Simulation jedoch eine Auslegung der Bauteile so erfolgen, dass die auftretenden Spannungen deutlich reduziert werden. Insbesondere Im Bezug auf die Langzeitstabilität kann eine angepasste Segmentierung somit deutliche Vorteile bringen.

Thermomechanische Simulation der Schaumkeramikbauteile für die Pilotanlage

Analog zur thermomechanischen Simulation der Katalysatorbauteile für die Teststrecke wurden die Rechnungen auch für die Bauteile im Pilotmaßstab durchgeführt. Die Bauteile für die Pilotanlage sollen wie in Abbildung 15 dargestellt zum einen in ein Kern- und ein Umfangssegment und zusätzliche in mehrere Umfangssegmente zerlegt werden. Der Durchmesser der Katalysatorbauteile soll insgesamt 500 mm betragen und in der Höhe variabel erweiterbar sein. Bisher wurde eine benötigte Höhe von 1500 mm abgeschätzt.

Parameterstudien zur Abschätzung des Einflusses der Länge des Katalysatoreinsatzes auf die 1. Hauptspannung ergaben, dass die Reaktorlänge im untersuchten Bereich (l = 600 mm bis 1500 mm) keinen signifikanten Einfluss hat (Abbildung 30). Somit ist durch eine frei wählbare Segmentierung in axialer Richtung eine flexible Einstellung für die Länge des gesamten Katalysatoreinsatzes in der Pilotanlage möglich.

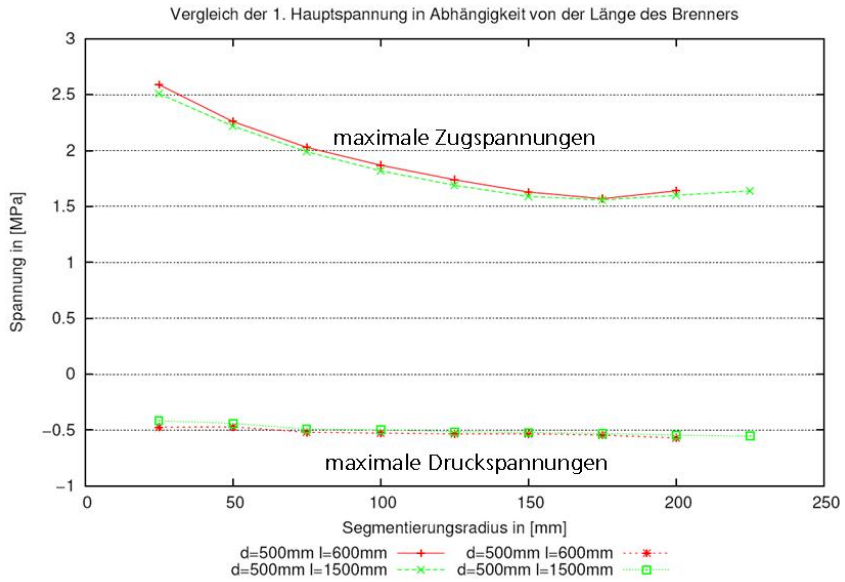


Abbildung 30: Abhängigkeit der 1. Hauptspannung von der Länge des Katalysatoreinsatzes

In Abbildung 31 bis 34 sind die Ergebnisse zum Verlauf der Extrema von Radial-, Umfangs- und Axialspannung in Abhängigkeit der Anzahl der Umfangssegmente dargestellt.

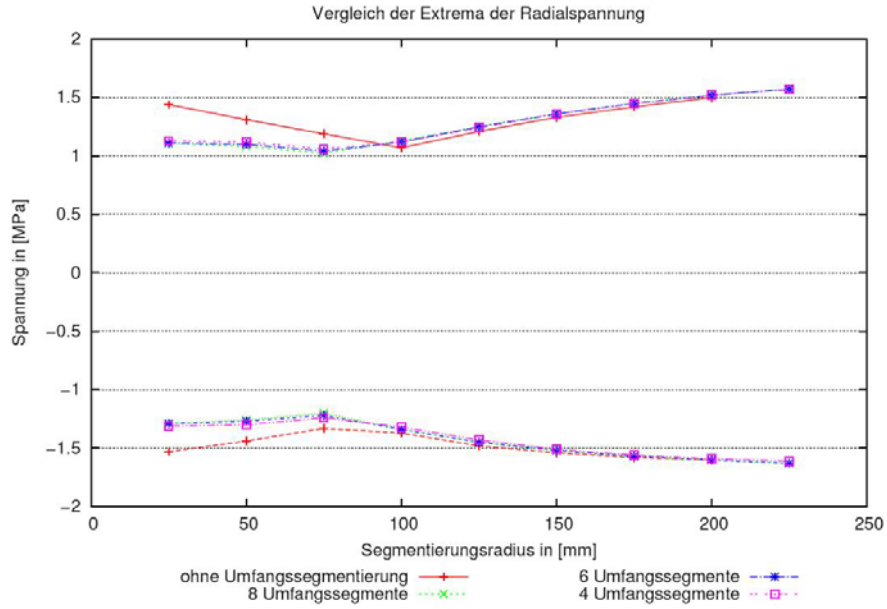


Abbildung 31: Extrema der Radialspannung in Abhängigkeit der Anzahl der Umfangssegmente

Aus Abbildung 32 wird ersichtlich, dass die Extrema der Radialspannung durch eine Segmentierung leicht abnehmen. Jedoch scheint die Anzahl der gewählten Segmentierungen keinen signifikanten Einfluss zu haben. In Abbildung 32 hingegen kann man erkennen, dass mit zunehmender Umfangssegmentierung eine Abnahme der Extrema Umfangsspannungen zu verzeichnen ist.

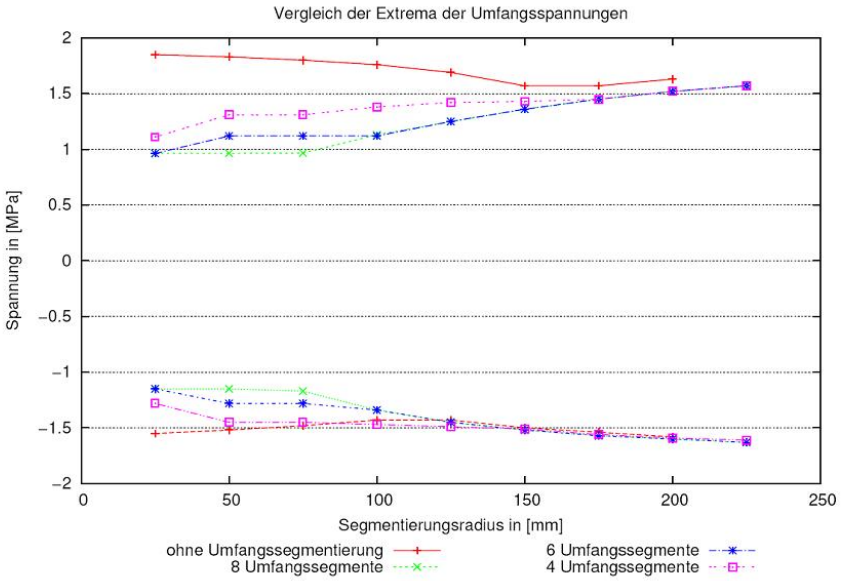


Abbildung 32: Extrema der Umfangsspannungen in Abhängigkeit der Anzahl der Umfangssegmente

In Abbildung 33 wird ersichtlich, dass eine Umfangssegmentierung zwar eine Verringerung der Extrema der Axialspannungen bewirkt. Die Anzahl Umfangssegmentierung jedoch hat keinen signifikanten Einfluss auf die Extrema der Axialspannungen.

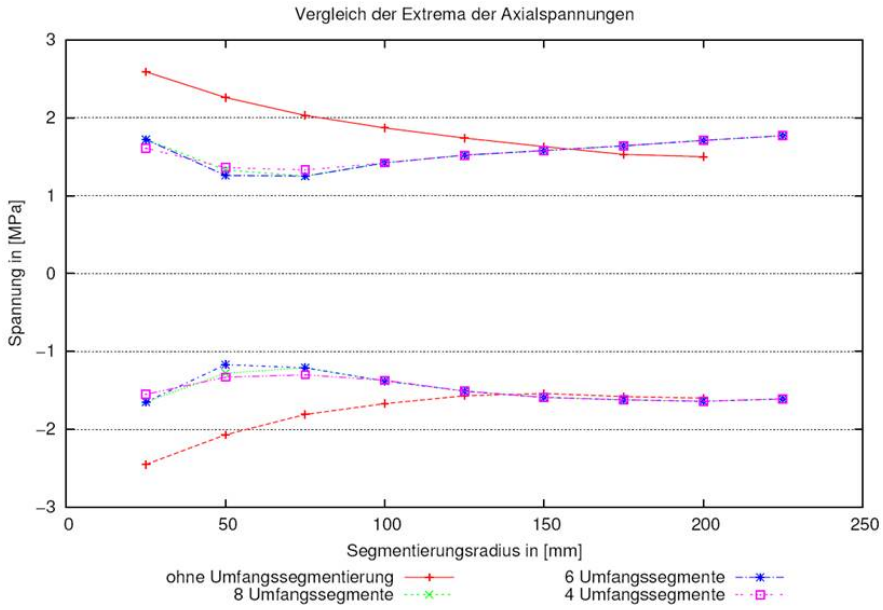


Abbildung 33: Extrema der Axialspannungen in Abhängigkeit der Anzahl der Umfangssegmente

II.1.3.2 Keramtechnologische Umsetzung des Katalysatoreinsatzes für die Teststrecke und die Pilotanlage

Upscaling der Katalysatoreinsätze und Technologietransfer IKTS - Pall zur Herstellung großformatiger Schaumkeramikbauteile für die Teststrecke

Die im Labormaßstab gewonnen Erkenntnisse zur Materialentwicklung wurden in Zusammenarbeit der Projektpartner IKTS und Pall auf den nächst größeren Maßstab für die Teststrecke in Leipzig umgesetzt.

Der Reaktorraum der Teststrecke am DBFZ Leipzig hat eine Gesamthöhe von 30 cm und einen Durchmesser von 10 cm. Zunächst wurden die Katalysatorbausteine deshalb so aufgebaut, dass zwei katalytisch beschichtete zylindrische Porenkörper der Höhe 15 cm übereinander gesetzt wurden. Im Zuge der Herstellung entsprechender Katalysatorbauteile für diese Teststrecke wurden einerseits die zylindrischen Schaumkeramikträger (Ø 10cm, l 15cm) für die Teststrecke und andererseits die Suspensionen für die Mullit-Zwischenschichten sowie die Katalysatorschichten erfolgreich an den nächsten größeren Maßstab angepasst. In Abbildung 34 sind eine unbeschichtete und eine beschichtete Schaumkeramik zu sehen. Im rechten Bild ist die Vergrößerung zwischen den Bauteilen für den Katalysatorteststand im Labormaßstab bzw. für die Teststrecke verdeutlicht. In beiden Fällen konnte eine gleichmäßige Beschichtung erreicht werden. Auch die hohe Offenzelligkeit ist nach dem Beschichtungsvorgang noch gegeben.

Abbildung 34: Links: SSiC-Schaumkeramik-Träger; Rechts: mit Mullit und Calciumaluminat beschichteter SSiC-Trägerschaum

Da sich im Rahmen der Versuche an der Teststrecke zeigte, dass bei vielen Betriebsbedingungen eine Wanderungen der Reaktionszone aus dem Reaktor erfolgt (siehe Abschnitt II.1.4), wurde die zylindrischen Porenkörper in Anlehnung der Ergebnisse der thermomechanischen Simulation mit einem konisch zulaufenden Kern mit feinerer Zellweite (ppi45) versehen. Dieses Katalysatordesign sollte dazu beitragen, dass die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor nach hinten langsamer wird und somit ein austragen der Reaktionszone aus dem Porenkörper verhindert wird. Das angepasste Design ist schematisch in Abbildung 35 dargestellt. Das rechte Bild zeigt die Draufsicht auf ein unbeschichtetes Segment mit einem Kern geringerer Zellweite.

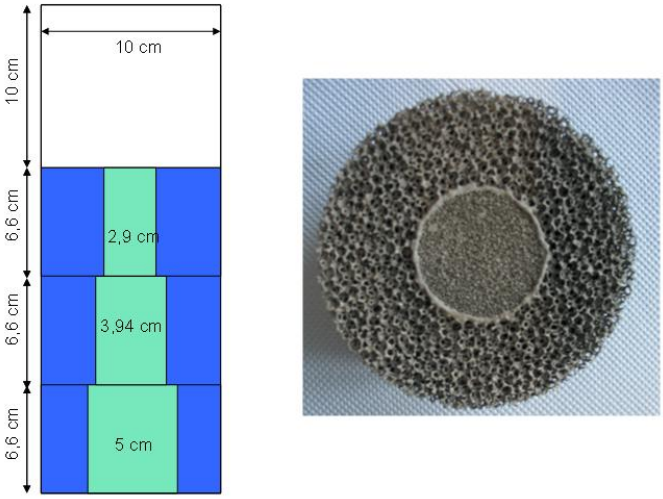


Abbildung 35: links: Skizze des neuen Katalysatordesigns (weiß: Zylinder ppi20, blau: Hohlzylinder ppi20, grün: Innenzylinder ppi 45), rechts: Teilsegment mit ppi45-Kern

Die Technologie zur Präparation von Schaumkeramikzylindern der Skalierungsstufe 2 (20, 30 und 10 ppi-Schaumkeramik-Zylinder mit einem Außendurchmesser von 100 mm und 155 mm Länge) wurde in einem weiteren bilateralen Meeting zwischen dem IKTS und Pall in Beschichtungsversuchen an einem Walzenstuhl übertragen.
Es erfolgte im Anschluss daran eine Serienbeschichtung von Schaumkeramikzylindern der 2. Skalierungsstufe bei Einstellung der auf Laborskala ermittelten optimalen Beschichtungsparameter (Abbildung 37).

Abbildung 36: Oberflächenansicht von 10, 20 und 30 ppi-Schaumkeramikzylindern mit 100 mm Durchmesser und 155 mm Länge.

Abbildung 37 zeigt einen Vergleich der Beschichtungsergebnisse von Skalierungsstufe 1 und 2 am Beispiel von 30 ppi Schaumkeramikproben. Es waren vergleichbare Verhältnisse Masse der Schaumkeramik / Masse des Polyurethanschaumes in der Skalierungsstufe 2 einstellbar, wie auf Laborskala als optimal hinsichtlich der mechanischen Festigkeit ermittelt wurde.

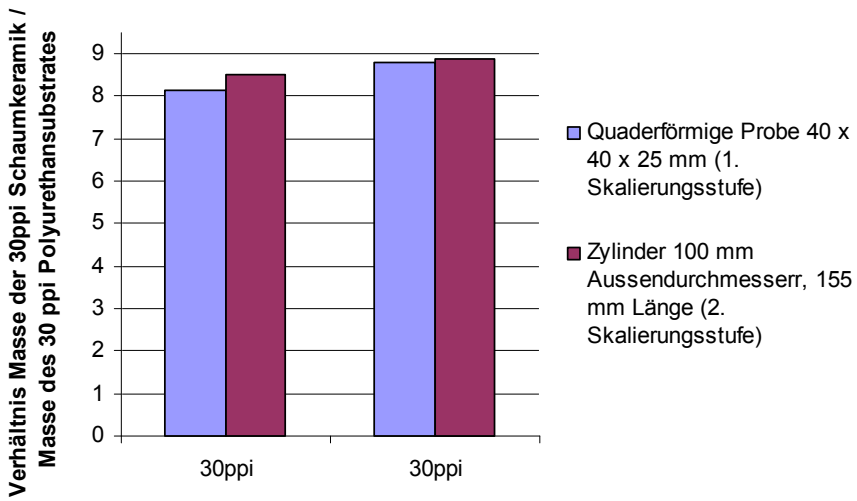


Abbildung 37: Beschichtungsergebnisse von quaderförmigen Schaumkeramiken auf Laborskala (40 x 25 x 25 mm) und Schaumkeramik-Zylindern der 2. Skalierungsstufe (100 mm Aussendurchmesser und 155 mm Länge).

Upscaling der Katalysatoreinsätze und Technologietransfer IKTS - Pall zur Herstellung großformatiger Schaumkeramikbauteile für die Pilotanlage

Die Auslegung der Katalysatoreinätze für die Pilotanlage erfolgte in Anlehnung an den Aufbau bereits vorhandener Fackelanlagen der Firma LAMBDA. Der Außendurchmesser des Reaktorraumes beträgt 500 mm, die Höhe 1500 mm. Der Katalysatoreinsatz für die Pilotanlage besteht aus 5 Ebenen mit jeweils 4 gleichen Lagen. Jede Lage besteht aus 7 Einzelsegmenten (siehe Abbildung 38). Die Segmentierung wurde wie im Ergebnis der thermomechanischen vorgenommen.

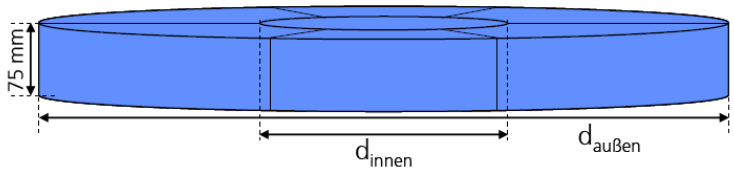


Abbildung 38: Lage bestehend aus 7 Einzelsegmenten, Mittelsegment (Zylinder) wird austauschbar in ppi20 und ppi45 gefertigt, die 6 Außensegmente werden aus ppi20 gefertigt

Da vor Beginn der Pilottests nicht absehbar war, ob sich das neue Katalysatordesign mit feinzelligeren Innensegmenten zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit auch auf den Betrieb der Pilotanlage übertragen lässt wurden die Innensegmente jeweils aus ppi45 und ppi20 angefertigt. Somit lässt sich das Katalysatordesign an die Betriebsbedingungen der Pilotanlage anpassen.

Zusätzlich zu den 5 Ebenen mit jeweils 4 gleichen Lagen wurden 2 konische Segmente für den Anströmbereich hergestellt. In Abbildung 39 ist rechts der Aufbau des gesamten Katalysatoreinsatzes dargestellt, links ist der in 2 Segmente geteilte Konus für den Anströmbereich abgebildet.

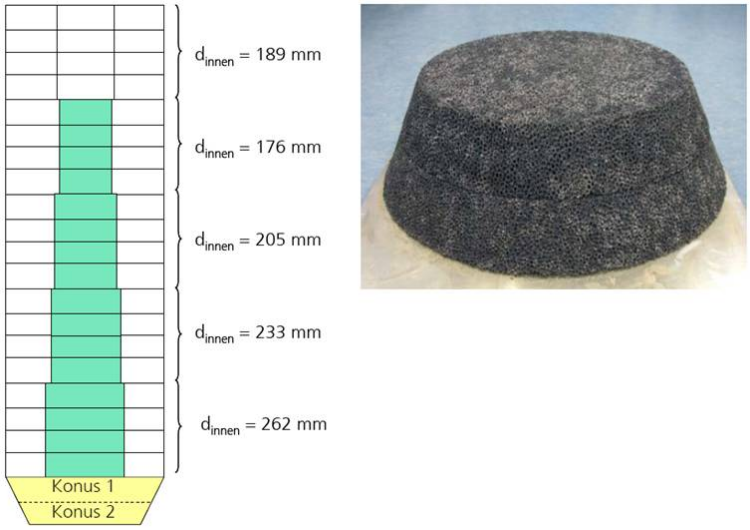


Abbildung 39: Skizze des Katalysatoreinsatzes, grün: austauschbare Innenzylinder (ppi20/ppi45), weiß: Außensegmente (Hohlzylinder in 6 Teilen, ppi20), gelb: konische Segmente (ppi10)

Am IKTS wurden ein Schaumkeramikeinsatz aus reinem SSiC und ein weiterer Katalysatoreinsatz mit katalytischer Beschichtung für die Ausstattung der Pilotanlage hergestellt und CDM und LAMBDA für Pilottests zu Verfügung gestellt.

Bei der Fa. Pall wurde ein Walzenstuhl mit zwei gegenläufigen 1 m langen Walzen mit Kosten in Höhe von ca. 20.000 Euro angeschafft, um die 140 in Abbildung 39 dargestellten vom IKTS vorgegebenen 20 ppi-Schaumkeramik-Segment-Geometrien zu fertigen. Hierzu wurde die Keramik-Schlicker-Herstellung unter Einsatz einer Mischmaschine auf den 20 kg-Massstab skaliert und 12 Ansätze dieser Größenordnung durchgeführt. Mit dieser Schlickermenge wurden 20 Lagen von je sechs 20 ppi-Sechstelkreis-Segmenten und einem 20 ppi-Kernzylinder-Schaumkeramik-Segment hergestellt, um einen kompletten Pilotreaktor mit 500 mm Innendurchmesser und 1500 mm Länge zu füllen (Abbildung 40).

Zusätzlich wurden für den Anströmbereich vor dem zylindrischen Reaktor zwei 10 ppi Schaumkeramik-Segmente mit der Konusgeometrie 500/430 x 75 mm und 430/350 x 75 mm gefertigt. Der Pilottest an dem nicht-katalytischen Einsatz der Fa. Pall wurde von der Fa. LAMBDA im April 2010 durchgeführt. Der Einsatz wurde erfolgreich getestet (s. Kapitel II.1.6).

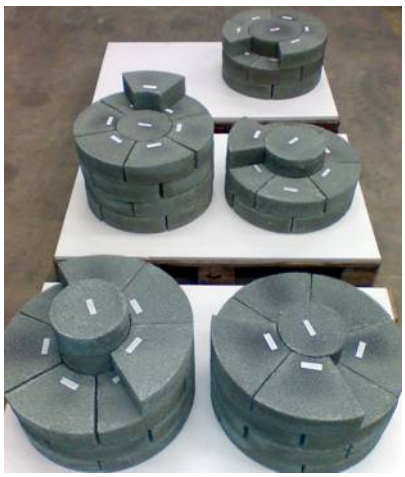


Abbildung 40: Serienproduktion von 20 ppi-Schaumkeramik-Segmenten aus Ton-gebundenem SiC unterschiedlicher Geometrie.

II.1.4 Technologie-Upscaling Teststrecke

Sowie für den technischen Betrieb des Oxidationsreaktors als auch für die Teststrecke ist vorgesehen, das Deponiegas ohne oder mit nur geringer Vorwärmung, die durch eine Abgas-Verbrennungsluft Wärmetauscher (technischer Maßstab) bzw. einer elektrischen Beheizung (Testsrecke) realisiert wird, auf den aufgeheizten Katalysatorbaustein zu geben. Durch den Kontakt mit dem heißen keramischen Material sowie durch axialen Wärmetransport entgegen der Strömungsrichtung (Wärmeleitung im Keramikschaum, Strahlung) heizt sich das Gas im vorgewärmten Reaktor auf Anspringtemperatur auf. Durch die einsetzende Reaktion wird Wärme freigesetzt, die den Wärmebedarf deckt und zu einer weiteren Aufheizung der Katalysatorbausteine führt. Vorraussetzung für einen stabilen, d.h. stationären Zustand ist, dass in einem Bilanzraum Gleichgewicht zwischen der pro Zeiteinheit freigesetzten Reaktionswärme und der Summe der ein- und austretende Wärmeströme besteht. Das Gleichgewicht wird gestört, wenn der axiale Wärmerücktransport nicht mehr für die nötige Erwärmung des kalten Reaktionsgases ausreicht. Dies ist bei zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten und zu niedrigen Methangehalten der Fall und zeigt sich im „Wandern" der Reaktionszone in Strömungsrichtung und letztendlich im Erkalten des Reaktors, was mit dem „Einfrieren" der Reaktion einhergeht.

Im Rahmen des Gesamtprojektes erstellte das Deutsches Biomasseforschungszentrum das verfahrenstechnische Upscaling zur Auslegung einer Teststrecke. In der ersten Bearbeitungsphase waren verbrennungs- und abgastechnische Vorausberechnungen erforderlich. In Zusammenarbeit mit dem IEC wurden die nötigen Elemente, die zum Einsatz kommenden Materialien und die notwendige Messtechnik konzipiert. Da die Teststrecke mit einem Modellgas betrieben wurde, war der Stickstoffverbrauch für den Testbetrieb ein limitierender Faktor für die Größe der Testanlage. In Absprache mit den Projektpartnern wurde sich auf ein Katalysatorvolumen von 2,4 Litern geeinigt. Dabei wurde eine zylindrische Bauform mit 100 mm Durchmesser und einer Länge von 300 mm gewählt. Die installierte Messtechnik erlaub Aussagen bezüglich Methanumsatz, Temperaturverlauf im Katalysator (axial und radial) sowie der zum zeitlichen Verhalten der Reaktionszone (Hotspot-Bildung). In der folgenden Abbildung ist die Teststrecke schematisch dargestellt.

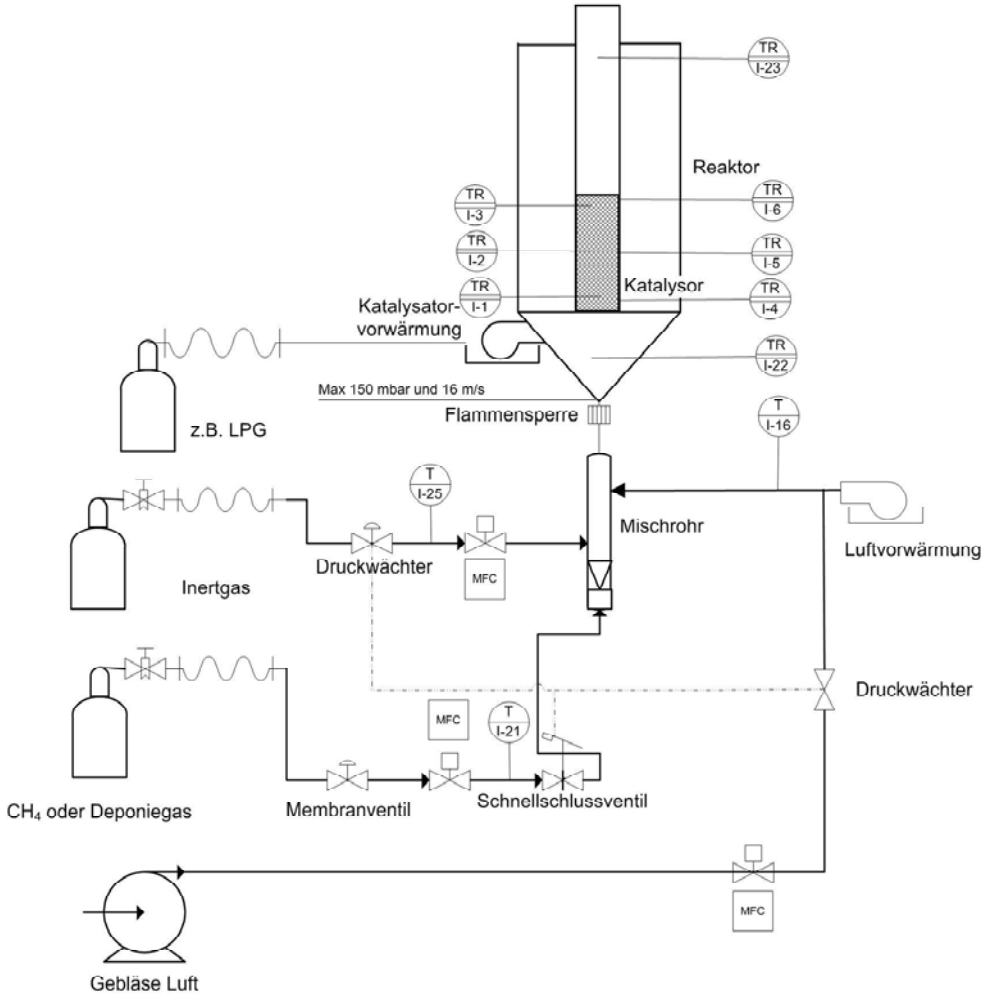


Abbildung 41: schematische Darstellung der Teststrecke

Zu Beginn der Untersuchungen wurden Vorversuche zum Aufheiz- und Abkühlverhalten, dem Temperaturspeichervermögen der Anlage sowie der Erfassung von axialen und radialen Temperaturverläufen unternommen.

Die Aufheizung des Katalysators erfolgte mit Hilfe eines Propangasbrenners und eines zusätzlichen Luftvolumenstromes (Zuluft). Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Aufheizdauer mit zunehmendem Zuluftvolumenstrom verkürzte, da die eingetragene Wärme schneller im gesamten Katalysator verteilt werden konnte. Im Idealfall wurde die Mindesttemperatur von 800 °C im gesamten Katalysator nach ca. 20 Minuten erreicht. Das Abkühl- bzw. Wärmespeichervermögen hängt ebenfall direkt vom Zuluftvolumenstrom ab. Die schnellste Abkühlung stellte sich beim größten Zuluftvolumenstrom ein. Dabei hatte eine vorherige Aufheizdauer im Bereich von 20 Minuten bis 2:20 Stunden keinen Einfluss auf den Temperaturverlauf beim Abkühlen. Im späteren Versuchsverlauf stellte sich heraus, dass eine Aufheizung auf 800 °C bis zur Mitte des Katalysators ausreichend ist, um die katalytisch-thermische Reaktion zu starten und eine vollständigen Methanumsatz zu realisieren.

In den Oxidationsversuchen wurden verschiedene Schaumkeramikeinsätze mit den Zellweiten 20 und 30 ppi (pores per inch) und verschiedene Dotierungen (Mangan u. Zirkonium), sowie ein neues Katalysatordesign mit einer sich verjüngenden dichteren (45 ppi) Kernzone untersucht (sie-

he Abbildung 42). Ziel der Versuche war es, durch Variation von Einflussgrößen des Oxidationsprozesses einen stabilen Betrieb mit vollständigem Methanumsatz zu erreichen. Dabei wurde der Einfluss von Luftvorwärmung, Verbrennungsluftverhältnis (Lambda), Volumenstrom und Methangehalt untersucht. Um die Lage und Bewegung der Reaktionszone (Hotspot) im Reaktor zu bestimmen erfolgte eine kontinuierliche Temperaturmessung in 5 Ebenen (E1 bis E5) jeweils im Kern und der Randzone der Schaumkeramiken. Der Methanumsatz wurde durch die Messung der CH4-Konzentration im Abgas bestimmt.

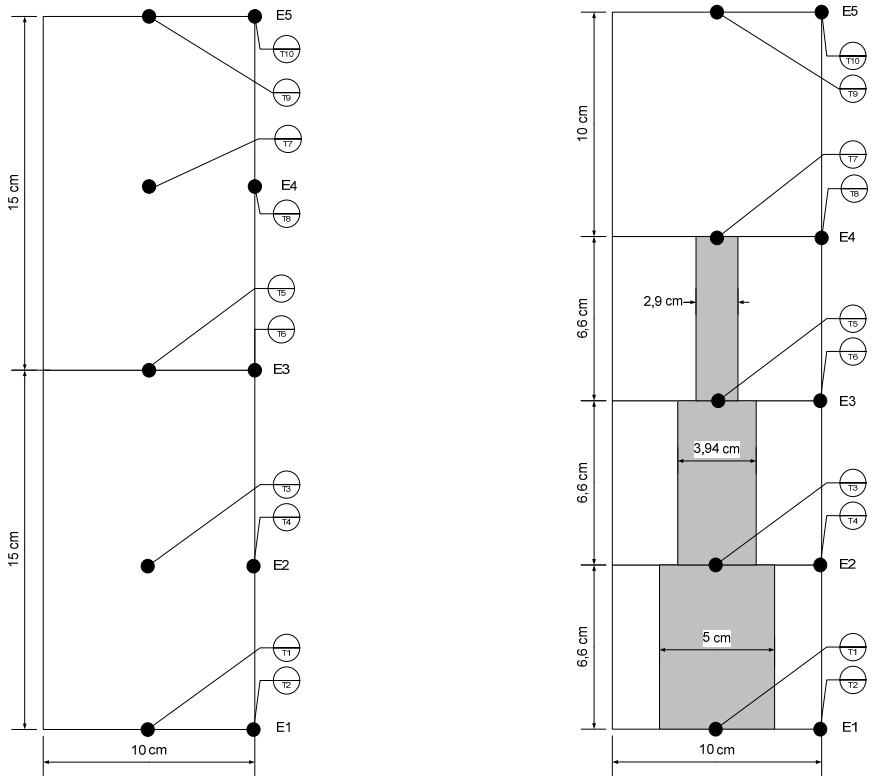


Abbildung 42: altes und neues Katdesign mit Kernzone (grau) und Anordnung der Thermoelemente in den Ebenen E1 bis E5

In den Versuchsreihen wurden die folgenden Parameter variiert:

- Volumenstrom: 1,0 – 3,5 m³/h
- Methangehalt im Gesamtgemisch: 3,0 – 3,6 Vol.-%
- Lambda: 1,1 – 2,9
- mit/ohne Luftvorwärmung

Während des Versuchsbetriebes wurde eine Bewegung der Reaktionszone in Strömungsrichtung und letztendlich das „Herauswandern" aus dem Reaktor beobachtet. Es wurde versucht, durch Reduzierung des Volumenstromes im laufenden Betrieb die Hotspotgeschwindigkeit zu senken bzw. gegen die Strömungsrichtung zu bewegen, um das Austreten aus dem Reaktor zu vermeiden. Dabei konnte die Hotspotgeschwindigeit reduziert werden, ein „Herauswandern" konnte jedoch nicht verhindert werden.

Es zeigte sich, dass das Verbrennungsluftverhältnis den Oxidationsprozess maßgeblich beeinflusst. Bei einem sehr geringen Luftüberschuss (Lambda = 1,1) war es nicht möglich, das im Gasgemisch

enthaltene Methan vollständig zu oxidieren. Die Oxidationsreaktion kam bereits nach kurzer Zeit (ca. 30 Minuten) vollständig zum Erliegen. Mit größerem Lambda verringerte sich die Hotspotgeschwindigkeit. Es konnte festgestellt werden, dass ein Lambda von mindestens 2,2 eingestellt werden muss, um einen stabilen Betrieb und vollständigen Methanumsatz über mehrere Stunden zu gewährleisten. Ein Lambda von 2,9 stellte sich in der Testanlage als optimal heraus. In der folgenden Tabelle sind exemplarisch für einen Schaumkeramikeinsatz die Hotspotgeschwindigkeiten in den einzelnen Ebenen in Abhängigkeit des eingestellten Lambda dargestellt.

Tabelle 11: Hotspotgeschwindigkeit in den einzelnen Ebenen in Abhängigkeit von Lambda

		Lambda			
		1,5	2,0	2,2	2,9
V_{HS} in cm/h	E2	6,3	3,6	0	0
	E3	5,4	-	0	0
	E4	6,4	-	0	0
	E5	7,8	-	0	0

Im Fall des stabilen Betriebs stellten sich im Reaktor gleichbleibende Temperaturniveaus zwischen 670 °C und ca. 900 °C mit sehr kleinen Temperaturgradienten von 50-100 °C ein (siehe Abbildung 43).

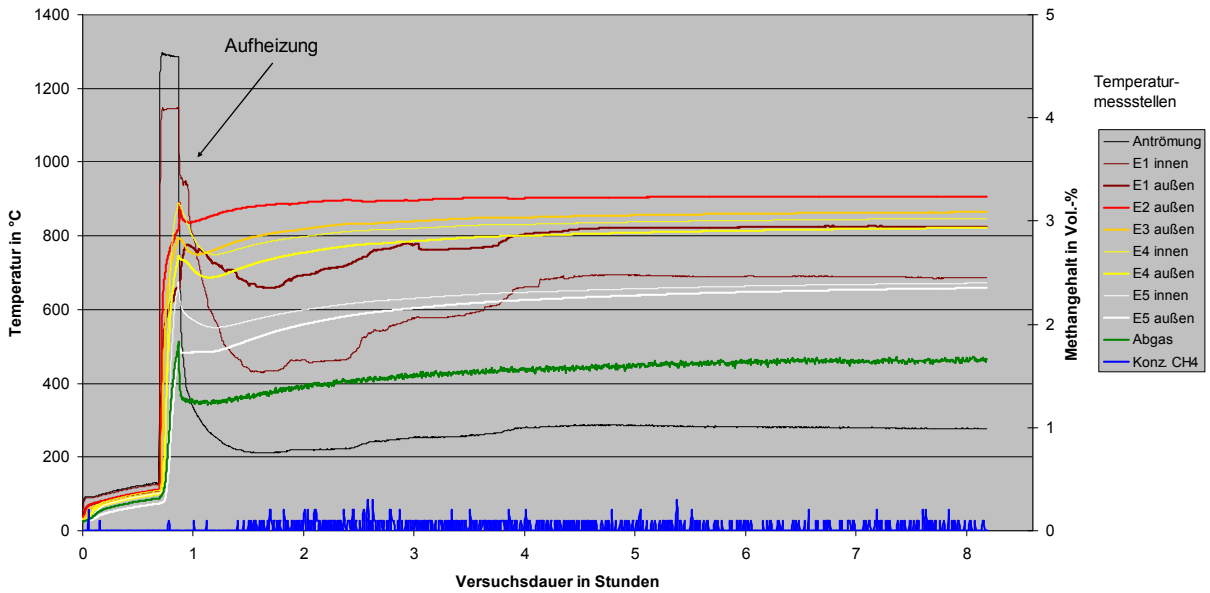


Abbildung 43:Temperaturniveaus im Katalysator bei optimaler Betriebsführung

Eine weitere bedeutende Einflussgröße ist die Luftvorwärmung (Luvo). Ausgewählte Versuche wurden im direkten Vergleich mit und ohne Luftvorwärmung durchgeführt. In Versuchen, bei denen die Luft auf mindestens 130 °C vorgewärmt war, reduzierte sich die Hotspotgeschwindigkeit um ca. 50 % (vergl. Tabelle 12).

Tabelle 12: Einfluss der Luftvorwärmung (Luvo) auf die Hotspotgeschwindigkeit

		ohne Luvo	mit Luvo
V_{HS} in cm/h	E2	14,0	8,7
	E3	7,5	2,7
	E4	6,9	2,9
	E5	7,5	-

Der Einfluss des Volumenstromes auf den Oxidationsprozess wurde ebenfalls untersucht. Es stellte sich heraus, dass die besten Versuchsergebnisse bei Gesamtvolumenströmen zwischen 2 und 3,5 m³/h erzielt wurden.

Die untere Methankonzentration, bei der in der Testanlage ein stabiler Betrieb erreicht wurde, beträgt 3,5 Vol.-%.

Hinsichtlich der Hotspotgeschwindigkeit schnitten Schaumkeramiken mit einer Zellweite von 30 ppi prinzipiell schlechter ab als 20 ppi Keramiken. In Versuchen mit identischen Versuchsparametern stellten sich bei Keramiken mit 30 ppi etwa 3-fach höhere Hotspotgeschwindigkeiten ein (vergl.

Tabelle 13).

Tabelle 13: Hotspotgeschwindigkeiten in den einzelnen Ebenen in Abhängigkeit der Zellweite (bei Lambda = 2,2)

		20 ppi	30 ppi
V_{HS} in cm/h	E2	8,8	15,5
	E3	6,4	14,8
	E4	5,1	18,8
	E5	5,9	18,8

Vergleichend wurden Versuche mit katalytisch aktiven tongebundenen Schaumkeramiken von der Firma Pall unter gleichen Bedingungen (2 m³/h Gesamtvolumenstrom, 3,5 Vol.-% Methan im Gemisch, Luftvorwärmung, Lambda = 2,9) untersucht. Es konnte über die gesamte Versuchsdauer ein vollständiger Methanumsatz festgestellt werden. Ein stabiler Betrieb stellte sich jedoch nicht ein. Der Hotspot bewegte sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 3,8 cm/h aus dem Katalysator heraus (siehe Abbildung 44).

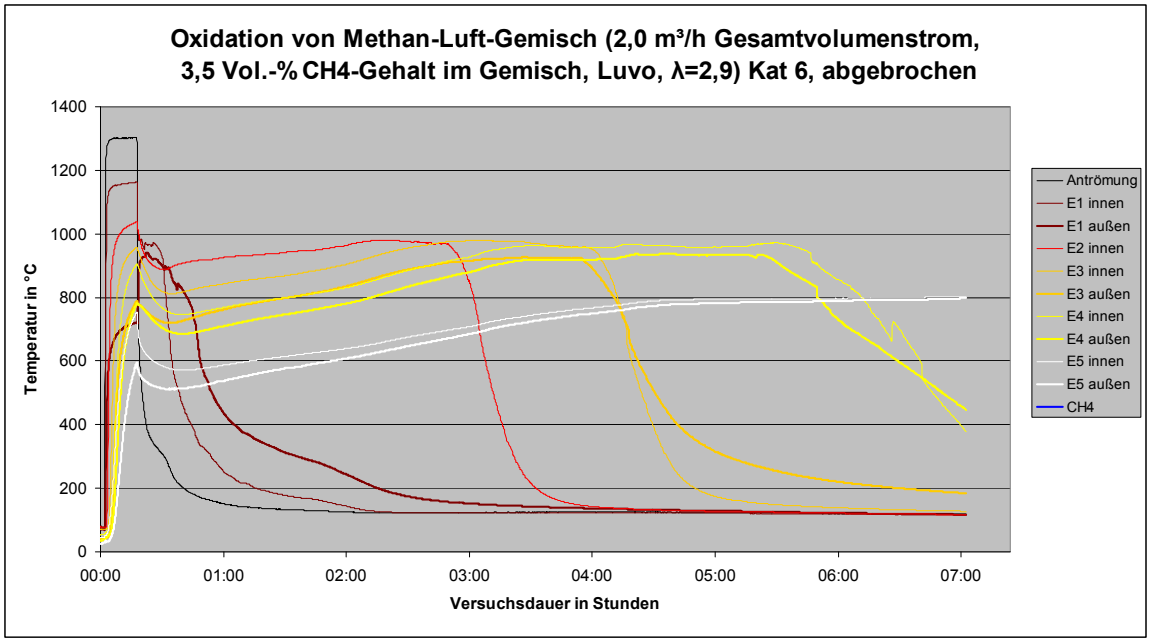


Abbildung 44: Oxidation in einer Methan-Luft-Mischung mit Luftvorheizung. Hot-Spot-Geschwindigkeit: 3.8 cm/h bei vollständigem Methan-Umsatz.

Durch den Einsatz nicht-katalytisch aktiver Schaumkeramiken mit einer Zellweite von 20 ppi der Firma Pall konnte, ebenfalls unter gleichen Versuchsbedingungen, einer Aufheizung der Schaumkeramik auf 800 °C bis etwa zur Mitte (Ebene E3) und einem Gesamtvolumenstrom von 3 m³/h ein vollständiger Methanumsatz und ein stabiler Betrieb erreicht werden (siehe Abb. 55). Aus diesem Grund wurde entschieden, den Pilotreaktor der Fa. LAMBDA mit einem Durchmesser von 0.5 m und 1.5 m Länge mit einem kompletten nicht-katalytischen Einsatz aus tongebundenem SiC des Types 20 ppi auszustatten.

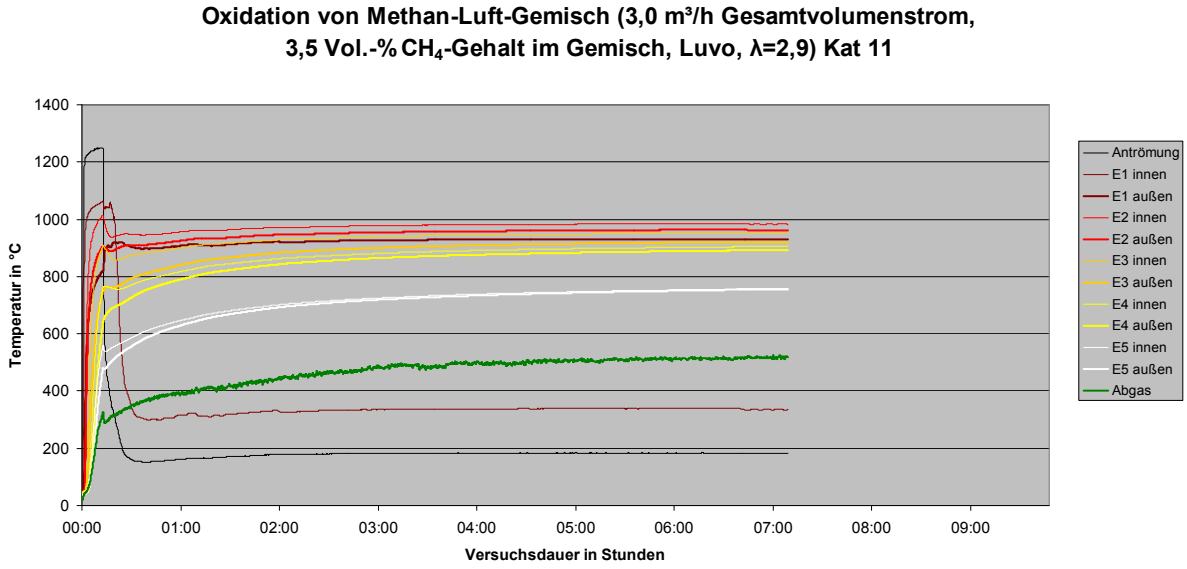


Abbildung 45: Oxidation in einer Methan-Luft-Mischung mit Luftvorheizung. Keine Hot-spot-Wanderung. Stabiler Betrieb bei vollständigem Methanumsatz.

Anhand der erzielten Ergebnisse an der Teststrecke wurden Parameterempfehlungen für den Betrieb der Pilotanlage abgeleitet. Prinzipiell werden beide Katalysatordesigns als geeignet eingeschätzt, da in beiden Fällen stabile Betriebszustände erreicht wurden. Im Gesamtgasgemisch sollte die Methankonzentration mindestens 3,5 Vol.-% und das Verbrennungsluftverhältnis 2,2 betragen. Wird eine konstante Reaktionskinetik vorausgesetzt, ergeben sich für die Pilotanlage Gesamtvolumenströme von 250 bis 375 m³/h. Der Einsatz einer Luftvorwärmung reduziert die Hotspotgeschwindigkeit deutlich und wird deshalb an der Pilotanlage als sinnvoll betrachtet.

II.1.5 Reaktormodellierung

Die Modellierung von Reaktoren beinhaltet das Erfassen der wichtigsten chemischen und physikalischen Vorgänge (Stoffwandlung, Thermodynamik, Stoff und Wärmetransport) und deren mathematische Beschreibung. Das entstehende Gleichungssystem stellt das Reaktormodell dar. Für vorgegebenen Geometrien, Randbedingungen und Anfangsbedingungen können mit Hilfe numerischer Algorithmen entsprechende Größen, wie z.B. Temperaturen und Konzentrationen, berechnet werden. Die Validierung des Modells mit entsprechenden experimentellen Daten ermöglicht eine Aussage über die Verlässlichkeit der Ergebnisse, zum Teil auch über den Parameterbereich der Vergleichsversuche hinaus.

Das Ziel der Modellierung der thermisch-katalytischen Oxidation von schwach-methanhaltigen Gasen war es, Kennlinien bzw. Grenzwerte für einen stabilen Betrieb eines Reaktors zu berechnen. Dabei sollen insbesondere die Abhängigkeit von der Anlagengeometrie, der Gasmenge und der Gaszusammensetzung sowie von Prozessparametern (Luftüberschuss, Vorwärmtemperatur) berücksichtigt werden.

Insgesamt gliederte sich die Reaktormodellierung nach folgendem Schema (Abbildung 46) in die Arbeiten des IEC ein.

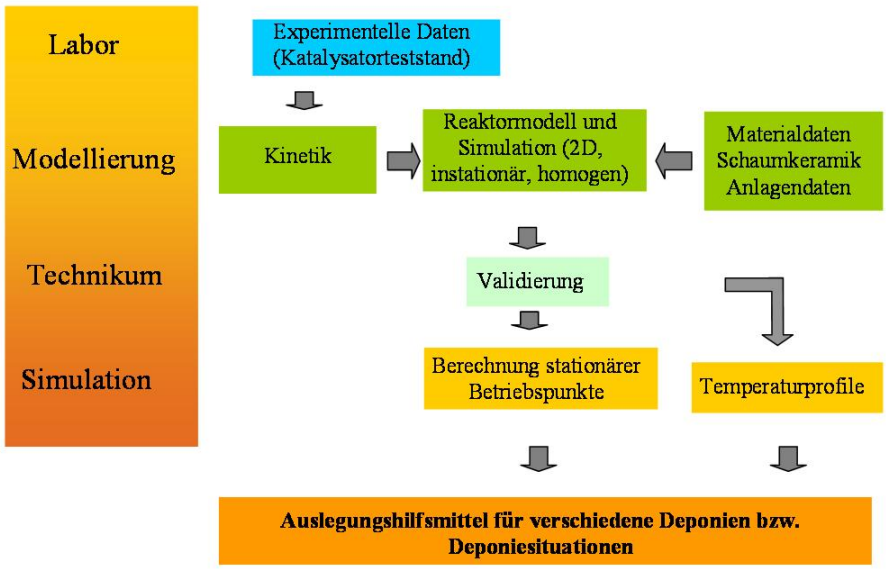


Abbildung 46: Wege und Ziele der Reaktormodellierung

Dabei fließen neben Materialdaten vor allem Kinetiken der entsprechenden Reaktionen in das Reaktormodell ein. Die Ergebnisse der Technikumsversuche des DBFZ können zur Validierung herangezogen werden. Es wurden 2 Hauptziele formuliert. Zum einen die Berechnung von Temperaturfeldern als Basis für Spannungsberechnungen am IKTS und zum anderen Aussagen über die Auslegung von technischen Anlagen um einen stabilen Betrieb, bei denen das Austragen der Reaktionszone verhindert werden kann, mit ausreichend guten Umsätzen erreichen zu können.

Für beide Aspekte ist die umfassende Betrachtung der Wärmebilanz im Reaktor maßgebend. Bei der Beschreibung des Reaktors als axialsymetrisches durchströmtes Rohr bilden differentiell kleine Kreisringe die Bilanzelemente. Es wurde eine homogene Durchmischung und eine gleichmäßige Anströmung angenommen. Eine pseudohomogene Betrachtungsweise (gleiche Temperatur von Gas und Feststoff) wurde für die gegebene Aufgabenstellung als ausreichend betrachtet.

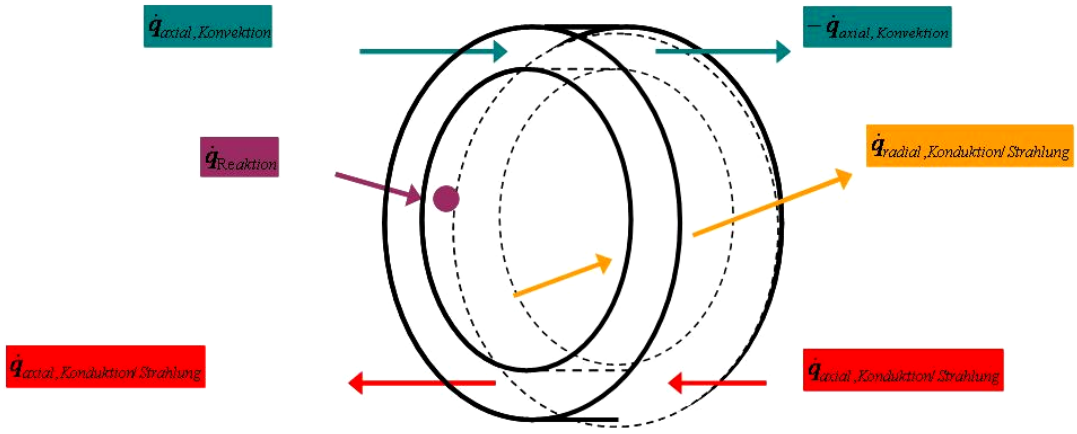


Abbildung 47: Schema der Wärmebilanz

Für die Wärmebilanz müssen Wärmetransport in axialer und radialer Raumrichtung und Wärmequellen (Reaktionswärme) im Bilanzelement berücksichtigt werden. Axial kommt es in Strömungsrichtung hauptsächlich zum konvektiven Transport. Entgegen der Strömungsrichtung dominieren Konduktion (hauptsächlich in der Keramik) und Strahlung. Neben der Wärmeproduktion der chemischen Reaktionen als Quellterm kann es bei instationären Vorgängen auch zur Wärmeakkumulation bzw. -dekumulation kommen. Gleichung 7 ist die partielle Differentialgleichung der Wärmebilanz unter der Vereinfachung eines inkompressiblen idealen Gases in Pfropfenströmung für das pseudohomogene Modell.

$$\frac{\partial(T\rho c_P)}{\partial t} = -w \cdot \rho_{Gas} \cdot \left(\frac{\partial(T, c_{P,Gas})}{\partial z}\right) + \frac{\partial^2(T, \lambda_{eff})}{\partial z^2} + \cdot \left(\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial(T, \lambda_{eff})}{\partial R} + \frac{\partial^2(T, \lambda_{eff})}{\partial R^2}\right) + \sum_j r_j \cdot \left(-\Delta_R H_j\right)$$

Gleichung 7

Die Stoff-, Impuls- und Wärmebilanzen werden für ein entsprechendes Gitter über numerische Solver gelöst. Hierfür wurde das CFD-Programm Fluent verwendet, da es alle wichtigen Transportprozesse, insbesondere Wärmeleitung in axialer Richtung, berücksichtigt.

Die Stoffdaten der Gase bei entsprechender Temperatur konnten aus der Datenbank von Fluent entnommen. Die entsprechenden Werte für den keramischen Einsatz lieferten Messungen des

IKTS. Entscheidend für die Modellierung und war vor allem die effektive Wärmeleitfähigkeit. Nach Literaturrecherchen erwies sich eine Korrelationsgleichung nach Durst und Trimis [22] als am besten geeignet. Die Ruhewärmeleitfähigkeit ließ sich für eine Porengröße von 20 ppi nach folgendem Zusammenhang berechnen:

$$\lambda_0 = -0{,}2 + 2{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Der Einfluss der Strömung konnte auf Grund der geringen Gasgeschwindigkeiten vernachlässigt werden.

II.1.5.1 Validierung

Die Validierung des Reaktormodells erfolgte durch Ergebnisse der Untersuchungen in der Technikumsanlage („Teststrecke") des DBFZ in der zwei zylindrische Katalysatorbausteine im nächst größeren Maßstab (100mm x 150 mm) eingesetzt wurden. Das Modell wurde an die Gegebenheiten und die Geometrien der Teststrecke angepasst. Dabei mussten auch die Wärmeverluste berücksichtigt werden, weswegen aus Versuchsdaten ein Wärmedurchgangskoeffizient für die Wandverluste und eine mittlere Strahlungsleistung für Verluste über der Stirnseite abgeschätzt wurden.

Die Modellprüfung erfolgte durch:

- Vergleich der Berechneten und gemessenen Temperaturprofile sowie
- Gegenüberstellung der messbaren und Berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten der Reaktionszone.

Das axiale Temperaturprofil der Teststrecke wurde bei einer wandernden Reaktionszone an einem fixen Messpunkt aufgenommen. Dieses Profil ist repräsentativ für den gesamten Bereich um die Reaktionszone unter der Annahme, das sich die Temperaturverteilung in der Reaktionszone während der Wanderung nicht verändert. Dies konnte durch entsprechende Beobachtungen und Simulationsrechnungen bestätigt werden. In Abbildung 48 ist jeweils ein Vergleich von berechneten und mit dieser Methode aufgenommenes Temperaturprofil zu sehen. Das Reaktionsgas enthielt jeweils 3,6 Vol. % Methan, es wurde nicht vorgewärmt und der Durchsatz betrug 2, 7 m3/h i. N.

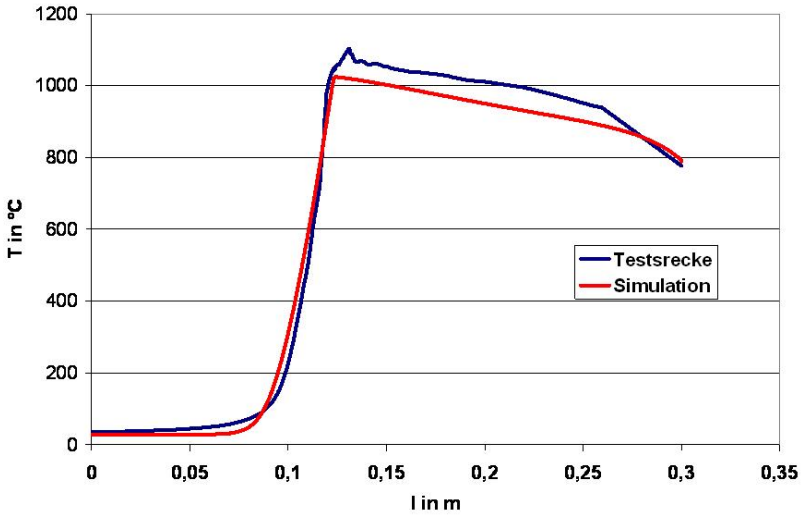


Abbildung 48: Vergleich von berechneten und aufgenommenen Temperaturprofil

Die Maximaltemperatur kann durch die Simulation nur annähernd abgebildet werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass thermische Effekte der Dämmung (Wärmespeicherung, Wärmeleitung) aus Komplexitätsgründen nicht mit im Modell erfasst wurden. Jedoch gibt es eine sehr gute Übereinstimmung im Temperaturanstieg in der Reaktionszone, so dass insgesamt die wichtigsten Effekte des Experiments bezüglich der Temperaturverteilung (Berechnung der Thermospannungen) durch das Modell beschrieben werden können.

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit bietet die Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionszone. Dazu wurden mit dem gleichen Modell der Teststrecke die Bedingungen (Vorwärmung, Anströmgeschwindigkeit, Gaszusammensetzung) entsprechend der experimentellen Einstellungen in das Modell übertragen und in einer transienten (instationären) Simulation der Austrag der Reaktionszone aus dem Reaktor abgebildet. Die aus der Simulation abgeleitete und die experimentell bestimmte Wanderungsgeschwindigkeit wurden miteinander verglichen. In Abbildung 49 ist der Vergleich für verschiedene Luftzahlen dargestellt.

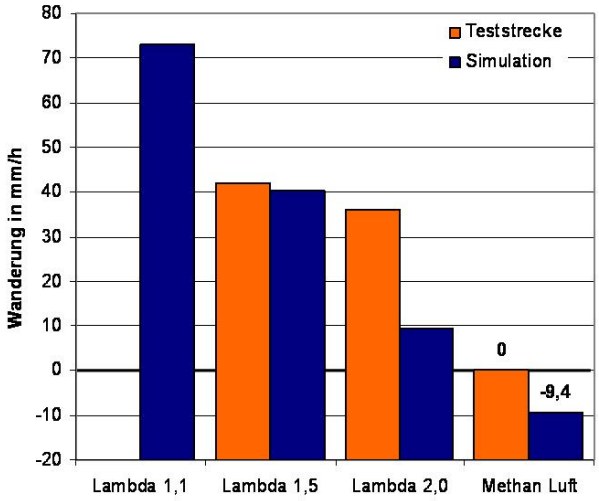


Abbildung 49: Vergleich Wanderungsgeschwindigkeiten Simulation - Teststrecke

Die Übereinstimmung der Geschwindigkeit ist zufriedenstellend. Auch der im technischen Betrieb angestrebte stationäre Zustand konnte gut abgebildet werden, da die für den entsprechenden Betriebspunkt errechnete Wanderung von -9,4 mm/h in Richtung Reaktoreintritt erfolgt. Dies würde in der Praxis ebenfalls einen stabilen Betrieb bedeuten, da die Wanderung nur bis zu einer entsprechenden Querschnittsverengung, bzw. Flammensperre ablaufen würde. Somit scheint das Modell insgesamt als geeignet, die wichtigsten Effekte mit ausreichender Genauigkeit beschreiben zu können. Die simulierten Werte liegen hierbei in derselben Größenordnung wie die aus Messdaten ermittelten Werte. Die logischen Tendenzen (z.B. geringere Wanderungsgeschwindigkeit bei geringerem Durchsatz und höheren Sauerstoffangebot) werden bei realen und simulierten Werten adäquat abgebildet. Es ist weiterhin zu beachten, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten auch negative Werte annehmen können, weswegen die Abweichungen nicht prozentual quantifizierbar sind, sondern eher den Charakter einer konstanten Differenz aufweisen. Die Unterschiede erklären sich durch die begrenzte Datenbasis (z.B. effektive Wärmeleitfähigkeit) und notwendigen Vereinfachungen des Modells (z.B. Nicht-Berücksichtigung der Wärmeleitung und der Wärmekapazität der Isolation). Andererseits darf nicht vernachlässigt werden, dass die aus den Messdaten ermittelten Wanderungsgeschwindigkeiten ebenfalls fehlerbehaftet sind. So konnte eine gleichmäßige Durchströmung des Porenkörpers nicht immer als gesichert angesehen werden.

II.1.5.2 Berechnung von Temperaturfeldern

Mit dem Reaktormodell und der Geometrie einer mögliche Pilotanlage (Durchmesser 0,5 m; Länge 2 m), konnten für typische Reaktorzustände Temperaturfelder erstellt werden. Insbesondere war der Temperaturgradient in der Verbrennungszone, in der die größten Thermospannungen vermutet wurden von Bedeutung. Abbildung 50 zeigt ein Temperaturfeld für typische Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit 0,1m/s; 7 Vol. % Methan im Deponiegas; keine Vorwärmung; λ=1,5). Als Startprofil für die Simulation wurde ein vollständig auf 1200 K vorgeheizter Reaktionsraum angesetzt. Nach der Zündung stellt sich ein Wandern der Reaktionszone ein. Diese bleibt dabei in ihrer Form erhalten. Die schmale Verbrennungszone ist durch einen sehr starken Temperaturanstieg in axialer Richtung deutlich zu lokalisieren. Im weiteren Verlauf des Reaktors erfolgt dann eine geringe Abkühlung durch Wärmeverluste über die Wand. Radiale Gradienten spielen eine untergeordnete Rolle.

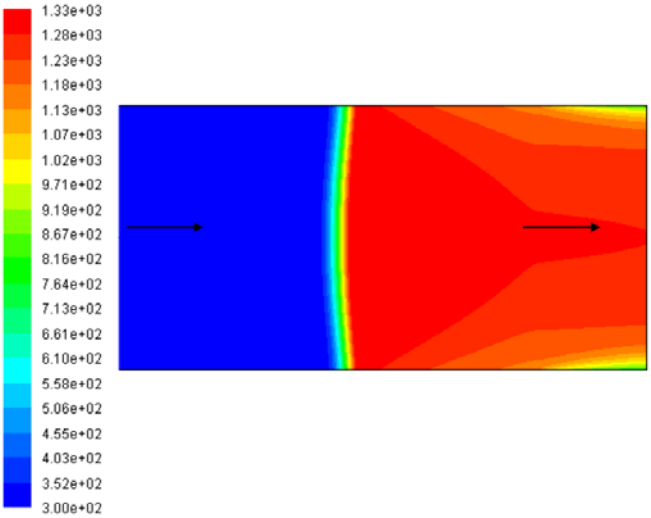


Abbildung 50: Temperaturfeld als Basis der Spannungsberechnung

Diese Profile dienten als Basis für Spannungsberechnung, wobei davon ausgegangen wurde, dass der hohe Temperaturgradient in der Reaktionszone auf Grund möglicher Wanderung an jeder Stelle des Reaktors vorliegen kann.

II.1.5.3 Kennlinien für stabilen Betrieb

Die Kennlinien sind als Grenzwerte der Stabilität unter idealen Bedingungen zu betrachten und sollen als Auslegungs- und als Prozesssteuerungshilfsmittel dienen. Dabei entspricht die Kennlinie Bedingungen, bei denen weder eine Wanderung der Reaktionszone Richtung Reaktoreingang noch in Richtung Reaktorausgang erfolgt. Der Reaktor ist somit stationär d.h. keiner zeitlichen Änderung unterworfen.

Anhand der Kennlinien können die wichtigsten Steuergrößen auf den Prozess,

- katalytische Aktivität der Schaumkeramik
- Vorwärmtemperatur
- Luftzahl λ

in ihrem Einfluss untersucht werden. Die Anströmbelastung und damit die Strömungsgeschwindigkeit kann meist nur durch den Querschnitt bei der Auslegung der Anlage beeinflusst werden. Deponiegasmenge und Methangehalt werden von den Gegebenheiten vor Ort aufgeprägt. Eine Beeinflussung durch die Besaugung der einzelnen Gasbrunnen ist eventuell möglich.

Erstellen der Kennlinien

Für die Erstellung der Kennlinien werden folgende Annahmen getroffen, die in technischen Anlagen für die Gültigkeit näherungsweise erfüllt sein müssen:

- adiabatischer Betrieb (keine Wärmeverluste über die Wand),
- keine radialen Geschwindigkeitsgradienten (Plug-Flow).
- Vorheizung des kompletten Reaktors auf Zündtemperatur

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei geringen Deponiegasbelastungen das Verhältnis von, im technischen Prozess nicht zu vermeidenden, konstanten Wärmeverlusten (Verluste über Isolation und Abstrahlung) zum Energieeintrag zunimmt. Somit ist die Annahme des adiabatischen Betriebs nicht immer gerechtfertigt. Die Reaktionstemperatur läge signifikant unter der im Modell berechneten Reaktionstemperatur, was zu einer Verringerung des stabilen Bereiches im Vergleich zu den Kennlinien führt. Ab einem bestimmten minimalen Energieeintrag ist somit in technischen Anlagen in keinem Fall ein stabiler Betrieb möglich, wobei vor allem das Verhältnis von Reaktorquerschnitt zu wärmeübertragender Mantelfläche entscheidend ist. Aus diesem Grund war es schwierig in der relativ kleinen Teststrecke des DBFZ die Reaktionszone zu stabilisieren.

In Simulationen des Prozesses in größeren Abmessungen als die Teststrecke konnten diese Annahmen hinreichend erfüllt werden. Bedingung ist jedoch eine gleichmäßige Anströmung des Gases in die Schaumkeramik.

Es wurden Kennlinien für folgende Betriebsparameter erstellt:

- Luftzahl 1,1 und 1,5
- Methangehalt im Deponiegas 3 bis 11 Vol. %,
- Vorwärmtemperatur von 300 bis 500 K.

Bei der Erstellung der Kennlinien wird folgendermaßen vorgegangen:

- instationäre Simulation der Methanoxidation im Reaktor bis zur konstanten Wanderungsgeschwindigkeit,
- Ausmessen der Wanderungsgeschwindigkeit,
- Variation der Anströmgeschwindigkeit bis sowohl positive (Richtung Reaktorausgang) als auch negative (Richtung Reaktoreingang) Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmt wurden. Dabei werden die restlichen Parameter konstant gehalten,
- lineare Regression zur Bestimmung der Anströmgeschwindigkeit, bei der die Reaktionszone stabil ist (Wanderungsgeschwindigkeit = 0),
- Änderung eines Betriebsparameters (Methangehalt, Vorwärmung oder Luftzahl) und Neustart der Simulation.

In Abbildung 51 sind entsprechende Regressionsgeraden in Abhängigkeit des Methangehalts dargestellt.

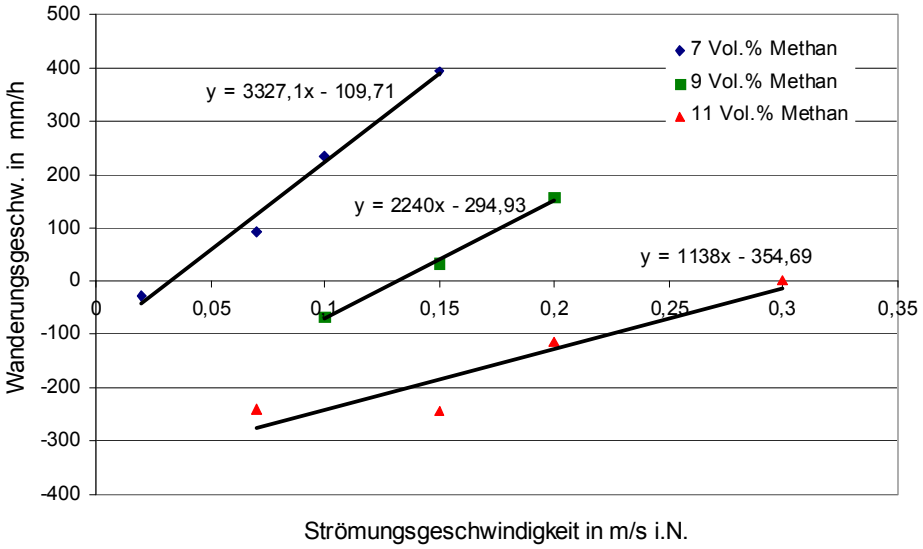


Abbildung 51: Regressionsgeraden zur Bestimmung der stationären Bedingungen (λ=1,5; 300 K Vorwärmung)

Somit konnten folgende Anströmgeschwindigkeiten für den stationären Betrieb errechnet werden.

Tabelle 14: Anströmgeschwindigkeiten i.N. für Wanderungsgeschwindigkeit = 0 mm/h

Vorwärmung	300 K	300 K	300 K
Methan im Deponiegas	7 Vol. %	9 Vol.%	11 Vol.%
Stationäre Anström-geschw. w_{stat}	0,033 m/s	0,132 m/s	0,3 m/s

Da sich die Gesamtgasmenge und damit die Strömungsgeschwindigkeit über die Menge der zu gemischten Verbrennungsluft ergibt und somit von der Luftzahl λ und dem Methangehalt abhängt, ist für die Auslegung die maximale Menge an Deponiegas $\dot{V}_{Q,Dep}$ entscheidend. Diese wird auf den größten im Reaktor vorhandenen durchströmbaren Querschnitt bezogen und berechnet sich über die relative benötigte Luftmenge folgendermaßen.

$$\dot{V}_{Q,Dep} = \frac{w_{stat}}{(1+l)} \cdot \varepsilon \qquad \left[\frac{m^3}{m^2}\right] \qquad \text{Gleichung 8}$$

Mit $l = x_{CH4,0} \cdot \lambda \cdot 9{,}524$ $\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$ Gleichung 9

Daraus ergibt sich eine Kennlinie für den Betrieb einer technischen Anlage (Abbildung 52), wobei sich bei Bedingungen jeweils unter der Kurve ein stabiler Betrieb einstellt, d.h die Reaktionszone ist stabil im Reaktor bzw. wandert zurück bis zur Flammensperre (Querschnittsverengung, Porositätsänderung, Materialänderung).

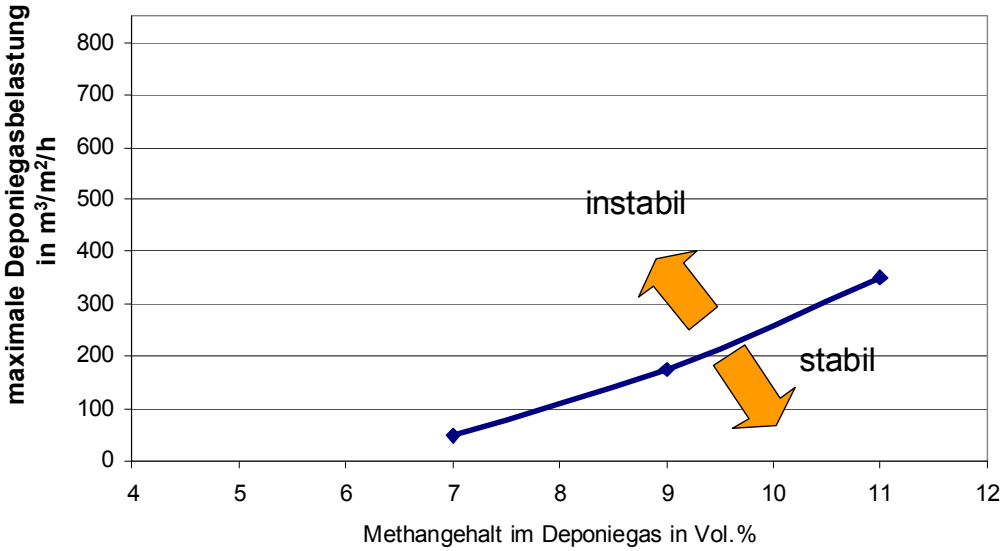


Abbildung 52: Beispielhafte Kennlinie für Betrieb ohne Vorwärmung (300 K) (λ=1,5; nur thermische Reaktion)

Der Einfluss des Methangehaltes und damit des Energiegehaltes des Gases wird deutlich sichtbar. Der Grund für die verbesserte Stabilität, die sich in einer höheren maximalen Deponiegasbelastung zeigt, ist die entsprechend höhere Verbrennungstemperatur. Diese und der höhere Methangehalt bedingen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit, die wiederum zu einem stärkeren Temperaturgradienten in der Reaktionszone führt. Ebenso verbessert sich die Wärmeübertragung am Feststoff (v. a. durch Strahlung) mit steigender Temperatur. Höhere Temperaturen und höhere Gradienten in der Reaktionszone führen insgesamt zu einem erhöhten axialen Wärmestrom entgegen der Strömungsrichtung. Dadurch kann die Wärmebilanz in der Reaktionszone für höhere Konvektionsströme ausgeglichen werden.

Einflussgrößen auf den stabilen Betrieb

Vorwärmung:

Der Einfluss der Vorwärmung auf die Leistung der Anlage in Form der maximalen Deponiegasbelastung ist in Abbildung 53 dargestellt. So ermöglicht eine Vorwärmung einen stabilen Betrieb auch bei niedrigeren Methangehalten. Durch Erhöhung der Vorwärmtemperatur kann demnach bei gleichbleibendem Methangehalt auch die Deponiegasbelastung für stationären Betrieb vergrößert werden. Die Vorwärmung stellt insgesamt die wirksamste Einflussgröße auf den Prozess dar. Beispielsweise würde eine Vorwärmung des Reaktionsgases auf ca. 230 °C, den maximalen Durchsatz um das 11fache vergrößern.

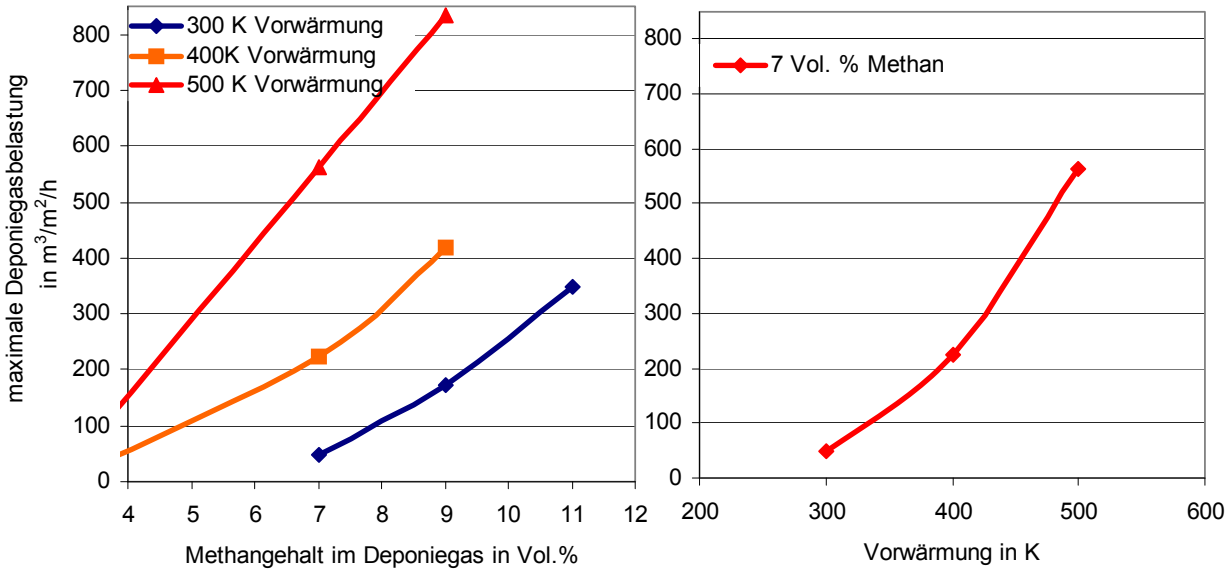


Abbildung 53: Kennlinien des stabilen Bereichs in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur

Katalysator:

Das Ziel des Katalysatoreinsatzes war es die Stabilität des Prozesses zu verbessern. Die katalytische Reaktion läuft im Gegensatz zur thermischen Oxidation schon bei relativ niedrigen Temperaturen ab. Somit wird es bei katalytischer Aktivität schon bei diesen Temperaturen zu Wärmefreisetzung kommen und die Reaktionen beschleunigen. Die Folge dessen ist ein erhöhter mittlerer Temperaturgradient in der Reaktionszone, der zum Anstieg des axialen Wärmeflusses entgegen der Strömungsrichtung führt und damit zur Stabilisierung beiträgt. Um den Einfluss dieses Effektes abzuschätzen, wurde die Kinetik des Katalysators im frischen Zustand in das Modell implementiert. Ein weiterer Effekt ist die wahrscheinlich verminderte effektive Wärmeleitfähigkeit (insbesondere Strahlung) durch veränderte Oberflächen (Beschichtung), die sich nicht genau quantifizieren lässt. Eine pauschale Reduzierung um 20 % sollte den Einfluss aufklären. Die Ergebnisse sind vergleichend zu den Kennlinien bei Variation der Vorwärmtemperatur in Abbildung 54 dargestellt.

Allein für geringe Methangehalte (7 Vol. %) und damit geringe maximale Reaktionstemperaturen (ca. 1200 K) kann die maximale Belastung fast verdoppelt werden. Bei größeren Methangehalten und gesteigerten Verbrennungstemperaturen) nimmt die prozentuale Erhöhung des maximalen Durchsatzes stark ab (ca. 15 % bei 9 Vol.%; maximale Verbrennungstemperatur ca. 1350 K).

Dementsprechend besitzt der Katalysator nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Stabilität des Prozesses, da sich die maximale Deponiegasbelastung zwar erhöht, aber im Vergleich zu einer Vorwärmung immer noch auf einem niedrigen Niveau bleibt. Dabei muss vor allem berücksichtigt werden, dass bei geringen Deponiegasbelastungen in technischen Anlagen auf Grund des sich vergrößernden Verhältnisses von Wärmeverlusten zu Energieeintrag ein nahezu adiabatischer Betrieb nicht mehr gewährleistet werden kann und der Stabilitätsbereich sich im Vergleich zur Kennlinie verringert, bzw. in keinem Fall ein stabiler Betrieb gewährleistet werden kann.

Eine durch die Beschichtung bedingte Reduktion der effektiven Wärmeleitfähigkeit führt zu einem negativen Einfluss des Katalysators. Nicht berücksichtigt ist dabei eine durch die Beschichtung bedingte Verminderung der Porosität und einer dadurch bedingten erhöhten Strömungsgeschwindigkeit. Dies steigert den Wärmekonvektionsstrom durch die Strömung der einer Stabilisierung entgegenwirkt.

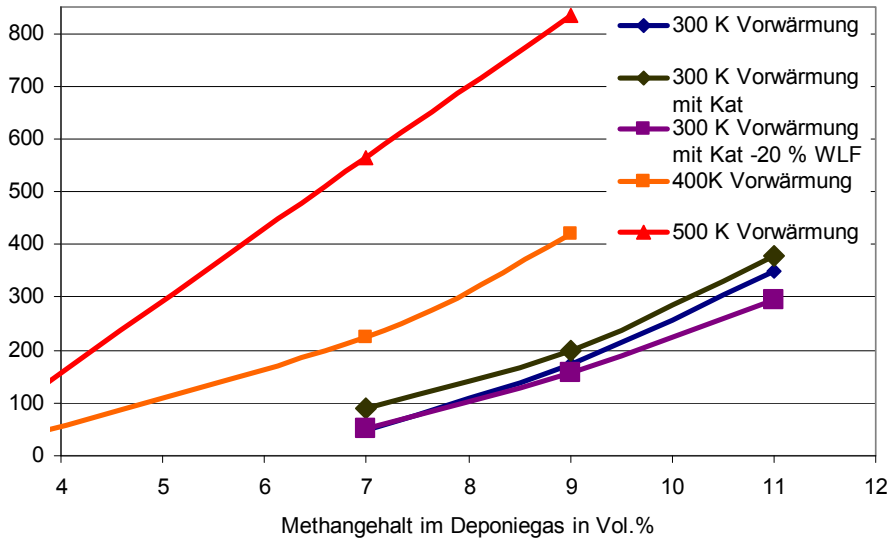


Abbildung 54: Einfluss des Katalysators und der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Vergleich mit dem Einfluss der Temperatur.

Der Grund für den geringen Effekt des Katalysators vor allem bei höheren Temperaturen ist in der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit, bedingt durch unterschiedliche globale Aktivierungsenergien, der katalytischen und der thermischen Oxidation zu suchen. In Abbildung 55 ist die notwendige Verweilzeit für eine nahezu komplette Umsetzung in den verschiedenen Reaktionen dargestellt.

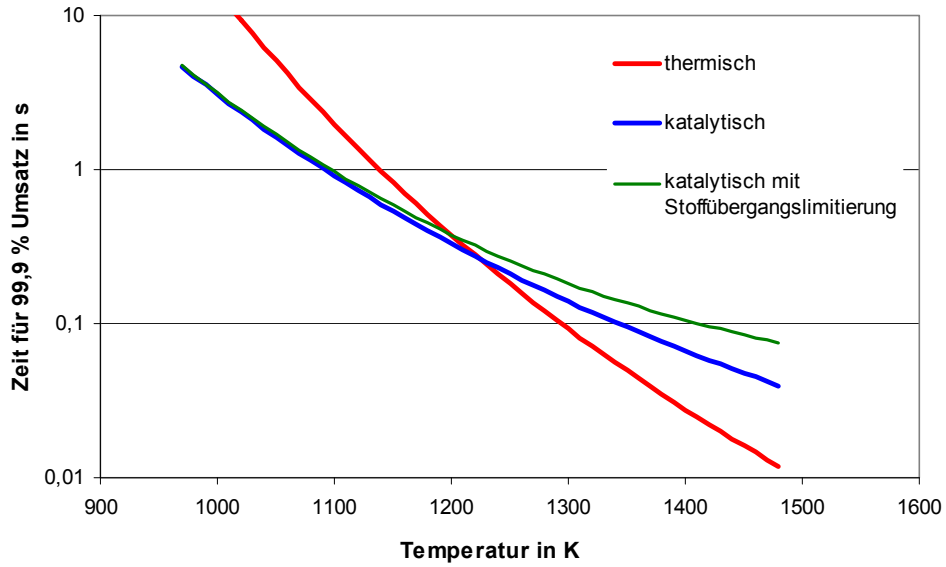


Abbildung 55: Notwendige Verweilzeit für einen Umsatz von 99,9 % für katalytische und thermische Methanoxidation.

Bei höheren Temperaturen nimmt die notwendige Reaktionszeit der thermischen Reaktion im Vergleich zur katalytischen exponentiell stärker ab. Die Reaktion wird entsprechend schneller. Eine Stoffübergangslimitierung für die katalytische Reaktion verstärkt diesen Effekt noch. Weiterhin verschmälert sich die Reaktionszone, in der sowohl noch nicht umgesetztes Methan als auch ausreichend hohe Temperatur vorhanden ist, mit steigender Temperatur durch die schnelle thermische Reaktion. Die katalytische Reaktion kann in diesem kurzen Reaktorabschnitt kaum wirksam zur Methanumsetzung und damit zur Freisetzung von Reaktionswärme beitragen. Für den stabilen Punkt für 9 Vol. % Methan und 300 K Anströmtemperatur bildet sich beispielsweise eine Reaktionszone von ca. 7 mm Länge aus. Dies entspricht etwa einer Verweilzeit von 0,013 s und damit etwa 10-15 % der für die komplette katalytische Umsetzung notwendigen Zeit bei der entsprechenden Temperatur, was sich wiederum mit der Verbesserung der maximalen Deponiegasbelastung unter der alleinigen Berücksichtigung der Kinetik des Katalysators deckt.

Luftüberschuss:

Eine hohe Sauerstoffkonzentration durch hohe Luftüberschüsse erhöht in erster Linie die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion. Entsprechend größere Gasmengen, die durch den Reaktor strömen, wirken sich durch die Strömungsgeschwindigkeit und dem damit verbundenen Konvektionswärmestrom Richtung Reaktoraustritt jedoch negativ auf die Stabilität aus. Zur Beurteilung des Einflusses des Luftüberschusses wurden die Stabilitätskennlinien für 300 K Anströmtemperatur in Abbildung 56 dargestellt.

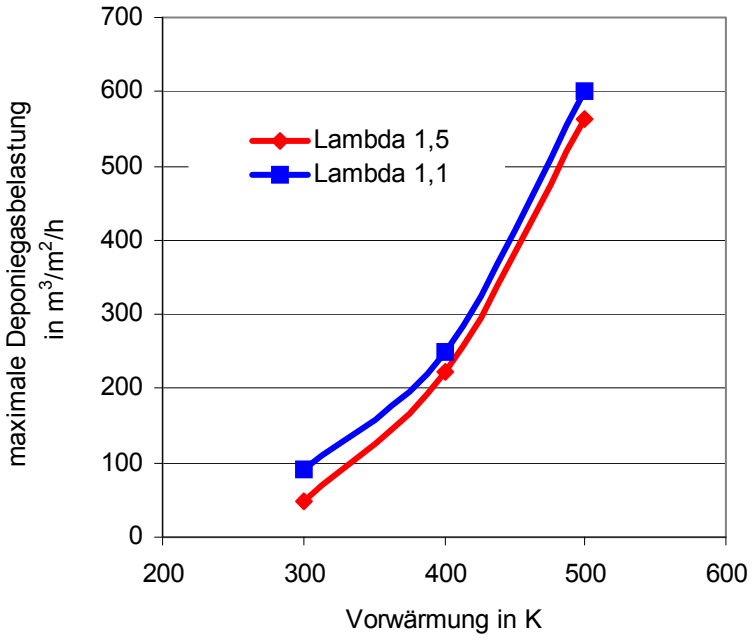


Abbildung 56: Kennlinien des stabilen Bereichs in Abhängigkeit des Luftüberschusses

Anhand der entsprechenden Kennlinien lässt sich feststellen, das im Vergleich von λ=1,1 und λ=1,5 der positive Einfluss durch den geringeren Gasdurchsatz überwiegt, jedoch bei höheren Reaktortemperaturen durch höhere Anströmtemperaturen relativ gering ist. Es ist davon auszugehen, dass bei geringerem Luftüberschuss die Kohlenmonoxidkonzentration im Abgas höher ist. Bei λ nahe 1 wird die Reaktionsgeschwindigkeit verstärkt zurückgehen, so dass es wahrscheinlich einen optimalen Luftüberschuss im Bereich zwischen λ=1 und λ=1,5 gibt.

Zusammenfassung:

In nachfolgender Tabelle sind alle berechneten stationären Punkte, die die Basis der Kennlinien bilden zusammengefasst. Ergänzend wurde die Deponiegasbelastung für einen Reaktordurchmesser von 0,5 m in einen maximalen Deponiegasvolumenstrom umgerechnet. Insgesamt kann die Vorwärmtemperatur T_0 als wirksamste Einflussgröße ausgemacht werden. Der Einfluss von Katalysator und Luftüberschuss ist demgegenüber vergleichsweise gering. Es ist zu beachten, dass diese Ergebnisse unter Zuhilfenahme von Idealannahmen (keine Wärmeverluste, vollständig Vorheizung, gleichmäßige Anströmung) erzielt wurden, die so in technischen Anlagen nicht immer gegeben sind. Für eine genauere Berechnung müssen dann individuelle Anlagendaten (Geometrie, Dämmung, …) mit in das Modell einfließen. Somit sind die Kennlinien standortunabhängige, wirksame Hilfsmittel für die Auslegung und den Betrieb solcher Anlagen zur Entsorgung von schwach-methanhaltigen Deponiegasen, in dem für ein anfallendes Deponiegas die wichtigsten Eckdaten für erfolgreiche Auslegung und Betrieb gewonnen werden können.

Tabelle 15: Zusammenfassung der berechneten stationären Betriebspunkte

Methangehalt in Vol. %	Lambda	T_0 in K	Bemerkung	w_{Stat} in m/s i. N.	Verhältnis Luft zu Deponiegas in m^3/m^3	maximale Deponiegasbelastung in $m^3/m^2/h$	Deponiegasvolumenstrom für d=0,5 m in m^3/h i. N.
7	1,5	300		0,0330	1,00	49,3	9,7
9	1,5	300		0,1317	1,29	172,1	33,8
11	1,5	300		0,3000	1,57	348,6	68,4
3	1,5	400		0,0014	0,43	2,9	0,6
7	1,5	400		0,1497	1,00	223,6	43,9
9	1,5	400		0,3213	1,29	420,0	82,5
3	1,5	500		0,0091	0,43	19,1	3,7
7	1,5	500		0,3770	1,00	563,2	110,6
9	1,5	500		0,6391	1,29	835,5	164,1
7	1,5	300	Katalysator	0,0609	1,00	91,0	17,9
9	1,5	300	Katalysator	0,1519	1,29	198,6	39,0
11	1,5	300	Katalysator	0,3265	1,57	379,3	74,5
7	1,1	300		0,0523	0,73	90,1	17,7
7	1,1	400		0,1449	0,73	249,8	49,0
7	1,1	500		0,3489	0,73	601,4	118,1
9	1,1	300		0,4957	0,94	762,3	149,7
7	1,5	300	Katalysator -20 % WLF	0,0350	1,00	52,33	10,3
9	1,5	300	Katalysator -20 % WLF	0,1194	1,29	156,04	30,6
11	1,5	300	Katalysator -20 % WLF	0,2546	1,57	295,89	58,1

II.1.6 Pilotanlage

Ziel dieses Arbeitspaketes war das Upscaling auf Basis der Laborversuche zur Planung, zum Aufbau und Betrieb und zur Optimierung einer Pilotanlage im Originalmaßstab auf einem Deponiestandort. Hierzu wurde basierend auf einem bestehenden System zur Deponieschwachgasbehandlung – dem LAMBDA CHC – ein Katalysatoreinsatz entwickelt und betrieben. Zusätzlich wurden die Programmierung der Anlagensteuerung und die Sicherheitstechnik angepasst, um die Versuche kontrolliert und gefahrlos durchführen zu können. Für den Versuchsbetrieb waren neben der Anlagenauslegung und -planung auch die Einholung der erforderlichen Genehmigungen des Deponiebetreibers und der Überwachungsbehörde als auch die Abnahme der Sicherheitstechnik der Anlage erforderlich. Zudem wurde eine vorhandene Gasregelstation des Deponiestandortes umgebaut und mit einem separaten Gassammelbalken ausgerüstet, um die gewünschten Deponiegasmengen und -qualitäten zu erhalten.

II.1.6.1 Verfahrenstechnisches Upscaling

Für den Betrieb der Pilotanlage konnte auf die langjährige Erfahrung der LAMBDA im Bau und Betrieb von Deponieentgasungsanlagen zurückgegriffen werden. Nach mehreren Arbeitstreffen zwischen den Projektpartnern CDM Consult GmbH und der LAMBDA GmbH wurde der Einsatz des von LAMBDA entwickelten Systems CHC (Kohlenwasserstoff – Konverter) als Unterbau des Katalysatormoduls geplant und beschlossen. Dieses System besitzt neben einem Verdichter auch die notwendige MSR-Technik. Für die Versuchsdurchführung wurde von LAMBDA eine fabrikneue CHC-Kompaktanlage hergestellt, die für die Dauer der Versuche auf dem Deponiestandort aufgebaut wurde. Für den Aufbau der Pilotanlage mit dem Katalysatormodul waren zusätzlich etliche Erweiterungen an der Kompaktanlage erforderlich, die in Zusammenarbeit von LAMBDA und CDM geplant und durchgeführt wurden. Für die Erweiterung der Kompaktanlage wurden unter anderem die sicherheitsrelevanten Änderungen im R&I-Verfahrensfließbild basierend auf vorhandenen Unterlagen festgelegt. Für die Herstellung der zusätzlichen Bauteile wurden die erforderlichen Konstruktionszeichnungen angefertigt.

Für das verfahrenstechnische Upscaling wurden folgende Randbedingungen aus den vorhergegangenen Laborversuchen festgelegt:

- Die Methangehalte im Mischgas liegen bei 3,5 Vol.-%. Dies bedeutete erforderliche Methangehalte im Deponiegas von 5,5 Vol.-% ($\lambda = 1$) und höhere Methangehalte für Tests bei höheren □-Werten. Bei den im Labor getesteten λ-Werten von über 2 war ein sehr hoher Methangehalt im Deponiegas erforderlich, um eine Methankonzentration von 3,5 Vol.-% im Mischgas zu erreichen. Da mit dem Verfahren aber vorrangig Schwachgas behandelt werden sollte, wurde das Augenmerk in den Pilotversuchen vor allem auf kleinere λ-Werte gelegt.

- Regelung des λ-Wertes im Bereich von 0,7 bis 3,0. Das Luftgebläse wurde daher mit einem Leistungs- und Regelungsbereich von ca. 10-300 m³/h gewählt.

- Das Deponiegasgebläse hatte einen Leistungs- und Regelbereich von ca. 4-100 m³/h.

- Für den Betrieb mit definierten Versuchsparametern war eine möglichst genaue Mengenmessung bzw. Mengenberechnung für den Gas- und Luftvolumenstrom erforderlich. Zudem wurde über die Volumenströme der λ-Wert ermittelt bzw. vorgegeben. Beide Volumenströme mussten möglichst fein geregelt werden können. Daher war die Förderleistung beider Gebläse über Frequenzumrichter zu regeln.

- Für die Bestimmung der Hauptkomponenten im Deponiegas war eine Permanent-Gasanalyse erforderlich. Aus der Gaszusammensetzung - insbesondere dem Methangehalt – ergab sich der aktuelle Luftbedarf bei einem bestimmten λ-Werten. Zusätzlich war die Permanent-Gasanalyse als Sicherheitsanalyse mit Sauerstoffüberwachung ausgestattet.

- Es wurden mehrere Tests mit unterschiedlichem Material durchgeführt. Daher musste der Katalysatoreinsatz mit vertretbarem demontierbar und transportierbar sein.

- Der Wärmeverlust sollte möglichst gering sein. Daher wurde eine hochwertige Wärmedämmung des Katalysatoreinsatzes aus hochtemperaturbeständiger Keramikfaser vorgesehen.

- Die geplante Betriebstemperatur lag zwischen 800 und maximal 1.200°C. Alle hitzeberührten Bauteile wurden hierfür ausgelegt.

Aus dem geplanten Betrieb der Anlage auf einer Deponie ergaben sich weitere Randbedingungen für das Upscaling:

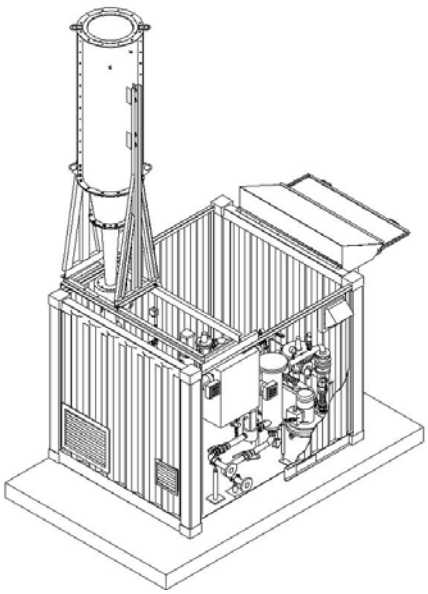
- Sicherheitstechnischen Belange der Deponieentgasung. Dies betrifft hauptsächlich sicherheitsrelevante Abschaltungen der Anlagentechnik sowie die raumlufttechnische Überwachung des Maschinenraums und die Überwachung der ordnungsgemäßen Behandlung der Deponiegasemissionen. Für den Maschinenschutz wurden entsprechende Sicherheitsabschaltungen in der Anlage vorgesehen.

- Die Versuchsdurchführung war gegenüber der Behörde anzeigepflichtig. Vor der Aufnahme des Betriebs waren die geplanten Maßnahmen in einem Genehmigungsantrag zu beschreiben.

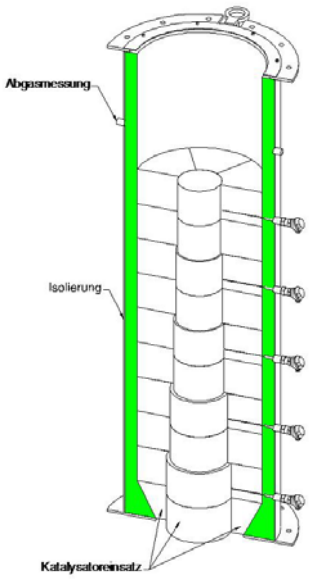
- Eine Vorheizung der Verbrennungsluft/des Deponieschwachgases für den Katalysatorbetrieb wurde auf Grund des fortgeschrittenen Projekts und den mit der Realisation verbundenen hohen Kosten nicht vorgesehen.

Die Pilotanlage zum Test der Katalysatormaterialien basierte auf einer Standard-Entgasungsanlage des Typs LAMBDA-CHC. Die Entgasungsanlage war vollständig in einem 8'-Container untergebracht und beinhaltete folgende Hauptkomponenten:

- Kondensatabscheider
- Gasförderaggregate
- MSR-Technik (Menge, Druck, Temperatur, etc.)
- Behandlungsmodul für Methangehalte > 12 Vol.-% mit Gewebebrenner
- Sicherheitstechnik
- Gasanalyse zur Permanentmessung von CH_4, CO_2, O_2



modifizierte LAMBDA-CHC-Anlage



Katalysatoreinsatz mit Temperaturmesspunkten

Abbildung 57: LAMBDA-Kompaktanlage mit Erweiterungen für den MethaKat-Versuchsbetrieb; Katalysatoreinsatz

Für die Durchführung der Versuche wurde ein spezieller Katalysatoraufsatz entwickelt, der den standardmäßigen Fackelhut des LAMBDA-CHC ersetzte. In diesem Einsatz wurden die von IKTS und PALL gelieferten Keramikelemente eingebaut. Der standardmäßige Gewebebrenner, mit dem die Verbrennung von Deponiegas mit Methangehalten >12 Vol.-% möglich ist, wurde belassen und in Verbindung mit einer zusätzlichen Brennkammer unterhalb des Katalysatoreinsatzes zur Aufheizung der Katalysatorelemente verwendet. Das Brenngas (Deponiegas) wurde über eine Rohrleitung vom Deponiegasgebläse in die Mischkammer gefördert. Dort erfolgte eine Mischung des Gases mit Luft, die über das drehzahlgesteuerte Luftgebläse eingebracht wurde. Direkt oberhalb des Mischpunktes von Deponiegas und Luft war ein Diffusor angebracht, welcher für eine gleichmäßige Verteilung des Gemisches sorgte und in dem die Geschwindigkeit der Gas-Luftmischung verringert wurde. Dadurch wurde der Gewebebrennung und der Katalysatoreinsatz vom Gas-Luftgemisch laminar angeströmt.

Zum Aufheizen des Katalysators vor dem Start des eigentlichen katalytischen Behandlungsprozesses wurde eine Propangasbeimischung im Deponiegasstrom zur Brennwerterhöhung installiert. Das Propan wurde im Rahmen der Versuche in Gasflaschen bereitgehalten. Die Zudosierung erfolgte in den Deponiegasstrom vor dem Vermischungspunkt mit Luft, um die Bildung eines explosiven Gemisches außerhalb der Mischkammer zu verhindern. Die Anlage wurde in diesen Punkten entsprechend erweitert.

Durch den Aufbau der Versuchsanlage auf Basis einer Standard-Entgasungsanlage soll die nachträgliche Installation der katalytischen Behandlung kostengünstig möglich sein und die Fortführung des Betriebs von Bestandsanlagen auch bei weiterhin nachlassenden Gasmengen und -qualitäten angestrebt werden. Dies betrifft insbesondere bereits ausgelieferte Standard-Anlagen vom Typ LAMBDA-CHC, von denen in Deutschland etliche bereits über 3 Jahre im Einsatz sind.

Für die Versuche wurde die Programmierung der Anlage erweitert, so dass die manuelle Bedienung aller wichtigen Regel- und Steuergrößen unabhängig voneinander möglich war. Für die Auswertung der Versuche war es nötig, die verstellbaren Regelgrößen während des Betriebes aufzuzeichnen. Hierzu wurde der standardmäßig vorhandene Datenschreiber vorgesehen. Für die

aufzuzeichnenden Parameter wurden Deponiegaszusammensetzung (CH_4, CO_2, O_2), Deponiegasmenge, Förderdruck und Temperatur im Brennraum gewählt.

Neben der Erfassung der Verbrennungstemperatur des Gewebebrenners der Standard-Anlage wurden insgesamt 6 Temperaturmessungen im Katalysatoreinsatz installiert und an einen weiteren digitalen Datenschreiber angeschlossen. Die Temperaturfühler wurden so angeordnet, dass sie bis zur Grenze zwischen Kernstück und Randstück im Katalysator reichten. Bei den Temperaturfühlern handelte es sich um speziell für die Versuche angefertigte Platin-Rhodium-Platin-Elemente mit einer extrem kurzen Reaktionszeit. Dadurch konnten die Temperaturveränderungen im Katalysatoreinsatz über die Versuchsdauer räumlich und zeitlich sehr genau erfasst werden.

Um die Vollständigkeit des Methanumsatzes im Katalysatormodul zu überprüfen, musste die Anlage um eine Messung der Abgaszusammensetzung erweitert werden. Hierzu wurden ein leistungsfähiger Messgaskühler und ein zusätzlicher Analysator eingebaut, der den Anteil von CH_4, CO, CO_2 und O_2 im Abgas wiedergeben konnte. Als Messgasentnahmestelle wurde die letzte Katalysatorebene gewählt. Der Analysator und der Messgaskühler wurden im Container der Anlage untergebracht und durch eine Messgasleitung mit der Entnahmestelle verbunden.

Zum Betrieb der Versuchsanlage mit Deponiegas wurde eine Gasregelstation der Deponie, in der zwanzig Einzelbrunnen zusammengefasst wurden, mit einem zusätzlichen Gassammelbalken ausgerüstet. Dadurch konnte die Versuchsanlage unabhängig von der bestehenden Entgasungsanlage der Deponie mit zehn der zwanzig Einzelbrunnen betrieben werden und verschiedene Gasmengen und -qualitäten für die Versuche eingeregelt werden.

Vor jedem Versuchsbetrieb wurde die Gaszusammensetzung in der Gasregelstation auf die gewünschten Methangehalte und Mengen eingestellt. Während der einzelnen Versuche kam es durch die Charakteristik der Deponie zu Schwankungen im Methangehalt, da die Qualität des Gases von der abgesaugten Menge und der Dauer der Besaugung abhängt. Dennoch wurden in den Versuchen durch Nachregulieren der Einzelbrunnen am zusätzlichen Gassammelbalken relativ konstante Methangehalte und Fördermengen erzielt.

II.1.6.2 Ausarbeiten der Mess-, Regel- und Steuerungstechnik für die Pilotanlage und Festlegung einzelner Betriebsparameter

Für den Betrieb der Versuchsanlage waren insbesondere die Gasmenge, Gaszusammensetzung und λ-Werten (Luftmenge) als Betriebsparameter von Bedeutung. In der Programmierung der Standardanlage sind diese Parameter grundsätzlich nicht unabhängig voneinander wählbar, da die Anlage normalerweise im Automatikbetrieb läuft und eine einzelne Regelung dieser Parameter nicht erforderlich ist. Für die Versuche wurde die bestehende Steuerung daher erweitert. Das Hauptbedienfenster für den Versuchsbetrieb mit Katalysatoreinsatz ist in Abbildung 58 dargestellt.

Mit Hilfe der erweiterten Steuerung konnten folgende Hauptfunktionen unabhängig voneinander geregelt werden:

- Deponiegasvolumenstrom
- Zündung des Gewebebrenners zur Aufheizung des Katalysatoreinsatzes
- Dauer der Aufheizung
- Aufheiztemperatur

- Luftmenge bzw. λ-Wert
- Startdrehzahl des Luftgebläses
- Propangasbeimischung zur Brennwerterhöhung

Die Steuerung der Anlage basierte auf einer speicherprogrammierbaren Steuerung, alle sicherheitsrelevanten Schaltungen sowie die Abschaltungen zum Maschinenschutz sind über Trennschaltgeräte bzw. Relaisschaltungen realisiert.

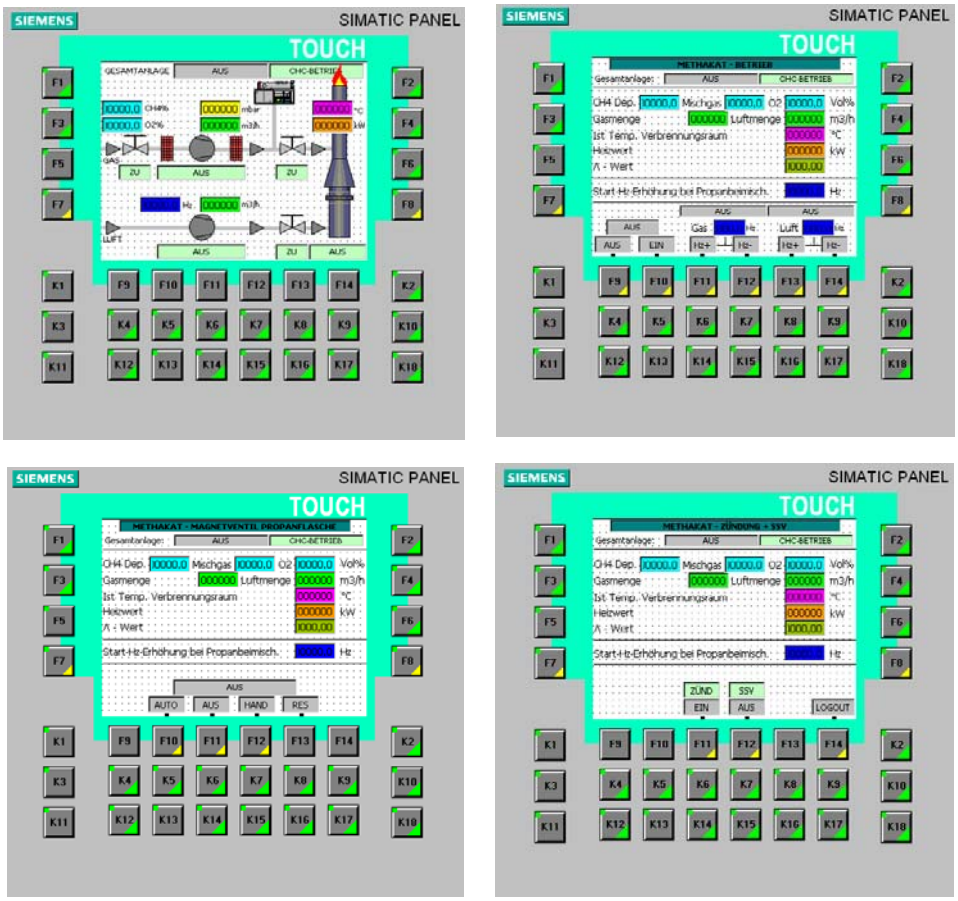


Abbildung 58: Operator Panel der Anlagen-SPS für die Versuche

Zusätzlich wurde die Programmierung der Anlage um eine Funktion erweitert, die es erlaubte, das poröse Katalysatormodul nach Beendigung der Versuchsdurchläufe mit Luft zu spülen. Dadurch konnte die Bildung einer explosiven Atmosphäre innerhalb des Katalysatormoduls durch Rückstände von Deponiegas erfolgreich unterbunden werden. Ein Spülvorgang mit Luft wurde vor dem Zünden des Brenners für die Aufheizung des Katalysators vor jedem Versuch sowie nach der Beendigung eines Durchlaufs im MethaKat-Betrieb ausgelöst.

II.1.6.3 Auslegung der Pilotanlage

Nach längerer Suche wurde mit der Zentraldeponie Castrop-Rauxel der geeignete Versuchsstandort gefunden. An diesem Standort lagen die gewünschten Deponiegasmengen und -qualitäten, Platzverhältnisse, Zufahrtsmöglichkeiten für den Transport sowie die genehmigungsrechtlichen Randbedingungen und die entsprechende Unterstützung durch den Betreiber der Deponie für die

Durchführung der Versuche vor. Nach der endgültigen Entscheidung für den Standort erfolgte die Aufnahme der örtlichen Gegebenheiten durch CDM als Grundlage der weiteren Planung und der erforderlichen Genehmigungsanzeige für den Betrieb der Anlage. Die Planung der Anlagenaufstellung mit Stromversorgung, Gasanschluss etc. wurde von CDM in Zusammenarbeit mit LAMBDA erstellt.

Mit der zuständigen Bezirksregierung wurde basierend auf der bestehenden Genehmigung zum Betrieb der Deponie mit aktiver Deponieentgasung die notwendige Versuchsanzeige abgestimmt und erstellt.

Die Erstbeprobung aller 42 Gasbrunnen der Deponie zeigte eine ausreichende Anzahl von Schwachgasbrunnen, um die Pilotanlage den Vorstellungen entsprechend betreiben zu können. Die Gaszusammensetzung aller Gasbrunnen ist in Abbildung 59 dargestellt.

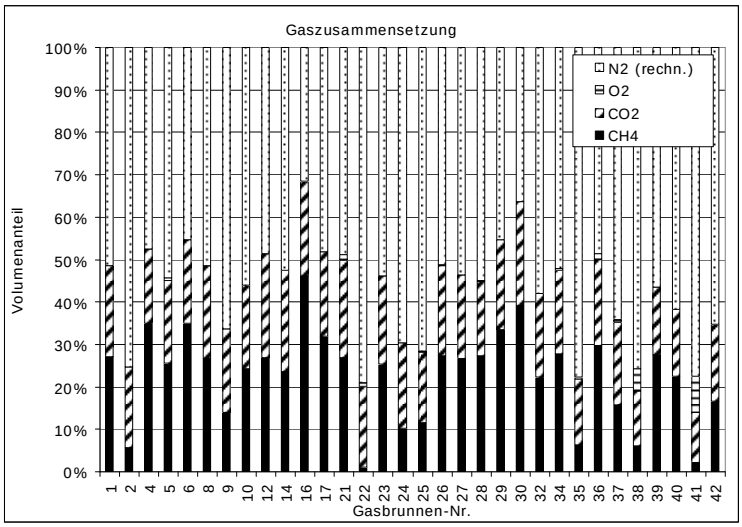


Abbildung 59: Gaszusammensetzung, ZD Castrop-Rauxel

Im nächsten Schritt wurden die Anforderungen und Schnittstellen bezüglich des Umbaus der einzusetzenden mobilen LAMBDA-Fackelanlage zur Pilotanlage erarbeitet. Die im Labormaßstab gewonnenen Informationen für einen kontinuierlichen Betrieb des Katalysators wurden bei einem Arbeitstreffen mit dem Deutschen BiomasseForschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ) und der CDM Consult GmbH erörtert.

In Zusammenarbeit zwischen verschiedenen Projektpartnern wurden neben ersten Verfahrensfließbildern auch weitere Problemstellungen zum Explosionsschutz diskutiert sowie eine Risikobewertung MRL 2006/42/EG und Gefährdungsbeurteilung nach BetrSichV durchgeführt. Hierzu wurde eine Ermittlung und Bewertung der Explosionsgefährdungen an der zu errichtenden Pilotanlage vorgenommen. Für den Einsatz des Katalysatormoduls wurde dazu festgelegt, dass die thermisch zu behandelnde Methankonzentration im Deponiegas zwischen 25 – 5 Vol.-% liegt. Das im Deponiegas enthaltende Kohlendioxid verschiebt die untere Explosionsgrenze in Bezug auf Stickstoff nach oben. Die Explosionsgrenzen sind jedoch temperaturabhängig, so dass sich bei hohen Temperaturen der explosionsgefährdete Bereich vergrößert. Exemplarisch gilt für die untere Explosionsgrenze: Methan UEG (25°C) = 4,4 Vol.-%, Methan UEG (100°C) = 4,04 Vol.-%, Methan UEG (200°C) = 3,55 Vol.-%. Die geringere untere Explosionsgrenze wurde bei der Auslegung der Pilotanlage insbesondere unter Berücksichtigung einer anfänglich geplanten Wärmerückführung in Betracht gezogen. Zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen für die Installation einer

Wärmerückführung bei verschobenen Explosionsgrenzen wurden erarbeitet. Ihre Realisierung hätte jedoch erheblichen zusätzlichen Aufwand bedeutet, so dass im Rahmen des Projektes auf eine Wärmerückführung verzichtet wurde.

Die LAMBDA-CHC-Anlagentechnik erfüllt in der Standardausführung die in der GUV-I 842 bzw. GUV-R 127 für explosionsgefährdete Bereiche von Deponiegasanlagen beispielhaft definierten und die weitergehenden sicherheitstechnischen Anforderungen. Die Festlegung der GUV-I 842 und GUV-R 127 basieren u. a. auf Forschungsergebnissen und zwischenzeitlich auch auf langjährigen Betriebserfahrungen und berücksichtigen insbesondere die Gefährdungen von Personen durch Deponiegas.

Die explosionsgefährdeten Bereiche und die technischen Schutzmaßnahmen der Pilotanlage sind dementsprechend unter Berücksichtigung der GUV-R 104, GUV-R 127 und zusätzlich der GUV-R 132 und GUV-I 842 festgelegt und realisiert. Die Deponiegasfassung und -behandlung wurden nach Abschluss aller Arbeiten einer sicherheitstechnischen Prüfung unterzogen. Die Festlegung der explosionsgefährdeten Bereiche (Ex-Zonen) wurde zusammenfassend vor Inbetriebnahme in einer tabellarischen Ex-Zonen-Aufteilung dargestellt sowie eine Gefährdungsbeurteilung erstellt. Die Entgasungsanlage wurde den Prüfungen GUV-R 127 10.2.1 bzw. BetrSichV § 14 unterzogen.

II.1.6.4 Aufbau der Pilotanlage

Für die Durchführung der Versuche wurde eine fabrikneue LAMBDA-CHC Kompaktanlage hergestellt, die für die Dauer der Versuche auf der ZD Castrop-Rauxel aufgestellt wurde.

Datenblatt Gebläsestation als 8`Containerkompaktanlage mit integriertem CHC 25 System	
Gasvolumenstrom	10 - 100 m³/h
Max. Druckdifferenz	200 mbar
Energiebedarf	< 4 kW
Sicherheitstechnik	temperaturüberwachte Deflagrationssicherungen, Saug-, Förderdrucküberwachung, Gebläse-Temperaturüberwachung, eigensichere Schaltkreise, zertifizierte Bauteile
Schaltanlage	LAMBDA mit Permanentaufzeichnung
Analyse	CH_4-, CO_2-, O_2- Permanentanalyse
Betriebsanzeigen	Betriebsstunden, CH_4, CO_2-, O_2, Verbrennungstemperatur, Gasmenge, Förderdruck
Anschlusswert (elektrisch)	3 x 400 V, 50 Hz, 25 A
Eigenverbrauch	max. 5 kW_{el}
Aufstellfläche	ca. 2,5 m x 3 m (Containermaß)
Gewicht	< 5 t
CHC 25 System	
Thermischer Lastbereich	25 – 250 kW_{ther}
Regelbereich	bis 1 : 10
Methangehalt min.	15 Vol. %
Methangehalt max.	65 Vol. %
Verbrennungsleistung	> 99,99%
Emission CO	<< 100 ppm CO
Emission NOX	<< 100 ppm NOX
Verbrennungstemperatur	1.000°C – 1.200°C
Zündsystem	elektrische Funkenzündung
Sicherheitstechnik	temperaturüberwachte Deflagrationssicherung, eigensichere Schaltkreise, DVGW und BAM geprüfte Bauteile

Für den Stromanschluss der Anlage wurde ein separater Abgang in der vorhandenen Trafostation hergestellt und ca. 200 m Leitung zum geplanten Standort der Anlage im Bereich der Gasunterstation verlegt.

Für den zusätzlichen Gasanschluss wurde in der Gassammelstation ein separater Gassammelbalken mit Regelungsmöglichkeit für jeden einzelnen angeschlossenen Gasbrunnen hergestellt und vor Ort montiert. Anschließend wurde die Brennkammer zur Aufheizung des Katalysatoraufsatzes und zum Betrieb des Gewebebrenners hergestellt und isoliert.

Basierend auf der Auslegung des Katalysators im Laborversuch wurde der Katalysatoreinsatz als Zylinder mit demselben Grundfläche/Höhe-Verhältnis ausgelegt. Für den Einsatz der Pilotanlage wurde der Zylinder segmentiert, um die Spannungen im Material zu minimieren und den Einbau so weit wie möglich zu vereinfachen. Jeweils 7 der vom IKTS und von PALL angefertigten Segmente formten eine Ebene des Katalysatormoduls von 500 mm Durchmesser und 75 mm Höhe. In der Pilotanlage wurden 20 Segmente übereinander angeordnet. Im unteren Bereich bildete ein konisches Element den Einlaufbereich für das Deponiegas-Luft-Gemisch in den Katalysator. Jede Ebene und auch der Einlaufbereich wurden mit einem Temperaturfühler (alle 10 cm) ausgestattet, um den Temperaturverlauf (Hotspotgeschwindigkeit) überwachen zu können.

Nach der Herstellung der Anlage wurde der Katalysatoraufsatz durch LAMBDA gefertigt und von einem Fachunternehmen mit hochtemperaturbeständiger Keramikfaser ausgekleidet. In den vorgefertigten Katalysatoraufsatz wurden die vom IKTS und PALL angefertigten Keramikmodule eingebaut. Insgesamt bestand der vollständig aufgebaute Katalysator aus zwanzig Scheiben mit dem in Abschnitt II.1.3.2 beschriebenen Aufbau.

Der Durchmesser des Kernsegmentes (180 mm in Abbildung 38) wurde von unten nach oben variiert, um eine Anpassung an das veränderliche Gasvolumen innerhalb des Katalysators vorzunehmen. Die Gesamtabmessungen des vollständig aufgebauten Katalysators betragen 500 mm im Durchmesser und 1.500 mm in der Höhe.

Nach dem Zusammenbau erfolgten die Montage der Messinstrumente im Katalysatoreinsatz und die Modifikation der Steuerung und der Schaltanlage.

Nach der Fertigstellung der Anlagenkomponenten wurden die Anlagenbestandteile auf die Deponie transportiert und durch LAMBDA montiert. Vor der Inbetriebnahme wurden alle Steuerungs- und Sicherheitsfunktionen der Anlage geprüft und abgenommen. Der Aufbau der Pilotanlage auf der ZD Castrop-Rauxel mit angebundenem Katalysatormodul sowie die Anordnung der zusätzlichen Messstellen ist in Abbildung 60 zu sehen.

Nach erfolgtem Aufbau und Inbetriebnahme der Versuchsanlage wurden die angeschlossenen Gasbrunnen über den neuen Gassammelbalken erstmalig besaugt und die erzielbaren Gasqualitäten pro Einzelbrunnen ermittelt. Die festgestellten Gaskonzentrationen der Brunnen ist in Tabelle 16 enthalten.

Tabelle 16: Anfängliche Gaszusammensetzung der zehn Versuchsbrunnen

Brunnen	CH_4	CO_2	O_2	N_2 (rechn.)
25	26,5%	17,2%	0,0%	56,3%
38	2,1%	15,2%	3,7%	79,0%
40	32,5%	15,2%	0,0%	52,3%
39	21,5%	15,0%	0,0%	63,5%
8	37,5%	20,0%	0,0%	42,5%
42	20,7%	16,4%	0,0%	62,9%
35	22,7%	15,9%	0,8%	60,6%
32	38,4%	18,3%	0,0%	43,3%
27	38,4%	17,2%	0,0%	44,4%
24	15,3%	18,6%	0,7%	65,4%

Durch die Einregulierung der Gasbrunnen konnte ein Mischgas erzeugt werden, in dem je nach Einstellung der Brunnen Methangehalte zwischen ca. 10 und 30 Vol.-% vorlagen. Damit konnten verschiedene Versuche mit dem Katalysatormaterial durchgeführt werden.

Abbildung 60: LAMBDA-CHC Anlage mit angeschlossenem MethaKat-Modul, zusätzliche Temperaturfühler entlang des Katalysatormoduls und Messgasentnahme

Alle Betriebsdaten wurden zum einen vor Ort erfasst und zum anderen per Datenfernübertragung zu LAMBDA übermittelt. Dazu gehörten die Grundbetriebsdaten der Entgasungsanlage wie Gasmenge, Luftmenge, Gasqualität und Verbrennungstemperatur sowie die zusätzlichen Katalysatortemperaturen.

II.1.6.5 Betrieb der Pilotanlage

Zum Test der Mess- und Maschinentechnik wurde die vollständig installierte Versuchsanlage mit dem vorhandenen Vormischbrenner und Deponiegas mit Methangehalten über 20 Vol.-% oder Propangas betrieben. Dabei fand in der unterhalb des Katalysatoraufsatzes eingebauten Brennkammer eine Verbrennung mit Flammenbildung statt, deren Abgasstrom den Katalysator aufheizte. Die Aufheizung des Katalysators konnte an Hand der eingebauten Temperaturmessungen nachvollzogen werden.

In dieser Phase wurden alle Einstellmöglichkeiten der Anlage ausgetestet. So wurden verschiedene Deponiegasmengen, unterschiedliche Luftmengen für die Verbrennung, mehrere Solltemperaturen für die Vorwärmung sowie unterschiedliche Mischgaseinstellungen gefahren. Erst mit den Ergebnissen dieser Vorlaufphase war der gezielte Versuchsbetrieb mit möglichst konstanten Deponiegasmengen und Methangehalten möglich. Mit folgender Einstellung am Gassammelbalken konnte z.B. ein Mischgas mit 11-11,5 Vol.-% Methan im Mischgas für die Katalysatortests bei einer Deponiegasmenge von 50 m³/h erzeugt werden. Der an das Entgasungssystem angelegte Unterdruck lag bei diesen Einstellungen bei Werten um -50 bis -60 mbar.

Tabelle 17: Einstellung für einen Methangehalt von 11-11,5 Vol.-%

Brunnen	CH_4	CO_2	O_2	N_2 (rechn.)	Einstellung
25	26,5%	17,2%	0,0%	56,3%	zu
38	2,1%	15,2%	3,7%	79,0%	100,0%
40	32,5%	15,2%	0,0%	52,3%	zu
39	21,5%	15,0%	0,0%	63,5%	100,0%
8	37,5%	20,0%	0,0%	42,5%	zu
42	20,7%	16,4%	0,0%	62,9%	100,0%
35	22,7%	15,9%	0,8%	60,6%	zu
32	38,4%	18,3%	0,0%	43,3%	zu
27	38,4%	17,2%	0,0%	44,4%	zu
24	15,3%	18,6%	0,7%	65,4%	100,0%

Planmäßig entstanden in den Pilotversuchen zündfähige Gemische im Bereich der Brennkammer bzw. des Katalysators. Ein zündfähiges Gemisch war für die Umwandlung des Methans im Katalysator erforderlich. Bei Betrieb der Anlage wurden dabei keine Auffälligkeiten festgestellt. Um eine mögliche Rückzündung in den Deponiegasstrang zu verhindern, waren in der Pilotanlage zwei Flamendurchschlagsicherungen eingebaut. Zusätzlich wirkten noch der Gewebebrenner und die Schaumkeramik als Flammensperre, so dass keine Rückzündung in die Vormischkammer möglich war und die Umsatzreaktion nur in den dafür vorgesehenen Bereichen der Anlage stattfand.

Nach der Ermittlung aller erforderlichen Einstellungen wurden die eigentlichen Katalysatorversuche begonnen. Folgende Verfahrensschritte waren für die Durchführung eines jeden Versuchs erforderlich:

- Aufheizen mit Stützgas/Deponiegas bis zur gewünschten Ebene des Katalysators, Aufheiztemperatur durch Vorgabe des Sollwertes für die Verbrennung regelbar

- Absperren der Gaszufuhr, Ersticken der Flamme im Brennraum unterhalb des Katalysators, Öffnen der Sicherheitsarmatur und Einstellen der gewünschten Schwachgaszusammensetzung im Mischgas für den Katalysatortest am Gassammelbaken, Einstellen der Deponiegasmenge

- Einstellen des gewünschten λ-Wertes durch Regulierung der Luftmenge

- Ständige Kontrolle der Gaszusammensetzung und -menge, Nachregeln und ggf. Zuschalten weiterer Gasbrunnen bzw. Umschalten auf andere Gasbrunnen am Gassammelbalken

- Überwachung des Sauerstoffgehalts im Mischgas. Die Anlage unterbrach die Deponiegaszufuhr bei festgelegten Sauerstoff- und Methankonzentrationen, um keine explosiven Gemische zu fördern.

- Permanente Erfassung der Temperaturen in den 6 Katalysatorebenen, permanente Erfassung der Betriebsdaten der Anlage, permanente Erfassung der Methan- und Kohlenmonoxidgehalte im Abgas und Kontrolle durch den Versuchsbetreiber

- Nachregeln der Luftmenge (λ-Wert) bei schwankenden Methangehalten

- Manuelle Abschaltung der Anlage nach Beendigung des Versuchs

- Ausblasen des Katalysatormoduls mit Luft und Absperren der Deponiegaszuführung

Der Pilotbetrieb fand unter realistischen Bedingungen mit einer stets schwankenden Gaszusammensetzung statt. Anders als in den Laborversuchen beinhaltete das Deponiegas zwischen 15 und 20 Vol.-% Kohlendioxid, welches bei Verbrennungsprozessen als Löschgas fungiert. In kleineren Mengen wurde auch stets Schwefelwasserstoff im Deponiegas gefördert, das sich im Katalysator zu Schwefeldioxid umsetzte. Durch Veränderungen im Saugdruck schwankte außerdem die Menge des geförderten Deponiegases über den Verlauf eines Versuchs. Durch Nachstellen per Hand wurden die Schwankungen zum Teil ausgeglichen, es ist aber davon auszugehen, dass sich sowohl bei der Gasmenge als auch beim λ-Wert leichte Abweichungen vom eingestellten Wert ergeben.

Zwischen den einzelnen Versuchsreihen wurden die Katalysatormaterialien zweimal getauscht, um den Einfluss der Schaumkeramik auf die Reaktion mit Deponiegas zu testen. Dazu wurde der Fackelhut mitsamt katalytischem Inhalt demontiert und in die Montagehalle der LAMBDA transportiert. Das alte Material wurde ausgebaut dem IKTS für Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Nach Ausbessern der Isolierung und der Dichtung wurde das neue Material in derselben Weise wieder eingebaut und der Fackelhut zusammengeschraubt und aufmontiert. Die Temperaturfühler für das Katalysatormodul wurden erst nach der Montage auf den CHC-Container wieder angebracht, defekte Temperaturfühler wurden ersetzt. Insgesamt ergab sich mit dem zweimaligen Tausch des Katalysatormaterials ein erheblicher Mehraufwand.

Im Laufe der Versuche wurden die Messgeräte mehrmals kalibriert, wobei sich das Analysegerät für die Abgaszusammensetzung als störungsempfindlicher erwies, als das Analysegerät für Deponierohgas. Für den späteren Einsatz ist es daher günstiger, das MethaKat-Verfahren über die Temperatur im Katalysatormodul statt über die Abgaszusammensetzung zu steuern. Vorher war allerdings zu untersuchen, bei welchen Betriebszuständen vermehrt Schadstoffe im Abgas auftreten, insbesondere bei welchen Reaktionstemperaturen verstärkt Methan und Kohlenmonoxid im Abgas zu finden sind.

II.1.6.6 Störfallbeseitigung und Veränderungen während des Versuchsbetriebs

Im Versuchsbetrieb der Anlage sind keine Störfälle aufgetreten. Die Versuchsanlage konnte wie geplant betrieben werden. In zwei Fällen mussten geplante Versuche abgebrochen werden, da die Stromversorgung durch Vandalismus und Diebstahl beschädigt bzw. entwendet wurde. Das

aus der Deponie Castrop-Rauxel stammende Deponiegas lag während des Versuchszeitraumes in ausreichender Qualität und Menge vor, so dass ein Umstellen der Pilotanlage sowie weitere Umbaumaßnahmen nicht notwendig waren. Während der Versuchsdurchführung wurde die Aufheizung des Katalysators von Propan auf Deponiegas mit höherem Methangehalt umgestellt. Damit konnten weitere Erkenntnisse über den möglichen quasi-kontinuierlichen Betrieb gesammelt werden.

II.1.6.7 Optimierung der Anlage basierend auf den Ergebnissen des Pilotbetriebes

Während des Pilotbetriebes stellte sich heraus, dass das Aufheizen des Katalysatormoduls auch mit Deponiegas mit höherem Methangehalt aus „besseren" Gasbrunnen des Gassammelbalkens möglich war. Dadurch konnte auf die Propanbeimischung verzichtet und Deponiegas auch während der Aufheizphasen behandelt werden. Zudem wurden Betriebskosten eingespart. Dank der permanenten Messung der Deponiegaszusammensetzung und –Menge in der Anlage konnte der eingesetzte Energieaufwand zum Aufheizen dokumentiert werden.

In den Versuchen wurde deutlich, dass das Unterbinden der Hotspotwanderung und damit ein stabiler Betrieb der Pilotanlage sehr schwierig sind. Nach spätestens 7 Stunden war in allen Versuchsdurchläufen die Reaktion im obersten Katalysatorsegment angelangt und erloschen. Eine Vorwärmung des Deponiegases und der Verbrennungsluft, welche sich in den Laborversuchen als eine wirksame Methode zum Stabilisieren des Hotspots erwiesen hatten, wurde in der Pilotanlage nicht realisiert. Neben den hohen Investitionskosten war der hohe verfahrenstechnische Aufwand für den Einsatz eines Wärmetauschers für den Pilotbetrieb ausschlaggebend für den fehlenden Einsatz der Vorwärmung. Stattdessen wurde in weiteren Versuchen nach einer weiteren Möglichkeit gesucht, das MethaKat-Verfahren für den Praxiseinsatz tauglich zu machen.

Das Herauswandern der Reaktionszone wurde somit hingenommen und das Augenmerk auf die Minimierung des Energieaufwandes zum Wiederaufheizen des Katalysatormoduls gelegt. Ein quasi-kontinuierlicher Betriebes mit mehreren Durchläufen des Hotspots durch den Katalysator und mehreren Aufheizphasen wurde mit der Pilotanlage simuliert. Das Wiederaufheizen mit Hilfe von Zudosieren eines Deponiegases mit höherem Methangehalt zum Schwachgas sowie ausschließlich mit hochkalorischem Deponiegas und Absperren der Schwachgaszufuhr wurden getestet.

II.1.6.8 Bewertung des Anlagenbetriebes auf der Deponie

In drei Versuchsreihen wurden unterschiedliche Katalysatormaterialien in der Pilotanlage für den Einsatz unter Praxisbedingungen getestet. Anschließend wurden Bedingungen für einen kontinuierlichen bzw. quasi-kontinuierlichen Betrieb auf der Deponie ermittelt. Für die Versuchsdurchläufe dienten die Ergebnisse aus den Laborversuchen des IKTS und des DBFZ mit Testkatalysatoren als Orientierung. Die Deponiegasmenge wurde in den Grenzen von 5-50 m³/h variiert, was je nach λ-Wert eine Anströmgeschwindigkeit des Katalysators von 2-19,5 m/s ergab. Die λ-Werte wurden zwischen 0,7 und 2,5 gewählt und die Luftmengen entsprechend eingestellt. Höhere λ-Werte konnten aufgrund des niedrigen Methangehaltes im Deponiegas nicht eingestellt werden, um die Mindestmethankonzentration im Mischgas von 3,5 Vol.-% nicht zu unterschreiten. Daneben wurden unterschiedliche Methankonzentrationen im Deponiegas eingestellt, wobei diese während eines Versuchsdurchlaufs immer leicht um den Sollwert schwankten. Die Sauerstoff- und Kohlendioxidgehalte variierten ebenfalls leicht über die Dauer eines Versuches. Der Methangehalt betrug in den Versuchen zwischen 9,5 und 18 Vol.-%. Der Sauerstoffgehalt im Deponiegas wurde dabei möglichst gering gehalten, um eine Anlagenabschaltung durch Überschreiten des Sauerstoffgrenzwertes zu vermeiden. Als letzte Parameter wurden die Ebene, bis zu der das Kata-

lysatormodul aufgeheizt wurde von 2 bis 6 und die Aufheiztemperatur von 800 bis 1.200°C variiert.

In den ersten Versuchen wurde das Katalysatormodul durch Beimischung von Propan aufgeheizt, später wurde auch hierzu Deponiegas eingesetzt, da einige der Gasbrunnen noch Deponiegas in ausreichender Menge und Qualität lieferten. Ein Unterschied zwischen den beiden Aufheizvarianten konnte nicht festgestellt werden, ebenso kein wesentlicher Einfluss der Aufheiztemperatur, solange die Starttemperatur oberhalb von ca. 750°C lag. Bei Verändern der Aufheiztiefe (mehr oder weniger Ebenen des Katalysators) stellte sich, wie in den Laborversuchen zuvor schon gemessen, heraus, dass es genügt, den Katalysator bis etwa zur Mitte aufzuheizen. Das Aufheizen bis zur obersten Ebene kann helfen, das Katalysatormodul nach einem Stillstand zu trocknen, wirkt sich ansonsten aber nicht positiv auf die Stabilität, die Dauer oder Qualität des Umsatzprozesses aus. Nach Aufheizen nur einer Ebene erlosch der Methanumsatz allerdings vorzeitig, so dass die optimale Aufheizlänge je nach Methangehalt im Deponiegas zwischen 2 und 3 Ebenen liegt. Dies entspricht einer Katalysatorlänge von ca. 600 bis 900 m. Die veränderbaren Parameter wurden anhand der Hotspotgeschwindigkeit bewertet. Die Hotspotgeschwindigkeit war dabei zu minimieren, konnte während der Pilotversuche jedoch nie unterbunden werden. Dies bedeutet, dass die aktive Zone der Behandlung zwangsläufig aus dem Katalysator wandert, sofern nicht weitere technische Maßnahmen ergriffen werden. Die aktuelle Position des Hotspots während eines Durchlaufs wurde anhand der Temperaturmaxima an den Temperaturfühlern in den 6 Ebenen des Katalysators ermittelt. Typischerweise lag die Hotspottemperatur bei ca. 1.000°C. Nach Durchwandern einer Ebene kühlte sich diese sehr rasch auf die Temperatur des zuströmenden Gasgemisches ab. Ein typischer Versuchsablauf ist in Abbildung 61 dargestellt.

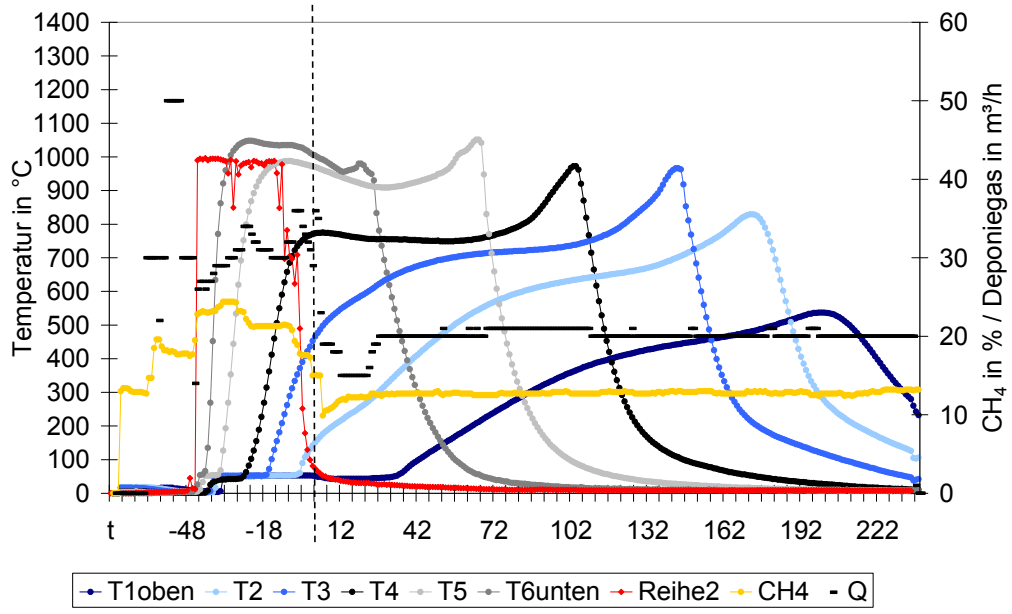


Abbildung 61: Versuchsdurchlauf mit 20 m³/h Deponiegas, 12 Vol.-% Methan

Mithilfe der zeitlichen Abstände der Temperaturmaxima in den einzelnen Katalysatorebenen und der räumlichen Abstände der Temperaturfühler konnten die Hotspotgeschwindigkeiten pro Versuch berechnet werden. Temperaturmaxima unter 800°C wurden hierbei nicht berücksichtigt, um einen unvollständigen Umsatz nicht mit zu bewerten. Da der Methanumsatz in der exponierten obersten Ebene in einigen Versuchsdurchläufen nicht vollständig ablief, was sich an erhöhten CO und CH4-Gehalten im Abgas bemerkbar machte, wurde für die Auswertung nur die Wanderung

bis zum 5. Temperaturfühler berücksichtigt. Eine Gegenüberstellung der Hotspotgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Einstellungen von Gasmenge, Methangehalt im Deponiegas, λ-Wert und Katalysatormaterial ist in Tabelle 18 aufgeführt.

Insgesamt erwiesen sich alle getesteten Katalysatormaterialien als für die Behandlung von Deponieschwachgas geeignet. Der Vergleich der Einstellungen war dahingehend schwierig, als dass die Methankonzentration im Deponiegas den größten Einfluss auf die Hotspotgeschwindigkeit hatte. Durch Einbringen eines energiereicheren Gases ins Katalysatormodul verlangsamte sich die Wanderung des Hotspots. Da die Methangehalte während eines Versuchsdurchlaufs lediglich in Grenzen von +/- 2 Vol.-% schwankten, lieferten die Hotspotgeschwindigkeiten hinreichend genaue Werte zur Beurteilung. Insgesamt war bei niedrigen Durchsatzmengen die Hotspotgeschwindigkeit im katalytisch beschichteten Material am kleinsten, bei hohen Durchsatzmengen von 50 m³/h glich sich das Verhalten aller drei getesteten Materialien an. Mit steigender Durchsatzmenge stieg bei den Pilotversuchen auch die Hotspotgeschwindigkeit. Bezogen auf die behandelte Deponiegasmenge waren im katalytisch beschichteten Material niedrigere Volumenströme von ca. 20 m³/h günstig. Bei dem unbeschichteten Katalysatormaterial stieg die Effizienz mit der Durchsatzmenge an. Vor allem λ-Werte zwischen 1 und 1,3 erwiesen sich über alle Versuche betrachtet als günstig. Bei λ-Werten von über 2 wurde das Deponiegas bereits so stark verdünnt, dass der Energiegehalt nicht mehr ausreichte, um die Reaktion autotherm stabil zu halten. Dies wurde dadurch deutlich, dass die Hotspottemperaturen die 800°C nicht mehr erreichten. Bei λ-Werten unter 1 wurde wie erwartet mithilfe der Abgasanalyse ein unvollständiger Umsatz detektiert.

Tabelle 18: Hotspotgeschwindigkeit in den 3 getesteten Katalysatormaterialien bei unterschiedlichen Einstellungen der Versuchsanlage

IKTS ohne Kat (SSiC)				IKTS Kat 1 (SSiC + Mn 1200°C)				PALL Kat 2 (SiC)			
Qdeponiegas in m³/h	λ	CH4 in %	VHotspot in cm/min	Qdeponiegas in m³/h	λ	CH4 in %	VHotspot in cm/min	Qdeponiegas in m³/h	λ	CH4 in %	VHotspot in cm/min
				5	2,5	13,1	0,44				
20	1	11,2	1,11	20	1	13,2	0,65	20	1	12,6	2,55
				20	1,3	12,4	0,78				
				20	2,5	14,1	1,33	14,5	2,5	14,3	2,03
30	1	11,8	1,45	30	1	12,2	1,19				
				30	1,3	15,1	0,57				
40	1	17,9	0,82								
50	1	12,5	1,74	50	1	12,4	1,76	50	1	13,2	1,64
				50	1,3	12,5	1,36				
				50	2,5	15,1	4,29				
50	1	17,8	1,09	50	1	17,7	0,59				

Insgesamt verlief die Wanderung des Hotspots durch das Katalysatormodul viel schneller, als bei ähnlichen Bedingungen in den Laborversuchen gemessen wurde. Als wahrscheinlichste Ursache kommt dabei die fehlende Gasvorwärmung in Betracht. Auch dürfte die Zusammensetzung des Deponiegases eine wesentliche Rolle spielen, da im Modelldeponiegas in den Laborversuchen

keine Löschgase wie Kohlendioxid im Gasgemisch vorhanden waren. Das Schwachgas der ZD Castrop-Rauxel hingegen enthielt stets 15-20 Vol.-% dieses Löschgases. Ein weiterer Punkt ist, dass das Deponiegas zu jeder Zeit eine relative Feuchte von 100 % aufwies. Bei höheren Gasgeschwindigkeiten werden zudem Kondensattröpfchen im Gasstrom mitgerissen und in den Katalysator eingetragen. Hinzu kommt, dass das Schwachgas durch die Verbrennungsluft stark verdünnt wurde und die λ-Werte nahe 1 gehalten wurden, obwohl die vorangegangenen Laborversuche einen stabileren Umsatz bei deutlich höheren λ–Werten von mindestens 2,2 belegten. Die besseren Ergebnisse im Labor bei sehr viel größeren λ-Werten war auf die über die Luftvorwärmung in die Behandlung eingetragene Wärmemenge zurückzuführen. Eine Luft- oder Gasvorwärmung in der Pilotanlage nicht realisiert, so dass der positive Effekt auf die Hotspotgeschwindigkeit nicht ermittelt werden konnte.

In weiteren Versuchsreihen wurde der kontinuierliche bzw. quasi-kontinuierliche Betrieb der MethaKat-Anlage trotz Hotspotwanderung erprobt. In den Pilotversuchen stellte sich heraus, dass Deponiegas mit sehr niedrigen Methangehalten mit dem MethaKat-Verfahren behandelt werden kann, solange die Umsatztemperatur am Katalysator hoch genug ist. Messung von CO- und CH4 im Abgasstrom ergaben stets einen beinahe vollständigen (größer 99,9 %) Methanumsatz im Katalysatormodul bei Hotspottemperaturen von mindestens 750°C. Für die Behandlung von Schwachgasen stellte der quasi-kontinuierliche Betrieb, in dem nach Herauswandern des Hotspots aus dem Katalysator dieser erneut aufgeheizt und danach wieder mit Deponiegas angeströmt wurde, eine Möglichkeit dar. Nach Erlöschen der Reaktion wurde die Zufuhr des Schwachgases abgesperrt und der Brenner unterhalb des Katalysators erneut für kurze Zeit gezündet. Anstatt von Propan kann bei geeigneten Bedingungen hierfür auch Deponiegas aus Brunnen genutzt werden, die noch brennbares Gas liefern. Sobald der Katalysator die Aufheiztemperatur in einer definierten Ebene erreichte, wurde die Zufuhr des brennbaren Gases abgesperrt und ein erneuter Durchlauf der katalytischen Behandlung mit dem Schwachgas gestartet. Mögliche Abschaltkriterien sind eine erhöhte Methankonzentration im Abgas, das Unterschreiten einer definierten Mindesttemperatur für den Umsatz oder das Durchwandern einer definierten Ebene im Katalysatormodul mit der Umsatzzone. Die Messung der Abgaszusammensetzung stellt dabei die aufwändigste Lösung dar. Beim Abschalten nach Durchwandern einer definierten Katalysatorebene bedarf es für die Messung zwar nur einen Temperaturfühler und damit den geringsten Aufwand, es kann dabei unter Umständen jedoch nicht das gesamte Energiepotential des Schwachgases genutzt werden. Das Unterschreiten einer Mindesttemperatur in der Reaktionszone setzt dagegen eine relativ dichte Anordnung mehrerer Temperaturfühler in dem oberen Teil des Katalysators voraus. Abbildung 62 zeigt einen quasi-kontinuierlichen MethaKat-Betrieb der Pilotanlage bei Absperren der Schwachgaszufuhr nach Durchwandern der 2. Katalysatorebene und Wiederaufheizen mit Deponiegas mit Methangehalten zwischen 22 und 26 Vol.-%. Die hohe Hotspottemperatur von ca. 1.000°C am 3. Temperaturfühler indiziert, dass der Umsatzprozess bei dem eingestellten Methangehalt von ca. 12 Vol.-% im Schwachgas noch weiter stabil verlaufen wäre und das Wiederaufheizen auch noch später gestartet werden könnte. Hier kann noch erhebliches Optimierungspotential für die Gestaltung des quais-kontinuierlichen Betriebs der Anlage gehoben werden. In den quasi-kontinuierlichen Versuchen wurden die Betriebsbedingungen gesucht, die den Energieaufwand zum Wiederaufheizen hinsichtlich der behandelbaren Schwachgasmengen und Methangehalte minimieren. Im Wesentlichen wurde dabei die Aufheiztemperatur- und Länge variiert sowie der Punkt gesucht, an dem der Katalysator spätestens wieder neu aufgeheizt werden muss.

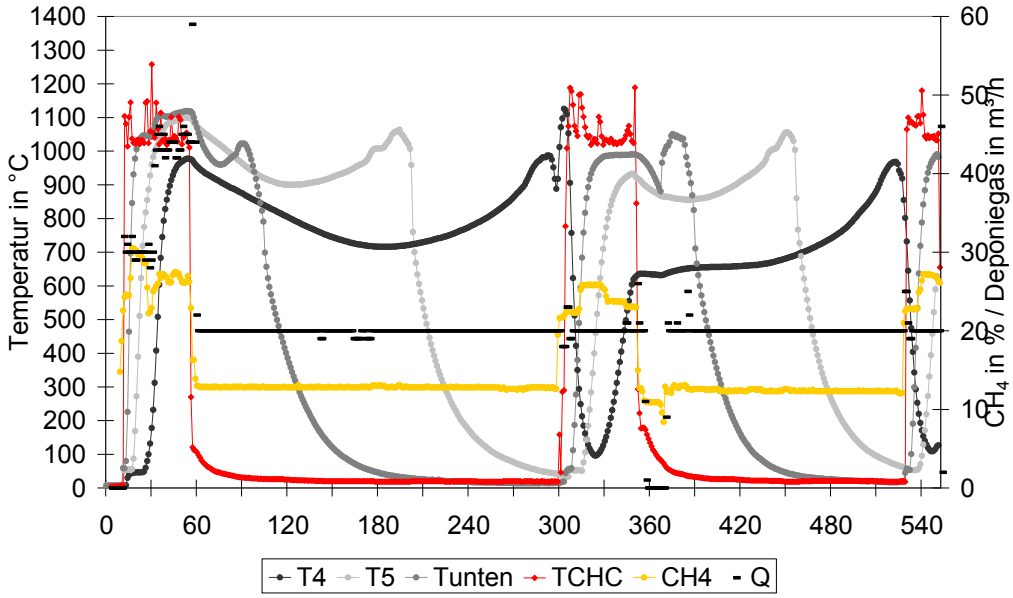


Abbildung 62: Quasi-kontinuierlicher MethaKat-Betrieb mit 12 Vol.-% Methan im Deponiegas und Wiederaufheizen nach Durchwandern der 2. Katalysatorebene

Durch die Versuchsreihe zur quasi-kontinuierlichen Betriebsweise stellte sich heraus, dass ein Aufheizen des Katalysatormoduls bis zur zweiten Ebene und bis zur Temperatur von 800°C in jedem Fall ausreichend ist, um Deponiegas mit Methangehalten von über 10 Vol.-% vollständig über die gesamte Katalysatorlänge umzusetzen. Bei Methangehalten unter 10 Vol.-% ist ein Aufheizen bis zur 3. Ebene notwendig, um die gesamte Katalysatorlänge auszunutzen. Durchsatzmengen von 20 bis über 50 m³/h Deponiegas sind möglich, höhere Durchsatzmengen erwiesen sich jedoch als energetisch günstiger. Ein erneutes Aufheizen des Katalysators war spätestens nach Abfallen der Umsatztemperatur auf unter 750°C nötig, da bei niedrigeren Temperaturen verstärkt Methan im Abgas gemessen wurde. Zur Sicherheit wurden aber 800°C als untere Grenze gewählt. Je höher der Methangehalt im Deponiegas war, desto weiter konnte der Hotspot im Katalysator wandern, ohne diese Mindesttemperatur zu unterschreiten. Es ist daher sinnvoll, mindestens zwei Temperaturfühler im oberen Teil des Katalysators zu positionieren, um den Energiegehalt des Deponiegases so weit wie möglich zu nutzen. Soweit es der Methangehalt im Gutgas zum Wiederaufheizen zulässt, ist es überdies günstig, die Schwachgaszufuhr beim Aufheizen nicht zu unterbrechen und das Gutgas nur hinzu zu dosieren, um so das Schwachgas durchgehend behandeln zu können.

Der zusätzliche Aufwand, um die MethaKat-Anlage für einen quasi-kontinuierlichen Betrieb auszustatten, beläuft sich auf folgende Punkte:

- Beprobung der abzusaugenden Brunnen und Messung der Gaszusammensetzung (Methangehalt, Sauerstoffgehalt, Inertgasgehalt) sowie der förderbaren Menge
- Aufteilung der Brunnen in einen Schwachgas- und einen Gutgasstrang, Installation von zwei Gassammelbalken
- Einbau von Absperr- oder Regelventilen in die separaten Gassammelbalken, Einbindung der Ventile in die MethaKat-Programmierung
- Anbringen von Temperaturfühlern an geeigneten Stellen im Katalysatormodul
- Einbindung der neuen Regelparameter wie Mindesttemperatur der Reaktionszone im MethaKat-Betrieb und Aufheizhöhe, zusätzliche Programmierung für den automatischen Betrieb

In der erweiterten Konfiguration sind weitere Testdurchläufe erforderlich, bevor die MethaKat-Anlage im Deponiebetrieb eingesetzt werden kann. Neben Betriebsstabilität und Energieeinsatz sollten weitere Einflussfaktoren wie der Materialverschleiß berücksichtigt werden.

II.1.7 Prognosen zur Wirtschaftlichkeit des Systems in der Praxis

Für eine seriennahe Anwendung der Technik wurde die vorhandene Standardtechnik des LAMBDA-CHC zu Grunde gelegt und erweitert. Die Markteinführung des LAMBDA-CHC fand kurze Zeit nach dem Projektstart des Vorhabens im Jahr 2007 statt. Dieser Anlagentyp ist somit seit mehreren Jahren im Verkauf bzw. in der Vermietung und stellt mittlerweile das fortschrittlichste und wirtschaftlichste Schwachgasbehandlungssystem für ältere Deponien dar. Der im Rahmen des Vorhabens entwickelte Katalysatoreinsatz wurde explizit für die Anwendung mit dem LAMBDA-CHC entwickelt, um vorhandene Anlagen auch bei weiter sinkenden Methangehalten und zurückgehenden Mengen weiter betreiben zu können und so die Umrüstungskosten so niedrig wie möglich zu halten. Für Neuanlagen ist natürlich die direkte Ausrüstung im Werk mit der Erweiterung zum Katalysatorbetrieb möglich. Für die Umrüstung von Bestandsanlagen und die Ausrüstung von Neuanlagen liegen alle erforderlichen Unterlagen bei LAMDBA vor.

Die Erweiterung der MSR-Technik der Standardanlagen wurde so konzipiert, dass sich die Umrüstung bzw. Ausrüstung von Anlagen zum Katalysatorbetrieb lediglich auf die Einspielung einer erweiterten Programmierung beschränkt.

Alle Modifikationen, die für den MethaKat-Betrieb einer vorhandenen LAMBDA-CHC-Anlage nötig sind, lassen sich im Durchschnitt innerhalb von zwei bis drei Arbeitstagen auf einem Deponiestandort installieren.

Mit der Integration des Katalysators in das Produktportfolio der LAMBDA und unter Berücksichtigung des bei PALL entwickelten kostengünstigen Filtereinsatzes steht eine verfügbare Technik zur Behandlung von schwach methanhaltigen Restgasen zur Verfügung. Durch die bei der Fa. Pall getätigte Investition in eine Walzenmaschine, deren Kapazität bei Bedarf verdoppelt werden kann, kann für eine maximale Einsatzstückzahl im zweistelligen Bereich die Ton-gebundene SiC-Schaumkeramik zu den von der Fa. LAMBDA vorgegebenen Kostenanforderungen produziert werden. Dieses System, dass in einem Pilottest bei vollständigem Methanumsatz erfolgreich getestet wurde, wird als die kostengünstigste Variante der im Rahmen des Projektes entwickelten Einsätze zur vollständigen Methanentfernung für die anvisierten Deponiegasvolumenströme angesehen.

Für die Umsetzung der Technik in den Markt ist jedoch vor allem die zukünftige Entwicklung und Einhaltung der gesetzlichen Rahmenbedingungen relevant.

Für die Anwendung der katalytischen Behandlung von Deponieschwachgas ist eine Einordnung des neuen Behandlungsverfahrens in die Systematik der TA Luft erforderlich. Auf Grund der föderalen Genehmigungssituation wäre hier eine bundesweit einheitliche Regelung zur Behandlung von Deponie(schwach)gas anzustreben.

II.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse und Gegenüberstellung zu den vorgegebenen Zielen

Im Projekt wurde eine robuste und preiswerte Technologie zur Schwachgasentsorgung von Deponie- und Grubengasen entwickelt und erfolgreich getestet. Kernstück ist dabei ein Katalysator-

einsatz, welcher aus einem katalytisch beschichteten Trägermaterial besteht. Der Nachweis der Technologietauglichkeit des entwickelten Systems wurde über drei Entwicklungsstufen erbracht:

Zunächst erfolgte im Labormaßstab die Entwicklung einer stabilen Materialkombination Träger Katalysator, was auch die Entwicklung eines Verfahrens zur Beschichtung von Schaumkeramiken mit funktionellen Katalysatorschichten beinhaltete. Dabei wird die Schaumkeramik in eine Suspension mit speziell eingestellten rheologischen Eigenschaften getaucht und anschließend mit einer Zentrifuge abgeschleudert. Als Katalysatorträger wurden dafür keramische Schäume mit guter thermomechanischer Stabilität und hoher Permeabilität entwickelt. Durch die anschließende Stabilisierung dünner Katalysatorschichten auf den hochpermeablen Strukturen wurde die Funktionalisierung des Keramikträgers erreicht.

Mit dieser Technik wurden verschiedenste sehr gute, abriebfeste Materialkombinationen Träger/Katalysator hergestellt und getestet. Die Größe der Proben im Labormaßstab betrug: d = 28 mm und l = 30 mm. Die Bewertung der Katalysatoren erfolgte am IEC Freiberg mittels Katalysatorteststand. Anhand dieser Ergebnisse konnte eine optimale Materialpaarung für einen aktiven Katalysator zur Entsorgung von methanhaltigen Schwachgasen festgelegt werden. Diese besteht aus:

- Siliciumcarbid-(SiC)-Schaumkeramik mit rauer Oberfläche
- einer Mullitsperrschicht welche die Reaktion zwischen SiO2 und Calciumaluminat verhindern soll
- einer Calciumaluminatschischt mit Manganoxid-Imprägnierung

Da der Katalysatoreinsatz im Betrieb starken thermischen Wechselbeanspruchung sowie extremen Temperaturgradienten ausgesetzt ist, wurde im Anschluss an Untersuchungen der katalytischen und thermischen Effekte durch das IEC am IKTS eine qualitative Thermospannungsanalyse durchgeführt. Als Simulationsergebnis wurde die thermomechanischen Belastungen der Katalysatorbausteine im Reaktor simuliert und daraus eine optimale geometrische Auslegung der Katalysator-Formteile abgeleitet.

Die im Labormaßstab gewonnen Erkenntnisse zur Materialentwicklung wurden darüber hinaus durch IKTS und Pall in den nächst größeren Maßstab für die Teststrecke übertragen. Im Zuge der Herstellung von Katalysatorbauteilen für diese Teststrecke wurden einerseits die zylindrischen Schaumkeramikträger (Ø 10cm, l 15cm) und andererseits die Suspensionen für die Mullit-Zwischenschicht sowie die Katalysatorschicht erfolgreich an den nächsten größeren Maßstab angepasst. Im Rahmen der Untersuchungen wurde darüber hinaus ein Konzept zur Modifizierung der Schaumkeramiken erarbeitet, mit dem es möglich ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionszone zu beeinflussen. In Anlehnung an die Ergebnisse aus der Laboranlage sowie der Teststrecke wurde am IEC eine Reaktormodellierung vorgenommen, mit deren Hilfe es möglich war Hinweise zur Einstellung von Parametern für den erfolgreichen Betrieb der Teststrecke sowie der Pilotanlage zu generieren. Mit Hilfe des Reaktormodells sowie durch das erfolgreiche material und verfahrenstechnische Upscaling wurden realistischen Rahmenbedingungen für den Bau und Betrieb der Pilotanlage geschaffen werden.

Mit der Errichtung und Inbetriebnahme einer Pilotanlage mit abgestimmter Verfahrens- und Anlagentechnik durch die Firmen LAMBDA und CDM konnte abschließend der Nachweis für die Einsatztauglichkeit der entwickelten Technologie im Regelbetrieb erbracht werden. Dazu wurden die Erfahrungen aus dem Testbetrieb auf der Deponie Castrop-Rauxel in den Pilot-Maßstab übertragen. In der Fackelanlage der Deponie wurden vom IKTS sowie von Pall verschiedene unbeschichtete und beschichtete 1,50 m hohe Katalysatoreinsätze mit einem Durchmesser von 0,5 m bereitgestellt und durch die Firma LAMBDA sowie CDM integriert. Die Zerlegung des zylindrischen

Katalysatoreinsatzes in 170 Einzelsegmente beruhte auf den Ergebnissen der thermomechanischen Simulationsrechnungen. Zusätzlich wurden Kernsegmente in den Zellweiten ppi20 und ppi45 hergestellt, so dass mit dem neuen Katalysatordesign eine Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit ermöglicht werden konnte.

II.2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wesentlichen Positionen des Vorhabens bestanden in Personalkosten, die in Übereinstimmung mit den vorgesehenen Planungen und mit den entsprechend qualifizierten Mitarbeitern angefallen sind. Weiter wesentliche Kosten entfielen für Material- und Anlagenkosten zur Erbauung der Laboranlage, Teststrecke und Pilotanlage sowie zur Herstellung der Katalysatoreinsätze. Die geplanten Kosten wurden in voller Höhe in Anspruch genommen.

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Institute der Fraunhofer-Gesellschaft verfügen nur über eine geringe institutionelle Förderung, welche nur für Grundlagenentwicklungen und nicht für ein Projekt dieser Größenordnung und mit der geplanten konkreten Anwendungsorientierung eingesetzt werden kann. Eine reine Industriefinanzierung war aufgrund des verbleibenden Risikos und der selbst nach erfolgreicher Projektdurchführung noch notwendigen industriellen F&E nicht möglich. Insofern ermöglichte die Förderung überhaupt erst die Projektarbeit.

Die Untersuchungen an der Teststrecke waren erforderlich, um die im Labormaßstab gewonnen Ergebnisse, insbesondere die Simulationsergebnisse des IEC zu verifizieren, das reaktionstechnische Verhalten als auch die Langzeitstabilität der Katalysatoren hinsichtlich Festigkeit und Aktivität zu testen, sowie Fragestellungen bezüglich der Optimierung der Anströmbedingungen, der Temperaturführung, der Wärmerückgewinnung und Lufteinmischung zu lösen. Die geleisteten Arbeiten erfolgten in einem angemessenen Rahmen.

Die personalintensive Herstellung, Skalierung und katalytische Aktivierung sowie die materialtechnische Charakterisierung der Schaumkeramiksegmente hätte vor dem Hintergrund des Marktrisikos ohne eine öffentliche Förderung nicht realisiert werden können. Die durchgeführten Entwicklungsaktivitäten von Seiten Pall wurden auf ein vermarktungsfähiges Produkt mit dem geforderten Anforderungsprofil des Endanwenders wie im Projektantrag definiert hin ausgerichtet.

Für die Durchführung der Versuche war die Erweiterung einer Standardanlage, die Auslegung und Planung aller zusätzlichen Komponenten und die Betreuung der Versuche auf dem Deponiestandort erforderlich. Nur so konnte geprüft werden, ob das gewählte Material, die Schaumkeramiksegmente und das entwickelte Verfahren auf einem realen Deponiestandort angewendet werden kann. Für die Bereitstellung einer Standardanlage, die Erstellung der Planung, die Entwicklung eines tragfähigen sicherheitstechnischen Konzeptes für den Katalysatorbetrieb, den Umbau der Anlage, die Installation der Anlage und der Peripherie auf dem Deponiestandort sowie die personalintensive Betreuung der Versuche war die gewährte Förderung notwendig. Die beantragten Mittel wurden für ausschließlich projektbezogene Tätigkeiten und Materialien vollständig verbraucht. Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses

Die Ergebnisse des Projektes zeigen das Potenzial der entwickelten Technologie zur Entsorgung methanhaltiger Abgase. Durch die Möglichkeit der Nachrüstung lassen sich Investitionskosten für neue Anlagen sparen und es ist eine hohe Akzeptanz der neuen Technik zu erwarten. Durch die Anwendung dieser Technologie könnten somit die in Punkt I.1 genannten positiven Effekte zur Vermeidung von CO_2-Äquivalenten erzielt werden.

Darüber hinaus sind für die Ergebnisse der einzelnen Teilprojekte eine Reihe weitere Anwendungs- und Verwertungsmöglichkeiten gegeben:

Fraunhofer-Institut Keramische Technologien und Systeme IKTS Dresden

Für die Projektergebnisse des IKTS bestehen direkte wirtschaftliche Nutzungsmöglichkeiten in der Branche der Keramikindustrie. Mittelbar davon beeinflusst sind Zulieferindustrie und keramtechnologischer Anlagenbau. Durch die Verwendung von Polymersubstraten als Grundstoff für die Katalysatorträger profitiert auch die Chemieindustrie, sowie mittelständige Konfektionierer. Für genauere Prognosen zur Markteinführung der entwickelten Technologie wird auf die Aussagen der Projektpartner Pall und LAMBDA verwiesen.

In wissenschaftlicher und technischer Hinsicht bieten die im Projekt erarbeiteten materialwissenschaftlichen Erkenntnisse Lösungsansätze für analoge Problemstellungen von Materialkombinationen in Hochtemperaturanwendungen. Das betrifft speziell das thermomechanische Verhalten der Einsätze, die Ausbildung und das Verhalten der aufzubringenden Zwischenschichten und die Wechselwirkungen mit dem Katalysator - vor allem im Hinblick auf Langzeiteffekte. Damit können sowohl für ähnliche Anwendungen andere Trägerauslegungen vorgenommen werden, als auch für andere Prozesse unterschiedliche Katalysatoren aufgebracht und eingesetzt werden. Ebenso können die im Projekt erarbeiteten keramtechnologischen Lösungen (Beschichtungstechnologien, Kalzinierungsvarianten etc.) für andere Substratmaterialien und Geometrien verwendet werden. Da das IKTS in vielen Kleinprojekten schaumkeramische Formteile für Forschungseinrichtungen entwickelt und zur Verfügung stellt, wird parallel und im Anschluss an das Vorhaben eine wissenschaftliche Nutzung bei weiteren Forschungsvorhaben ermöglicht. Hierbei erwartet das IKTS entsprechende Weiterentwicklungsprojekte für das Gebiet der geträgerten Katalysatoren, in die die wissenschaftliche F&E-Ergebnisse des Vorhabens eingehen. Das betrifft insbesondere weitere Anwendungen in der Schadstoffbeseitigung und Abgasnachbehandlung, der Solarthermie (Solarreceiver) und der Brennstoffauf- und Nachbereitung. Insofern ist das IKTS an einer Festigung und dem weiteren Ausbau der Kooperation mit den Partnern des Projekt-Konsortiums interessiert. Im Anschluss an das Projekt werden Lizenzeinnahmen aus vorhandenen und im Projekt generierbaren Schutzrechten erwartet.

Die teilnehmenden Hochschulen und Forschungseinrichtungen gewährleisten darüberhinaus einen Eintrag der Projektergebnisse in Forschung und Lehre und damit ebenfalls einen mittelfristigen Beitrag zur Breitenwirkung. Auch das IKTS kann durch seinen, über die Professur des Institutsleiters angebundenen Lehrstuhl für keramische Werkstoffe an der TU Dresden einen entsprechenden Beitrag leisten. Durch Einbeziehung von Diplomanden/Doktoranden und studentischen Hilfskräften in die Arbeiten des Projektes wird die Entwicklung einem breiteren Kreis, insbesondere von Nachwuchswissenschaftlern, zugänglich gemacht. Teile der Ergebnisse fließen in eine Promotionsarbeit ein, die voraussichtlich Ende 2010 abgeschlossen wird.

IEC

Als Hochschuleinrichtung ist das IEC zur Qualifizierung des wissenschaftlichen Nachwuchses verpflichtet. Die erfolgreiche Bearbeitung des beantragten Projektes wird zur Promotion des wissenschaftlichen Bearbeiters - voraussichtlich im Jahr 2011 - führen. Gleichzeitig sind aus der Bearbeitung 2 Diplomarbeiten hervorgegangen.

Zwischenergebnisse wurden auf dem WAR-Seminar in Darmstadt (2008) sowie auf dem Dechema-Jahrestreffen Reaktionstechnik in Würzburg (2010) präsentiert und in die entsprechenden Tagungsbände aufgenommen. Die Publizierung in einer einschlägigen Fachzeitschrift ist in Planung. Die Verbreitung der Ergebnisse ist somit sichergestellt.

DBFZ

Als Forschungsinstitut wird das Deutsche Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH die Ergebnisse vor allem in innovativen Anlagenkonzepten, Bewertung verfahrenstechnischer Einzel- und Gesamtkonzepten auf den Gebieten Biogas, Deponiegas sowie Biomasseverbrennung- und Vergasung für Kunden verwerten. In der Weiterverfolgung der Erkenntnisse werden Strategien zur Emissionsminderung von Verbrennungsaggregaten entwickelt. Dies stellt einen wesentlichen Punkt zum Klimaschutz auf Grund der großen Verbreitung z.B. in der Biogasbranche dar. Durch das Projekt wurde die Basis für weitere Forschungsarbeiten auf dem Sektor der Emissionsminderung geschaffen.

Pall

Nach einer ersten Marktbewertung durch die Fa. LAMBDA am 26.11.09 wurde ein potenzieller Abnahmebedarf von 10 Einsätzen pro Jahr für die Behandlung von Schwachgas mit Gehalten < 13 Vol% Methan angegeben. Dabei soll das entwickelte Produkt in Form der SiC-Schaumkeramikeinsätze als zylindrischer Aufsatz zunächst als Ergänzung zu dem bestehenden CHC-Konverter der Fa. LAMBDA mit relativ niedrigen Zusatzkosten für den Betreiber vermarktet werden. In Anbetracht der von den Genehmigungsbehörden derzeit zunehmend verfolgten Favorisierung von Biofiltern zur Schwachgasentsorgung muss allerdings inzwischen (Stand Juli 2010) von einer eher noch niedrigeren Stückzahl ausgegangen werden.

Hinsichtlich einer alternativen Verwertung der Ergebnisse wird auf die besonderen thermomechanischen Eigenschaften der Schaumkeramikstruktur und deren niedrigen Druckverluste hingewiesen, die es ermöglichen, diesen als Träger für die Herstellung von Monolith-Katalysatoren für die Gasreinigung, Gaskonditionierung und exotherm verlaufende Gasphasenreaktionen einzusetzen.

LAMBDA

Durch die Erreichung der Projektziele wurde das Produktportfolio der LAMBDA in einem wichtigen Segment erweitert. Dadurch sind wir in der Lage, unseren Kunden angepasste Lösungen zur Bearbeitung ihrer Aufgaben anzubieten. Somit werden sowohl im Bereich Anlagenbau als auch im Bereich Service und Wartung Arbeitsplätze in Deutschland gesichert.

CDM

Durch die Entwicklung und den verlängerten Pilotbetrieb (anschließender technischer Einsatz) des Schwachgaskatalysators sind vorhandene Arbeitsplätze bei der CDM Consult GmbH gesichert worden.

Des Weiteren ergab sich für die CDM Consult GmbH die Erschließung im Umgang mit schwachmethanhaltigen Gasen im Bereich der Deponietechnik zwischen < 15 Vol.-%, so dass die CDM Consult GmbH für Deponiekunden auch in diesem Bereich tätig sein kann. Im Rahmen dieser Untersuchungen haben sich weitere Folgeprojekte (allen voran die thermische Abgasnutzung) entwickelt, die in den kommenden Jahren weiter ausgebaut werden soll.

II.5 Fortschritte bei anderen Stellen während der Laufzeit des Vorhabens

Im Bereich der Schlupfgasbehandlung von Biogasaufbereitungsanlagen, wurden sogenannte FLOX-Brenner eingesetzt. Bei diesen Brennern wird die Schwachgasverbrennung durch eine optimierte Brennraum- bzw. Düsengeometrie und eine interne Wärmerückführung durch die sehr starke interne Rezirkulation der heißen Abgase bei der Verbrennung realisiert. Die Regelung dieses Behandlungssystems erfolgt über die Anpassung der Brennerdüsen, die Anzahl und die Länge der Rekuperatoren sowie über die Einstellungen der Primär- und Sekundärluftklappen. Zum Anfahren der Anlage (Aufheizung des Rekuperators) ist ein hochkalorisches Gas erforderlich. Die Anwendung liegt hauptsächlich in der Behandlung bzw. der Nutzung industrieller Schwachgase zur Wärmeerzeugung. Anwendungen im Deponiegasbereich sind nur sehr vereinzelt vorhanden.

Im Jahr 2007 wurde das LAMBDA-CHC als neues Verfahren zur Behandlung von Deponieschwachgasen vorgestellt. Mit der Markteinführung der neuen Technik wurden auch die genehmigungsrechtlichen Rahmenbedingungen erarbeitet, damit die neue Technik auf den Deponiestandorten Einzug halten konnte. Mit dem LAMBDA-CHC sind Deponiegase mit einem Methangehalt bis zu 12 Vol.-% mit Hilfe eines Vormischbrenners autotherm behandelbar. In Deutschland sind mittlerweile über 20 Anlagen mit einer Leistung von 10-1.000 kWth in Betrieb.

II.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Die Ergebnisse der Projekte im Rahmen der klimazwei-Fördermaßnahme, so auch das Projekt MethaKat, wurden im Rahmen eines Begleitvorhabens unter der Regie des Instituts der deutschen Wirtschaft Köln durch verschieden Medien veröffentlicht. Einerseits wurden die Inhalte und Ansprechpartner der verschiedenen Projekte auf der homepage http://www.klimazwei.de/ vorgestellt. Andererseit erfolgte die Veröffentlichung der erreichten Zwischen- und Endergebnissen regelmäßig im Klimazwei-Newsletter sowie in Informations- und Ergebnisbroschüren. Herausgeber dieser Broschüren war jeweils das Institut der deutschen Wirtschaft Köln.

Das Projekt MethaKat „Kathalytisch-thermische Entsorgung methanhaltiger Schwachgase“ wurde hierbei durch D. Böttge und J. Adler in folgenden Ausgaben veröffentlicht:

- klimazwei-Informationsbroschüre (zweite Auflage) 2007, deutsche und englische Fassung
- klimazwei-Ergebnisbroschüre, Mai 2009, deutsche und englische Fassung
- katalytisch-thermische Entsorgung methanhaltiger Schwachgase (MethaKat), klimazwei Newsletter Ausgabe: 1/2008
- Entsorgung methanhaltiger Deponiegase, klimazwei Newsletter Ausgabe: 2/2009

Darüberhinaus wurde vom IW Köln im Ergebnis des Förderprogramms klimazwei ein Buch herausgegeben, welches die Ergebnisse der Einzelprojekte aus Sicht der Anwender darstellt. In diesem Buch ist das Projekt MethaKat durch den Artikel:

Forsting, J., Haubrichs, R. (2009): „MethaKat: Aufbau und Betrieb einer Pilotanlage für die katalytisch-thermische Entsorgung methanhaltiger Schwachgase". Klimaschutz und Anpassung an die Klimafolgen, Bardt, H., Ed., Köln

Weiterhin erfolgte die Vorstellung des Projekts im Rahmen von Vorträgen und Posterpräsentationen auf der Klimazwei-Auftakt- sowie Abschlusskonferenz am 28. Februar/01. März 2007 bzw. 19./20. Mai 2009.

Neben den Veröffentlichungen, im Rahmen des Begleitprozesses wurden die Ergebnisse des Projekts MethaKat durch das IKTS und das IEC (D. Böttge und J. Adler) noch in folgenden Broschüren und Veranstaltungen präsentiert:

- D. Böttge, J. Adler: Funktionalisierung von Schaumkeramik mit Adsorbentien und Katalysatoren. Fraunhofer IKTS Jahresbericht 2007 (deutsche und englische Fassung)

- 84. Darmstädter Seminar - Abfalltechnik und Umwelt und Raumplanung, Darmstadt, 2008:

D. Böttge, M. Endisch, J. Adler, T. Kuchling: Gestützte thermische Entsorgung von methanhaltigen Schwachgasen mit langzeitstabilen geträgerten Katalysatoren – MethaKat. Vortrag und Tagungsbericht

M. Endisch, T. Kuchling, TU Bergakademie Freiberg: Modellierung eines Reaktors zur katalytisch gestützten Oxidation von Gasen mit geringem Methangehalt (Deponiegas); Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010, Würzburg

Weitere Veröffentlichungen erfolgen demnächst im Rahmen der CellMat-Konferenz (27.-29. Oktober 2010) in Dresden durch einen Vortrag. Darüberhinaus wird der Beitrag „Functionalization of ceramic foams for high-temperature catalytic applications illustrated by the development of a lean gas reactor" im Tagungsband erscheinen.

Teile der Ergebnisse fließen in eine Promotionsarbeit ein, die voraussichtlich Ende 2010 abgeschlossen wird. Eine weite Veröffentlichung der Ergebnisse in einer renommierten Fachzeitschrift ist geplant.

Darüberhinaus erfolgte noch eine Veröffentlichung der Firma LAMBDA:

Görtz, I., Haubrichs, R., Schätzel, C. (2010): „Alternativen in der Schwachgasbehandung – Ergebnisse der Fallbeispiele Deponie Castrop-Rauxel und Satte Klamm". Tagungsbuch zur internationalen Bio- und Deponiegas Fachtagung 2010, DAS-IB, Ed., Kiel

[1] Adler, J., Standke, G.: Offenzellige Schaumkeramik, Keram. Z. 55 (2003) 9, 694-703 und 10, 786-792

[2] Weber, B., Erfahrungen mit der Gasbehandlung in Biofiltern. Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft, Band 6 (Hrsg. G. Rettenberger, R. Stegmann), S. 265-273, Bonn, Economica Verlag 994

[3] Glüsing, J., Neues Verfahren zur Entsorgung von Ablauft und Schwachgasen, Umwelttechnik (1999) 3

[4] Stachowitz, W.H.: Schwachgasentsorgung, Symposium „Deponietechnik zwischen TASi und EU-Richtlinie", Augsburg, 18./19.9. 2001

[5] Holz, F., Kügler, L.: Flammenlose, nicht katalytische Oxidation von Schwachgasen. Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft, Band 11 (Hrsg. G. Rettenberger, R. Stegmann), S. 171-174, Bonn, Economica Verlag 1997

[6] Katalytische Oxidation in der Gasphase – Verfahrensprinzip und Einsatzbereiche der katalytischen Oxidation zur Abreinigung kontaminierter Luft. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Band 22/95, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

[7] Zimmermann, R: Katalysatoren an Biogasmotoren – Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogasverbrennungsmotoren. Schlussbericht zu einem Projekt im Auftrag des Bayrischen Landesamts für Umweltschutz. Bayrisches Institut für angewandte Umweltforschung 2003

[8] Yakerson, V.I., Golosman, E.Z.: Mechanism of the formation of calcium aluminate catalyst, Theoretical and Experimental Chemistry, Vol 11 (2) 1976, 147-151

[9] Nowak, S., Klare, H.: Verfahren zur Herstellung eines schadstoffreien niedermolekularen Gasgemisches, DE-OS 4306852, 26.2.93

[10] Nowak, S. et al.: Verfahren zur katalytischen Behandlung von Rauchgasen, DE-OS 19506864, 16.2.95

[11] Lemonidou, A.A. et al., Goula, M.A., Vasalos, I.A., CO2 Reforming of CH4 over 5% Nickel Calcium Aluminate Catalysts – Effect of Preparation Method, Catal. Today, 46, 1998, 177 ff

[12] Lemonidou, A.A. et al., Partial oxidation of methane to synthesis gas over unpromoted and (0,1-0,5 wt%) Ni-promoted calciumaluminate catalysts, Catalysis Letters, Vol 43 (3-4) 1997, 235-240

[13] McCarty, J.G.: Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts, Catalysis Today 47 (1999) 5-17

[14] Arai, H., Machida, M., Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high temperature catalytic combustion, Applied Catalysis A: General 138 (1996) 161-176

[15] Sidwell, R.W. et al.: Experimental investigation of the activity and thermal stability of hexaaluminate catalysts for lean methane-air combustion, Applied Catalysis A. General 255 (2003) 279-288

[16] Pocoroba, E., Johansson, E.M., Järas, S.G., Ageing of palladium, platinum and manganese-based combustion catalysts for biogas applications, Catalysis Today 59 (2000) 179-189

[17] Gartner, B, Riemer, F., Gutmann, M., Verfahren zur katalytisch gestützten thermischen Entsorgung von schwach methanhaltigen Deponiegasen, DE-OS 100 36 496

[18] Kanitz, J., Forsting, J., Kahl, T., Chudzinski, S: Neuartiges Verfahren zur katalytischen Entsorgung von Deponieschwachgas aus einer Deponieaerobisierungsanlage, 2005 zur Veröffentlichung eingereicht (Entsorga)

[19] Adler, J. et al.: Open-cell expanded ceramic with a high level of strength and process for the production thereof, PCT-WO 97/45381

[20] Adler, J, Standke, G.: Open-Celled Silicon Carbide Foam and Method for Production thereof, PCT-WO 02/20426

[21] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, and T. Seiyama: CATALYTIC COMBUSTION OF METHANE OVER VARIOUS PEROVSKITE-TYPE OXIDES. Applied Catalysis, 26 (1986) 265-276

[22] S. Decker, F. Durst, D. Trimis, S. Nemoda, V. Stamatov, M. Steven, M. Becker, T. Fend, B. Hoffschmidt, O. Reutter: Thermisch beaufschlagte Porenkörper und deren Durchströmungs un Wärmeübertragungseigenschaften. Abschlussbericht DFG Projekt DU 101/55-1 (2002)

[23] Nacken M. , Heidenreich S.: Development of a Catalytic Filter Element for Hot Gas Cleaning in Biomass and Waste Gasification", Filtech Europa, Proceedings Volume II, p. 210 – 217.

[24] Heidenreich S., Nacken M. : Kombinierte Partikelabscheidung und Entfernung von Teeren mittels katalytischer Filterelemente", Chem. Ing. Techn. 76 (2004) 1508.

[25] Hackel M., Schaub G., Nacken M., Heidenreich S.: Reaktionskinetische Messungen an katalytisch aktivierten Filterkerzensegmenten", Chem. Ing. Techn. 76 (2004) 1823.

[26] Nacken M., Heidenreich S., Hackel M. , Schaub G. : Catalytic Activation of Ceramic Filter Elements for Combined Particle Separation, NOx Removal and VOC Total Oxidation", Appl. Catal. B: Environm. 70 (2007) 370