

MATERIALIEN

Umwelt & Entwicklung Bayern

Katalysatoren an Biogasmotoren

Schlussbericht

Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaft- lichen Biogas-Verbrennungsmotoren

Auftraggeber: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz

Erstellt durch: Bayerisches Institut für Angewandte
Umweltforschung und –technik - BIfA GmbH
Am Mittleren Moos 46 ■ 86167 Augsburg
Tel. 0821 7000-0 ■ Fax 0821 7000-100

Abteilung Umweltchemie und Prozessanalytik
Prof. Dr. R. Zimmermann

Bearbeiter: Dr. M. Sklorz (Durchwahl –233)
Dr. J. Schnelle-Kreis (Durchwahl –228)
A. Gottlieb
N. Kühner
B. Schmid

6. Oktober 2003

INHALT

1	Einleitung	3
1.1	Hintergrund	3
1.2	Projektziele	5
2	Stand des Wissens	7
3	Material und Methoden	9
3.1	Auswahl und Beschreibung der Biogasanlagen	9
3.2	Untersuchungen an einem inaktivierten Katalysator	12
3.3	Probenahme und Analytik der Biogaszusammensetzung	13
3.3.1	Online-Messung von Schwefelwasserstoff, Methan und Sauerstoff	14
3.3.2	Nasschemische Analyse des Ammoniakgehaltes im Biogas	14
3.3.3	Offline-Messung von organischen Spurenkomponenten	15
3.4	Abgasmessungen	16
4	Ergebnisse	19
4.1	Untersuchungen am inaktivierten Katalysator	19
4.2	Biogaszusammensetzung	23
4.2.1	Methan, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff im Biogas	23
4.2.2	Spurenkomponenten im Biogas	29
4.3	Katalysatoraktivität bei 2-monatigem Dauerbetrieb	33
4.3.1	Mittlere Abgaszusammensetzung vor und nach dem Katalysator	34
4.3.2	Einflussfaktoren auf die Katalysatoraktivität	40
5	Zusammenfassung und Ausblick	47
5.1	Ergebnisse der Biogasuntersuchungen	47
5.2	Ergebnisse der Abgas- und Katalysatoruntersuchungen	48
5.3	Einsetzbarkeit von Oxidationskatalysatoren, offene Fragen und Ausblick	49
6	Danksagung	51
7	Literatur	52
8	Anhang A	54
8.1	Abbildungsverzeichnis	54
8.2	Tabellenverzeichnis	55
8.3	Abkürzungsverzeichnis	56
9	Anhang B: Literaturstudie	57

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Biogas entsteht bei der Vergärung von Biomasse - dem Abbau organischen Materials durch Mikroorganismen in Abwesenheit von Sauerstoff, d.h. unter anaeroben Bedingungen. Mehrere Bakteriengruppen, welche sehr eng zusammenarbeiten, sind an den Abbauprozessen beteiligt. Das dabei entstehende Biogas besteht zu ca. 2/3 aus brennbarem Methan (48 bis 65%, [HUBER & MAIR 1997]) und zu rund 1/3 aus Kohlendioxid, sowie Spurengasen. Es ist damit hervorragend geeignet für den Betrieb einer Kraft-Wärme-Kopplungsanlage (KWK).

Aufgrund seines vergleichsweise hohen Gehalts an Spurenkomponenten, zu dem vor allem der Schwefelwasserstoff (H_2S) zählt, ist die Nutzung des Biogases in KWK-Anlagen insbesondere bei einer nachgeschalteten katalytischen Abgasreinigung jedoch nicht unproblematisch [ZELL 2002, KÖHLER & ZIEGLER 1999].

Ein hoher Schwefelwasserstoffgehalt im Brenngas wirkt sich an drei unterschiedlichen Stellen negativ auf Verbrennungsmotoranlagen aus:

- Ein erhöhter Schwefelwasserstoffgehalt führt zu einer Versäuerung des Motoröls. Dadurch verliert es seine schmierenden Eigenschaften, es besteht die Gefahr von Motorschäden. Die Hersteller von Blockheizkraftwerken empfehlen, nur Biogas mit H_2S -Konzentrationen unter 150 ppm zu verbrennen [OECHSNER ET AL. 1999], höhere H_2S -Konzentrationen erfordern Motoröl mit einer höheren TBN (total base number), bzw. es müssen die Ölwechselintervalle entsprechend gekürzt werden. In der Praxis sind Ölwechselintervalle von nur 400 Betriebsstunden keine Seltenheit.
- Oxidationskatalysatoren für die katalytische Reinigung der Abgase von Biogasverbrennungsmotoren sollen nur geringe H_2S -Konzentrationen in Biogas tolerieren. Immer wieder wird von BHKW-Herstellern und -Betreibern empfohlen, auf eine katalytische Abgasreinigung bei der Biogasnutzung „...zu verzichten, da bereits durch geringe Restbestandteile von Schwefelwasserstoff im Brenngas Vergiftungsgefahr für den Katalysator besteht“ [GLIZIE GMBH, 2003]
- H_2S aus dem Biogas wird bei der Verbrennung im Motor in Schwefeloxide überführt. Wird der Taupunkt (z.B. am Abgaswärmetauscher) unterschritten muss mit Korrosion an der Abgasanlage durch Schwefelsäure/Schweflige Säure gerechnet werden.

Abgesehen von H₂S können im Biogas noch andere organische Verbindungen auftreten und nach Verbrennung im Motor einen nachgeschalteten Abgaskatalysator möglicherweise schädigen. Neben organischen Schwefelverbindungen (Thioether, Sulfide, Disulfide etc.) wurden andere Hydride (z.B. Phosphin) in Biogas aus landwirtschaftlichen Vergärungsanlagen gefunden [GLINDEMANN & BERGMANN, 1995; GLINDEMANN, 1996A,B]. Auch Siloxane, die bei der Verbrennung von Deponie- und Klärgas zu Siliziumdioxid-Ablagerungen in Motor und Katalysator führen [WAERD, 1996; SCHWEIGKOFER & NIESSNER, 2000], sind zumindest bei der Co-Vergärung von Fettabscheiderrückständen auch im Biogas aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen denkbar.

Um die zur Genehmigung nötigen Abgasgrenzwerte einhalten zu können, kann der Einsatz eines Katalysators erforderlich sein, wenn primärmotorische Maßnahmen zur Senkung der Abgasschadstoffgehalte (z.B. Magerkonzept, Schichtladung, Abgasrückführung) nicht ausreichend sind.

Wie aus der Umfrage der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik hervorgeht, werden in Bayern aber nur an ca. 9% der landwirtschaftlichen Biogasanlagen Oxidationskatalysatoren eingesetzt [GRONAUER ET AL. 2002, EFFENBERGER, 2002]. Über Zustand und Funktionsfähigkeit dieser Katalysatoren ist nichts bekannt. Die o.g. Autoren merken jedoch in ihrem Bericht an, *„... dass in der Praxis Oxidationskatalysatoren i.d.R. bereits nach relativ kurzer Zeit inaktiv wurden bzw. sich mit Ruß- und Staubablagerungen zugesetzt hatten. ... so dass die Katalysatoren ausgebaut wurden, um den Motor* nicht zu schädigen“*.

Aus den Literaturdaten wird deutlich, dass die im Bereich „landwirtschaftliche Nutzung von Biogas“ eingesetzten Zündstrahlmotoren ohne Abgaskatalysator oftmals nicht in der Lage sind, die für emissionsrechtlich genehmigungsbedürftige Anlagen derzeit geltenden Abgasgrenzwerte der TA Luft 2002 und insbesondere der alten TA Luft 1986 für CO und NO_x einzuhalten (z.B.: DEKRA, 1996; TÜV 1996; SCHATTLNER & WINDERL, 2001, GRONAUER ET AL., 2002). Messungen über das Dauerverhalten von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogas-Verbrennungsmotoren liegen bislang nicht vor [ZELL, 2000].

* durch den dadurch verursachten erhöhten Abgasgedruck

1.2 Projektziele

Das Projekt hatte zum Ziel, Grundlagen zu erarbeiten, die den Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogas-Verbrennungsmotoren ermöglichen und damit die sichere Einhaltung von Emissionsgrenzwerten gewährleisten.

Dazu sollten die für eine mögliche Schädigung bzw. Inaktivierung von Oxidationskatalysatoren verantwortlichen Substanzen in Biogasen aus Verbrennungsmotoren identifiziert und soweit möglich quantifiziert werden. Durch Untersuchungen an geschädigten Katalysatoren sollten aus den Elementverteilungen auf der Katalysatoroberfläche auf Schadkomponenten im Biogas rückgeschlossen und, soweit möglich, Schädigungsmechanismen aufgedeckt werden.

Die Realisierung des Vorhabens erfolgte in zwei Abschnitten:

- I. Stichprobenartige Untersuchungen zur Zusammensetzung von Biogasen aus landwirtschaftlichen Vergärungsanlagen mit Schwerpunkt auf potentiell Katalysator schädigenden Substanzen
 - Welche bei der Biogasverbrennung entstehenden Produkte sind an der Oberfläche von inaktivierten Katalysatoren mittels Elementanalysen messbar bzw. haben zu seiner Inaktivierung geführt?
 - Welche potentiell Katalysator schädigenden Verbindungen kommen im Biogas landwirtschaftlicher Anlagen vor?
 - Wie variieren Zusammensetzung und Konzentration potentiell schädigender Verbindungen mit dem Substrat/Co-Substrat?
- II. Messungen zum Dauerverhalten von Oxidationskatalysatoren an zwei Anlagen
 - Welcher zeitliche Zusammenhang besteht zwischen der Konzentration der Spurenkomponenten im Biogas und der Katalysatoraktivität – sind Konzentrationsspitzen (insbesondere vom H₂S) entscheidend oder führen gleichbleibende, geringe Konzentrationen kumulativ zu einer Inaktivierung?
 - Welche Prozesse und Spurenkomponenten im Biogas führen neben Schwefelwasserstoff zur Zerstörung des Katalysators?

2 Stand des Wissens

Ein Überblick über heterogene Katalyse und Oxidationskatalysatoren für den Einsatz an Biogas-Verbrennungsmotoren befindet sich im Anhang B. Diese Literaturstudie wurde im Rahmen dieses Projektes vom Anwenderzentrum Material- und Umweltforschung (AMU) der Universität Augsburg erstellt.

Hauptaufgabe von **Oxidationskatalysatoren** im Abgasstrom von Zündstahlmotoren ist es, Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid umzusetzen. Diese katalytische Oxidation findet an Edelmetall(-oxid)en (Platin und/oder Palladium) statt, die auf einer dünnen Schicht aus Aluminiumoxid aufgebracht sind. Dieser sogenannte „wash-coat“ befindet sich auf den eigentlichen keramischen oder metallischen Wabenkörper des Katalysators. Er weist eine hohe spezifische Oberfläche auf und beeinflusst durch gezielte Einbringung von Metalloxiden (z.B. Ceroxid) die katalytische Aktivität und Selektivität des Katalysators.

Neben Kohlenmonoxid werden auch weitere Abgaskomponenten katalytisch oxidiert. Messungen an einem mit Rapsöl betriebenen Diesel-BHKW, der mit einem platinbeschichteten Oxidationskatalysator ausgestattet war, zeigten nicht nur für Kohlenmonoxid, sondern auch für Gesamtkohlenstoff, BTEX-Aromaten (Summe aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol), aliphatischen Aldehyden (Summe aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Acrolein) und der PAK-Summe nach EPA610) Oxidationseffizienzen von 90 bis 98%. [Löser et al. 1998]. Neben der gewünschten Oxidation o.g. Verbindungen wurde aber auch das klimarelevante Lachgas mit Konzentrationen von 12-15 mg/m³ an der Katalysatoroberfläche gebildet. Ein weiterer Nachteil, der mit dem Einsatz eines Oxidationskatalysators verbunden ist, ist die Oxidation von Schwefeldioxid in Schwefeltrioxid [Mowery et al. 1999], das als Anhydrid der Schwefelsäure zu erhöhten Korrosionsproblemen an der Abgasanlage führen kann (mündliche Mitteilung, Fa. Schnell Anlagenbau).

Eine Inaktivierung von Katalysatoren kann auf folgenden Wegen erfolgen:

1. Blockade aktiver Zentren durch Anlagerung von Verbrennungsrückständen (Ruß, schwerflüchtige org. Verbindungen und mineralische Komponenten), insbesondere wenn diese aufgrund zu niedriger Betriebstemperaturen (< 300°C) nicht ausreichend regeneriert werden.
2. Verlust der aktiven Oberfläche durch Sinterung und Verdampfung bei zu hohen Betriebstemperaturen (> 500°C)
3. Vergiftung des Katalysators durch z.B. Schwefel, Phosphor, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer

Um die Aktivität eines Oxidationskatalysators dauerhaft zu gewährleisten, sind somit vor allem die Abgastemperatur am Katalysator und potentiell katalysatorschädigende Verbindungen im Brennstoff zu beachten. Hierzu zählen vor allem Schwefelwasserstoff, organische Schwefelverbindungen und u.U. organische Phosphor- und Siliziumverbindungen.

Detaillierte Untersuchungen zu **Spurenkomponenten im Biogas** aus landwirtschaftlichen Anlagen liegen nicht vor. Die von OECHSNER ET AL (1999) bestimmten H₂S-Konzentrationen im Biogas von Anlagen ohne biologische Entschwefelungseinrichtung lagen zwischen 1000 bis über 3000 ppm. Auch an Anlagen, die mit biologischer Entschwefelung ausgestattet waren, wurden bei mehr als der Hälfte der Messungen H₂S-Konzentrationen über 500 ppm gemessen. HUBER & MAIR (1997) untersuchten 10 landwirtschaftliche Biogasanlagen (8 davon mit biologischer Entschwefelung) und bestimmten Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas von <10 bis ca. 200 ppm. Als organische Schwefelkomponente wurde nur Methanthiol im Biogas von einer der 10 beprobten Anlagen gemessen. An den anderen 9 Anlagen waren weder Methanthiol noch Ethanthiol bei einer Nachweisgrenze von 0,1 mg/m³ (entspricht etwa 0,1 ppm) nachweisbar. In einer aktuellen Arbeit veröffentlichten AHRENS & WEILAND (2003) qualitative Daten zur Zusammensetzung des Biogases der Biogasanlage der Versuchsstation der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig (FAL). Die von Ihnen gemessenen Massenspektren können als Ethanthiol/Dimethylsulfid und Propanthiol/Schwefelkohlenstoff interpretiert werden – Genauere Aussagen über die Identität und Rückschlüsse über die Konzentration können aus den Massenspektren nicht abgeleitet werden.

Weitere potentiell katalysatorschädigende Elemente wie Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Zinn, Blei, Wismut und Cadmium wurden von GLINDEMANN ET AL (1996B) im Verbrennungsrückstand von Deponiegas bestimmt. Bei der Verbrennung von Biogas aus Schweinegülle waren lediglich Spuren von Phosphor im Rückstand nachweisbar.

Eine weitere möglicherweise relevante Stoffgruppe, die siliziumorganischen Verbindungen (Siloxane), wurden in Klär- und Deponiegas nachgewiesen [SCHWEIGKOFER & NIESSNER, 2000]. Im Verbrennungsmotor werden sie zum Siliziumdioxid oxidiert und an Zylinderwänden, Ventilen und Abgaskatalysator deponiert [WAERD, 1996, FRIEDRICH ET AL., 2000]. Untersuchungen zum Vorkommen siliziumorganischer Verbindungen aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen sind nicht bekannt. Anders als bei der Vergärung von Faulschlamm, bei der ein z.T. erheblicher Anteil der Siloxane aus z.B. Kosmetikartikeln in das Faulgas übergeht, sollte die Siloxankonzentration im Biogas landwirtschaftlicher Anlagen keine große Bedeutung haben - lediglich bei der Co-Vergärung von Fettabscheiderresten ist ein Eintrag von Siloxanen mit dem Substrat prinzipiell denkbar.

3 Material und Methoden

3.1 Auswahl und Beschreibung der Biogasanlagen

Mit Hilfe der Landesanstalt für Landtechnik in Weihenstephan (TU München) wurden zehn Biogasanlagen für die Untersuchungen zur Zusammensetzung von Biogas ausgewählt (Tabelle 1). Jede der Anlagen wurde insgesamt mindestens drei mal beprobt. Die Beschreibung der Probenahme und Analysenmethoden ist in Kapitel 3.3 beschrieben.

Tabelle 1: Beprobte Biogasanlagen

Nr.	Gesamt-Leistung in kW _{el} (Motorenzahl)	Fermentervolumen in m ³	Gülle H= Geflügel S= Schwein R= Rind	Co-Fermentate
A1	160 (2)	800	R (zeitweise)	Speiseabfall
A2	45 (1)	560	S	Maiskornsilage, Getreide, Gras, Bierhefe, Mais, Molke, Teig, Kartoffel, Brot
A3	300 (2)	1100	R H	Silomais, Festmist,
A4	40 (1)	310	R	Gras- & Maissilage, Fett, Festmist, Raps, Gras,
A5	40 (1)	600	R S	Gras, Maissilage, Kartoffel
A6	260 (2)	600	R S	Gras, Gemüse, Festmist, Gras- & Maissilage, Abfälle aus Mälzerei, Molkerei, Apfelmaische
A7	37 (1)	200	S	Speiseabfälle, Schweinemastfutter
A8	45 (1)	450	R (Festmist)	Grassilage, Fett, Knochenmehl
A9	660 (3)	3000	R	Maissilage, Teig, Fett, Festmist, Gemüse, Alkohol
A10	48 (2)	300	S	Speiseabfälle, Gras, Brot, pflanzliche Fette

Kriterien für eine möglichst repräsentative Auswahl der Anlagen in Bayern waren:

- die Vergärung verschiedener Substrate und Co-Substrate,
- die Nutzung des Biogases in einem Zündstrahl-BHKW, am besten mit Katalysator,
- Möglichkeiten Biogas- und Abgas zu beproben, und
- die Kooperationsbereitschaft des Betreibers.

Die Anlagengrößen decken mit einem Fermentervolumen von 200 bis 3000 m³ bzw. einer installierten nominellen Motorleistung von 37 bis 660 kW_{el} einen weiten Bereich ab. Der Schwerpunkt der ausgewählten Anlagen liegt entsprechend den Daten einer Umfrageaktion der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik der TU-München [Gronauer et al. 2002] bei kleineren, für landwirtschaftliche Biogasanlagen typischen, Größen. Diese „kleineren Anlagen“ haben in der Regel nur einen Motor, der im Pendelbetrieb gefahren wird (A2, A4, A5, A7, A8 und A10). D.h. in Abhängigkeit der Gasproduktion wurde das BHKW täglich gestartet und, sobald das in der Stillstandsphase produzierte und im Gassack zwischengespeicherte Biogas verbraucht war, wieder gestoppt.

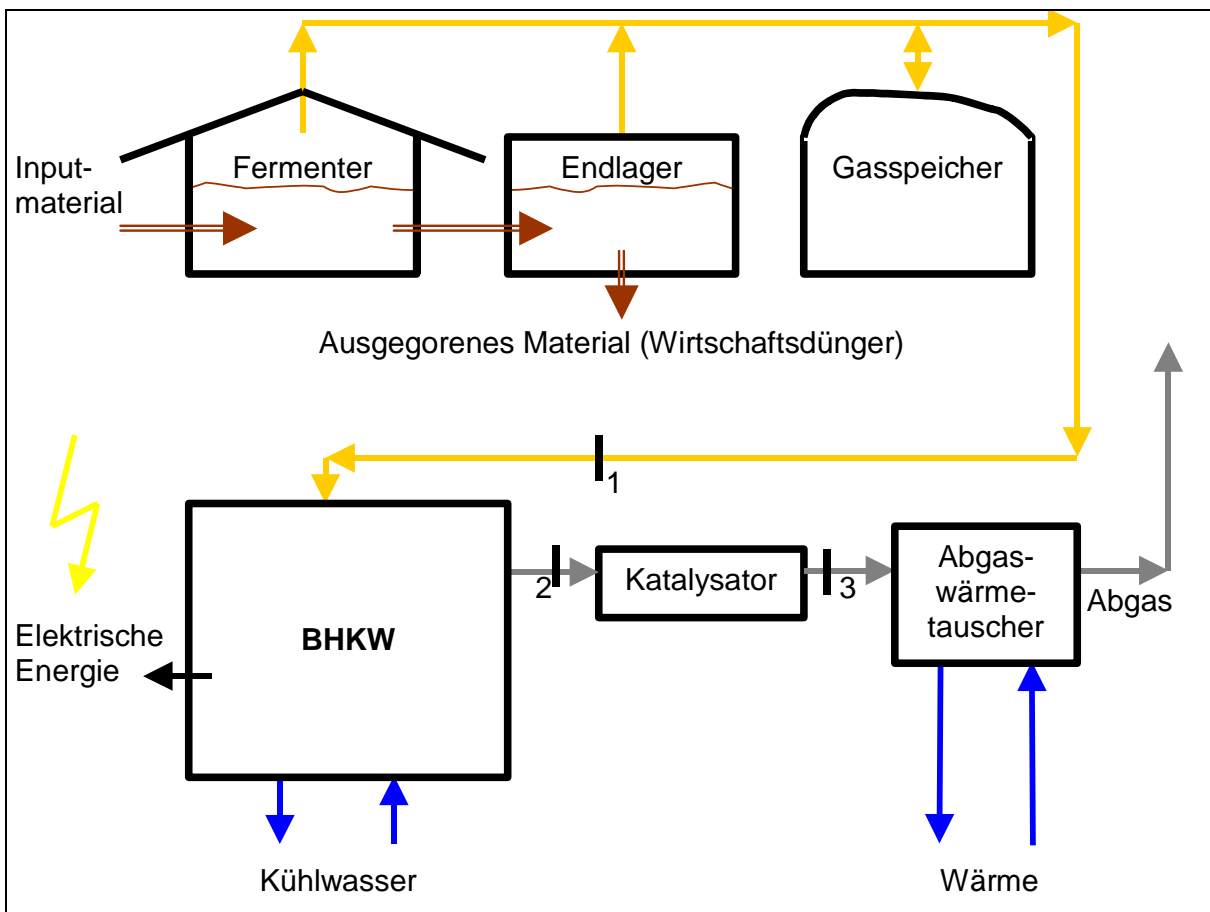


Abbildung 1: Schema einer Biogasanlage

Die Biogasprobenahmen erfolgten an Position 1 zwischen Gasspeicher und BHKW (Ausnahme Anlage A1, siehe Kapitel 3.3), die Abgasprobenahmen an Anlage A1 und A2 an den Positionen 2 und 3 vor und nach dem Katalysator, an den anderen beprobten Anlagen war kein Katalysator eingebaut.

Bis auf Anlage A1, die im wesentlichen Speiseabfälle und nur sporadisch Rindergülle zur Biogasproduktion verwertete, sind Gülle und Mist der Rinder- Schweine- und

Hühnerhaltung die Hauptsubstrate an den landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Um einen wirtschaftlichen Betrieb zu gewährleisten, wurden bei allen Anlagen Co-Substrate mit vergoren. Art und Menge dieser Co-Substrate variierten von Anlage zu Anlage und waren stark von der momentanen Verfügbarkeit (Überschüsse der Getreideernte, Reste aus den Silos und unterschiedliche Lieferanten der Co-Substrate) abhängig.

Alle Anlagen besaßen ein mechanisches Rührwerk, zur Homogenisierung und Durchmischung des Substrates im Fermenter. Die Laufzeiten der Rührwerke reichten von ständigem Einsatz bis zu viermal täglich, wobei Rührwerkslaufzeit und –häufigkeit mit der Größe des Fermenters zunahm.

Wie für landwirtschaftliche Anlagen typisch, wurde zur Entschwefelung des Biogases bei 8 der 10 Anlagen Luft in den Fermenter gepumpt, mit dessen Hilfe entsprechende Mikroorganismen (*Thiobacillus spec.*) Schwefelwasserstoff zu Schwefel bzw. Sulfat oxidieren können. Dieses Verfahren hat den Vorteil, sehr preisgünstig zu sein, es hat aber zwei entscheidende Nachteile: Zum einen kann es aufgrund der Bildung von Schwefelsäure zu einer erhöhten Korrosion am Fermenter und den Biogasleitungen führen, zum anderen sollte der Sauerstoffgehalt in einem relativ engen Fenster eingestellt werden, da dieser für die Methan-produzierenden Bakterien toxisch wirkt. Bei den Anlagen A1 und A6 wurde daher Schwefelwasserstoff chemisch durch Eisenchloridzugabe in den Fermenter als Eisensulfid gefällt und an Anlage A6 zusätzlich über Luftzugabe zum Nachgärbehälter biologisch entschwefelt.

Stationäre Biogasmesstechnik (Methan, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff) war bei 5 Anlagen installiert (Anlagen A3, A5, A6, A8 und A9), aber nicht immer zuverlässig in Funktion. An den anderen Anlagen wurde i.d.R. in unregelmäßigen Abständen mit Absorptionsröhrchen der H_2S -Wert ermittelt und der Methangehalt indirekt über die Messung des Kohlendioxidgehalts bestimmt.

Ein Katalysator war nur an Anlage A2 eingebaut, der jedoch, wie orientierende Messungen zeigten, nach über 5-jähriger Laufzeit keinerlei Aktivität zur Minderung von CO-Emissionen mehr aufwies.

Ausnahmslos alle Betreiber waren sehr kooperativ und an den von uns durchgeführten Untersuchungen interessiert - entweder um die gemessenen Daten mit ihrer eigenen Messtechnik zu vergleichen oder um genauere Informationen über die momentane Biogasqualität zu erhalten.

3.2 Untersuchungen an einem inaktivierten Katalysator

Von einem Anlagenbetreiber einer landwirtschaftlichen Biogasanlage* wurde uns zu Beginn des Projektes ein ausgebauter Oxidationskatalysator zur Verfügung gestellt. An diesem Katalysator wurden orientierende Messungen zur Elementarzusammensetzung durchgeführt, um erste Hinweise zu potentiellen Schadkomponenten im Biogas und möglicher Schadursachen zu erhalten.

Untersucht wurde ein Katalysator der Fa. Unikat (Typ EZ06W30), der nach Betreiberangaben ca. 12.000 Stunden in Betrieb war. Er wurde aufgrund eines zu hohen Abgasgedruckes ausgebaut (Verrußung) – auch aufgrund der langen Betriebszeit war davon auszugehen, dass der Katalysator nur noch eine ungenügende Oxidationskapazität aufzuweisen hatte.

Um dieses zu klären, wurden Oberflächenanalysen vom Anwenderzentrum Material- und Umweltforschung (AMU) der Universität Augsburg durchgeführt. Zum Einsatz kamen röntgenspektroskopische Methoden mit Elektronenanregung (EDX) und Photonenanregung (XPS). Während mittels EDX die obersten Mikrometer der Probe ortsaufgelöst untersucht werden können, liegt die Eindringtiefe bei der XPS mit nur 5-10 Nanometer im Bereich einzelner Molekülschichten. Aus der Wellenlänge der emittierten Strahlung kann dann die Elementarzusammensetzung und bei genügend hoher Elementkonzentration an der Oberfläche mittels XPS zusätzlich der Oxidationszustand erfasst werden.

Zusätzlich wurde ein Aliquot des auf dem Katalysator befindlichen Rußes und Teilproben des kompletten Katalysators (Edelstahlträger mit Beschichtung und darauf befindlichem Ruß) mittels nasschemischer Analytik (Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/HF) und anschließender Plasmaemissionsspektroskopie (ICP-OES) vom BfA vermessen. Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes des Rußes erfolgte durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und Messung des dabei entstehenden Kohlendioxids.

* Da die Anlage außerhalb von Bayern lag und damit entsprechend lange Fahrtzeiten für die Probenahme verbunden gewesen wären, wurde die Anlage nicht in die Auswahl der zu beprobenden Biogasanlagen aus Tabelle 1 übernommen.

3.3 Probenahme und Analytik der Biogaszusammensetzung



Abbildung 2: Gesamtaufbau der Biogasprobenahme und Messung.

Von links nach rechts: ① Online-Biogasmessgerät mit Datenakquisition, ② Spritzenpumpe und ③ Peltierkühler für die Probenahme der org. Spurenkomponenten für die Thermodesorption und ④ die Pumpe für die Ammoniak-Probenahme, bzw. Hilfspumpe zum Spülen der PE-Probenahmeleitung mit Biogas.

Biogasproben der in Tabelle 1 beschriebenen Anlagen wurde anhand folgender Parameter charakterisiert: Gehalt an Methan, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff (H_2S) sowie Vorkommen organischer Spurenkomponenten, bei denen von einer Katalysator schädigenden Wirkung ausgegangen wird. Da neben H_2S auch Ammoniak (NH_3) eine direkte Nutzung von Biogas in z.B. Brennstoffzellen verhindert [HABERBAUER ET AL. 2002], wurde das Analysenprogramm erweitert und alle 10 Anlagen je ein mal auch auf NH_3 untersucht.

Die Messungen erfolgten in 3 größeren Kampagnen: Die erste Beprobung der Anlagen wurde im Zeitraum 07/08 2002 durchgeführt, direkt gefolgt von einer zweiten Phase von September bis Oktober 2002. Darauf wurde die Biogasmesstechnik für die 2-monatige Dauerbeprobung an Anlage A1 eingesetzt. Ende Januar bis März 2003 wurde die Anlagen ein drittes Mal beprobt. Nach der anschließenden zweiten 2-

monatigen Dauerbeprobung (Anlage A2) erfolgten letzte Nachmessungen im Juni 2003.

Zur Probenahme wurden die bereits an den Anlagen vorhandenen Gasentnahmestellen genutzt, die sich in der Regel zwischen dem Gasspeicher und dem Motor befinden. Ausnahme war die Anlage A1, wo die Probenahmestelle zwischen Fermenter und Gassack installiert ist. Der Gesamtaufbau der Biogasmessungen ist exemplarisch in Abbildung 2 zu sehen.

Aus Sicherheitsgründen, wurde das Biogas bei den Probenahmen über eine Edelstahlflammsperre gesaugt, wobei der Gasfluss bei ca. 1 l/min lag. Die Probenahmeleitung (4 mm ID) bestand aus PTFE oder Polyethylen, um Adsorptions- und Verschleppungseffekte zu minimieren.

3.3.1 Online-Messung von Schwefelwasserstoff, Methan und Sauerstoff

Für die Online-Messungen von Biogas kam ein Gasanalysegerät der Fa. Awite zum Einsatz. Methan wird hierbei über Infrarotspektroskopie, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff elektrochemisch bestimmt. Durch den Einsatz einer speziellen Messzelle für den H₂S-Bereich bis 5000 ppm und einer angepassten konzentrationsabhängigen Ansteuerung der zweiten Schwefelwasserstoffmesszelle, ist es mit diesem Gerät möglich, auch bei sehr hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen diese über längere Zeiträume zu verfolgen. Die Messungen aller Parameter erfolgte im Intervall von 20 Minuten.

Tabelle 2: Biogasparameter und das jeweilig zugrunde liegende Messprinzip

Parameter	Messbereich	Messprinzip
Methan	0 – 100 Vol%	Nicht-dispersive IR-Spektrometrie
Sauerstoff	0 – 25 Vol%	elektrochemisch
Schwefelwasserstoff	0 – 300 ppm 0 – 5000 ppm	elektrochemisch mit zwei Sensoren, die je nach Konzentrationsbereich in den Messpfad geschaltet werden

3.3.2 Nasschemische Analyse des Ammoniakgehaltes im Biogas

Die Probenahme für die Ammoniakbestimmung erfolgte, indem 10 Liter Biogas durch mit 0,1 molarer Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen geleitet wurde. Das dabei gebildete Ammonium wurde im Labor in Anlehnung an DIN 38406 Teil 5 (Umsetzung mit Hypochlorid- und Salicylationen zu einem blauen Farbstoff) photometrisch bestimmt. Die Nachweisgrenze des gesamten Verfahrens lag bei ca. 2 mg/m³.

3.3.3 Offline-Messung von organischen Spurenkomponenten

Die Probenahme der organischen Spurenkomponenten im Biogas erfolgte parallel zu den Online-Messungen. Hierzu wurden die Spurenkomponenten auf mit Hayesep DIP der Fa. Macherey & Nagel gefüllten Adsorberröhrchen angereichert, indem für 10 min insgesamt 200 ml des Biogases über zwei in Reihe geschaltete, auf -15 bis -20°C gekühlte Adsorberröhrchen geleitet wurden. Ein Probensatz einer Anlage bestand aus je 2 x 2 Röhrchen für die Schwefel- und 2 x 2 Röhrchen für Siloxananalytik. Zwei zusätzliche Röhrchen wurden zur Blindwertkontrolle verwendet. Aufgrund der hohen Reaktivität von org. Schwefelverbindungen wurden sie gekühlt transportiert und bei -18°C gelagert. In der Regel wurden sie sofort oder am nächsten Tag mittels Thermodesorption/Gaschromatographie/Ion-Trap-Massenspektrometrie analysiert. Als Trennsäule kam zur Bestimmung der Schwefelkomponenten eine GS-Gaspro™ (30 m, 0,34 mm ID der Fa. J&W) und für die etwas schwerer flüchtigen Siliziumverbindungen eine BPX5™ (30 m, 0,22 mm ID, 1 µm Film der Fa. SGE) zum Einsatz.

Die Auswertung erfolgte zunächst qualitativ auf Basis der Retentionszeiten und durch Spektrenvergleich mit einer Massenspektrenbibliothek (NIST). Als Standards (siehe Tabelle 3) wurden Thiole und Thioether sowie kurzkettige lineare und zyklische Methylsiloxane verwendet, die bereits im Faul- und Deponiegas bestimmt wurden ([WAERD, 1996; SCHWEIGKOFER & NIESSNER, 2000]). Für alkylierte Phosphine standen keine Standards zur Verfügung.

Tabelle 3: Verwendete Standardsubstanzen zur Bestimmung organischer Spurenkomponenten

Schwefelverbindungen (Prüfgas in N ₂)	Siliziumverbindungen (Lösung in Hexan)
Methanthiol	M2 (Hexamethyldisiloxan)
Ethanthiol	MDM (Octamethyltrisiloxan)
Dimethylsulfid	MD2M (Decamethyltetrasiloxan)
Methyl-Ethylsulfid	MD3M (Dodecamethylpentasiloxan)
Diethylsulfid	D3 (Hexamethylcyclotrisiloxan)

So identifizierte organische Spurenkomponenten wurden darauffolgend halbquantitativ (Peakhöhenvergleich) gegen eine externe Kalibrierung mit den Standardsubstanzen aus Tabelle 3 bestimmt. Die Bestimmungsgrenzen für die organischen Schwefel- und Siliziumkomponenten aus Standards lagen unter 0,1 ppm.

Aufgrund des Polymergrundkörpers des Adsorberharzes (Polystyrol) sind Komponenten wie Benzol, Toluol und alkylierte Aromaten auch im Blindwert vorhanden und können nur bei sehr hohen Konzentrationen eindeutig auf das Biogas zurückgeführt werden.

3.4 Abgasmessungen

In die Abgasleitung der Anlagen A1 und A2 wurde je ein Oxidationskatalysator eingebaut und das Biogas und Abgas für jeweils zwei Monate online gemessen. Zur Erfassung der in Kapitel 4.3 dargestellten Aktivität der Oxidationskatalysatoren während der Dauermessungen wurde der Katalysator so angepasst, dass eine Abgasprobenahme direkt vor und nach dem Katalysator ermöglicht wurde. Zusätzlich wurde der Gesamt-Abgasstaudruck (Summe aus Staudruck am Katalysator, ggf. Abgaswärmetauscher und Abgasrohr) mittels U-Rohrmanometer und die Abgastemperatur an einem weiteren Anschlussstutzen vor dem Katalysator erfasst. Sauerstoff und Kohlendioxid wurden aus dem entfeuchteten Abgas bestimmt (Angaben in Volumenprozent), sämtliche anderen Abgaskonzentrationen in mg/m³ wurden entsprechend TA Luft [BMU, 2002] auf Trockengas und 5% Sauerstoff bezogen und auf Normbedingung umgerechnet.

Tabelle 4: Abgasparameter und das jeweilig zugrunde liegende Messprinzip

Parameter	Messbereich	Messprinzip
CO ₂	0 – 20 Vol%	nicht-dispersive IR-Spektrometrie
O ₂	0 – 21 Vol%	elektrochemisch
CO	0 – 10000 ppm	elektrochemisch mit Korrektur der H ₂ -Querempfindlichkeit und Filter für saure Gase
SO ₂	0 – 5000 ppm	elektrochemisch
NO _x	0 – 3000 ppm	NO und NO ₂ , Elektrochemisch
Temperatur	0 – 500°C	NiCr/Ni-Thermoelement
Katalysatorstaudruck	-50 – +50 hPa	piezoelektrischer Differenzdrucksensor (Δp vor-nach Katalysator)
Formaldehyd	nicht kalibriert	FT-IR-spektrometrisch
Methan	nicht kalibriert	FT-IR-spektrometrisch
Lachgas		Gasbeutelprobenahme und GC/WLD-Messung

Kernstück des Messaufbaus war ein Rauchgasanalysengerät der Fa. Testo (Testo 360), bei dem die Zuleitung entsprechend modifiziert wurde, um die Abgasproben über ein 2/3-Wegeventile mit nachgeschalteten PTFE-Filter zum eigentlichen Sensorarray zu führen. Alle 4 Minuten wurde dieses Ventil automatisch umgeschaltet, so dass wechselweise Abgas vor und nach dem Katalysator entnommen wurde. Die gesamte Probenahmestrecke inkl. den Edelstahl-Zuleitungen zum Ventil, dem Filter und der PTFE-Schlauchleitung zum Rauchgasmessgerät wurde, um eine Säuretaupunktsunterschreitung zu vermeiden, auf 180°C bis 200°C temperiert.

Die Sensoren des Rauchgasanalysengerätes benötigen zwischen den eigentlichen Messphasen, in denen je ein kompletter Datensatz vor und nach dem Katalysator über 4 Minuten gemessen wurde, eine Spülzeit zur Regeneration. Die Dauer eines gesamten Messzyklus lag inklusive dieser Spülzeit bei 40 Minuten. Das Abgasanalysengerät besitzt die Eignungsprüfung für Einzelmessungen gemäß DIN 33962 und ist laut Herstellerangaben für unbeaufsichtigten quasistationären Betrieb über mehrere Tage geeignet [Testo, 2003]. Der Messbetrieb erforderte jedoch intensive Betreuung und Wartung (wöchentlicher Filterwechsel, Austausch einer verbrauchten CO-Messzelle und mehrfacher Ersatz der Abgaspumpe).

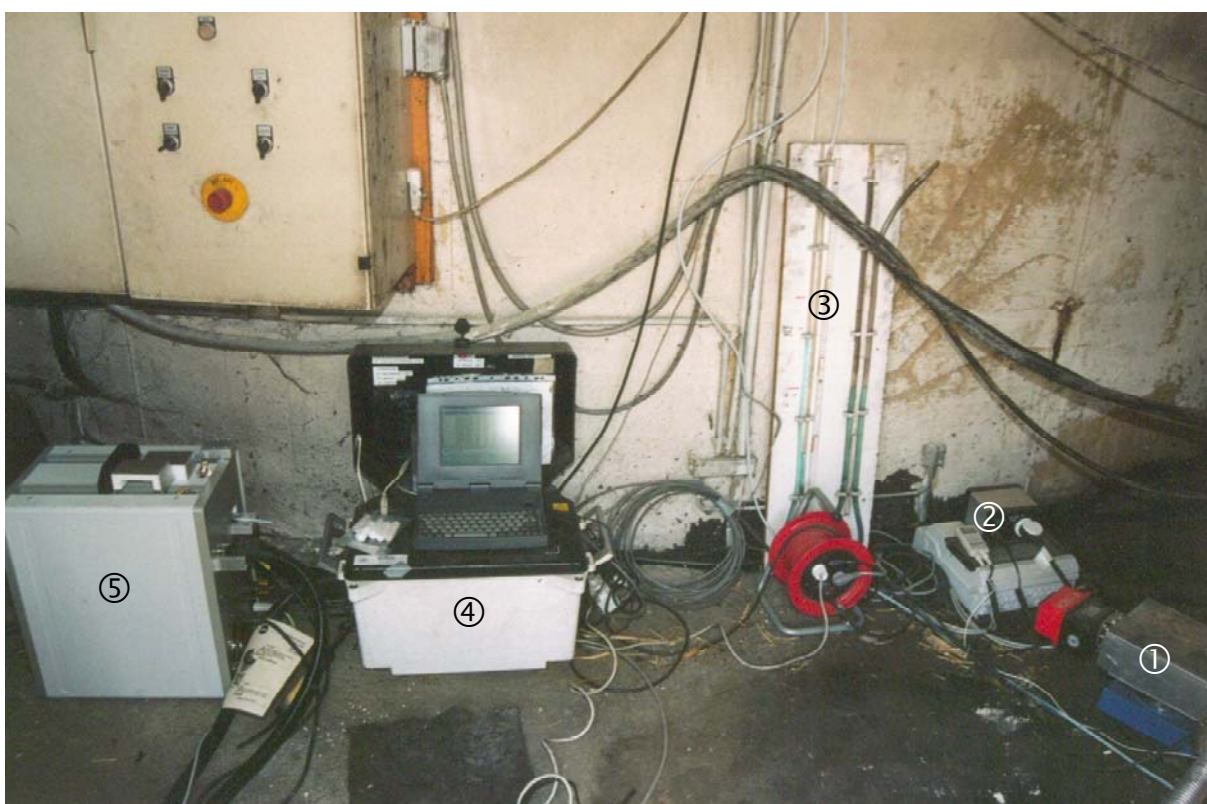


Abbildung 3: Photographie der Abgasmesstechnik.

Von rechts nach links: ① Abgasventil, ② Temperier- und Steuereinheit des Ventils und der Probenahmeleitung, ③ U-Rohrmanometer, ④ Rauchgasanalysengerät mit Rechner zur Datenerfassung und Steuerung sowie ⑤ Messgasaufbereitung für das nicht mehr im Bild befindliche FT-IR-Spektrometer zur Erfassung von Methan und Formaldehyd im Abgas.

Zu Beginn und Ende der beiden Messkampagnen kam zusätzlich ein FT-Infrarotspektrometer zum Einsatz, das uns vom AMU (Anwenderzentrum Material- und Umweltforschung der Universität Augburg) freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Mit ihm wurden Formaldehyd, Ethen und Methan im Abgas erfasst. Da für die Messungen keine aufwendige eigene Kalibrierung und Anpassung durchgeführt, sondern zur Auswertung die vom Hersteller (Fa. Ansyco) auf dem

Gerät erstellten Spektrenbibliothek verwendet wurde, sind bei diesen Messungen nur relative Aussagen zu den Konzentrationen vor und nach dem Katalysator möglich. Um die Genauigkeit der Messungen abschätzen zu können, wurden vergleichende CO-Messungen mit dem Rauchgasanalysegerät und dem FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Hierbei lagen die Messwerte des FT-IR-Spektrometers ca. 20% niedriger als die des kalibrierten Rauchgasanalysegerätes. Da diese Abweichung der CO-Messungen jedoch nicht auf die Formaldehyd, Ethen und Methan übertragen werden können, erfolgte keine rechnerische Korrektur der FT-IR-Messwerte.

An Anlage A1 wurde zusätzlich je eine Abgasprobe vor und nach dem Katalysator in Gasbeuteln genommen und zur Analyse des Lachgasgehaltes an das Institut für Pflanzenernährung der Universität Bonn gesandt. Messprinzip der dort in der Routine durchgeführten Analysen war die Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen am inaktivierten Katalysator

An einem inaktivierten Katalysator wurden orientierende Messungen zur Elementarzusammensetzung durchgeführt, um erste Hinweise zu potentiellen Schadkomponenten im Biogas und möglicher Schadursachen zu erhalten. Wie in der Abbildung 4 zu erkennen ist, war der Katalysator sehr stark verrußt. Ursache hierfür war wahrscheinlich eine durch die Einbauposition bedingte, zu geringe Betriebstemperatur. Das Photo gibt den geöffneten und oberflächlich von Ruß befreiten Katalysator etwa in Originalgröße wieder. Vor dem Öffnen des Katalysators waren nahezu alle der kleinen Kanäle mit Ruß verstopft.



Abbildung 4: Aufnahme des geöffneten Katalysators

Die Untersuchungen erfolgten an kleinen Teilproben des Katalysators (ca. 1 cm²). Um den auf dem Katalysator befindlichen Ruß möglichst vollständig zu entfernen, wurde eine Teilprobe (I1) vorsichtig mit Aceton abgespült. Bei Teilprobe H1 wurde der Rußbelag mechanisch mit einem Holzstäbchen entfernt – wobei auch ein Teil des Aluminiumoxidträgers, dem „wash-coat“ entfernt wurde. Auf ihm sind die katalytisch wirkenden Metalle Platin, Palladium und Cer aufgebracht. Abbildung 5 zeigt die Oberfläche der mit Aceton behandelten Teilprobe unterm Rasterelektronenmikroskop.

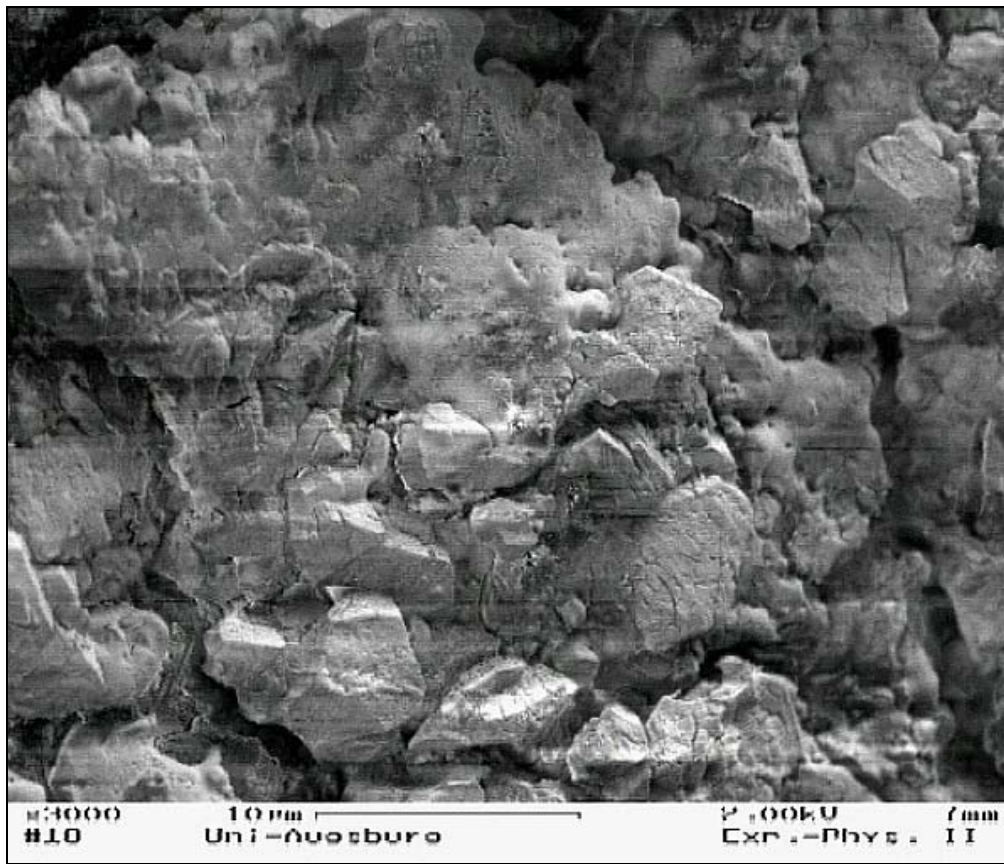


Abbildung 5: REM-Aufnahme der Katalysatoroberfläche

Bei EDX-Messungen des Katalysators wurde die dünne Rußschicht, die sich auch nach Abspülen mit Aceton noch z.T. auf dem Katalysator befand, vom zur Anregung verwendeten Elektronenstrahl durchdrungen (vgl. Abbildung 6, Probe I1), so dass im wesentlichen Aluminium, Sauerstoff und Cer als Hauptkomponenten des wash-coats gemessen wurden. Die katalytisch aktiven Edelmetalle Pt und Pd wurden bei diesen Messungen nur in sehr geringer Konzentration gemessen. Von den potentiell Katalysator schädigenden Substanzen wurde lediglich Schwefel eindeutig identifiziert, Phosphor und Silizium waren hingegen nicht klar nachweisbar.

XPS-Analysen, bei denen die Eindringtiefe der zur Anregung verwendeten Röntgenstrahlung nur ca. 5 nm beträgt, ergaben ein ähnliches Bild. In einer ungereinigten Teilprobe konnte lediglich Kohlenstoff und Sauerstoff identifiziert werden. Spuren von Schwefel, Cer und Pt waren erkennbar, nachdem ein Großteil des Rußes mit Aceton entfernt wurde. Die Konzentration der katalytisch aktiven Elemente Pd und Pt war jedoch zu gering, um Aussagen über ihre Oxidationsstufe zu erhalten. Auf eine mechanische Entfernung des Rußes mittels eines Holzstäbchens wurde bei diesen Analysen verzichtet.

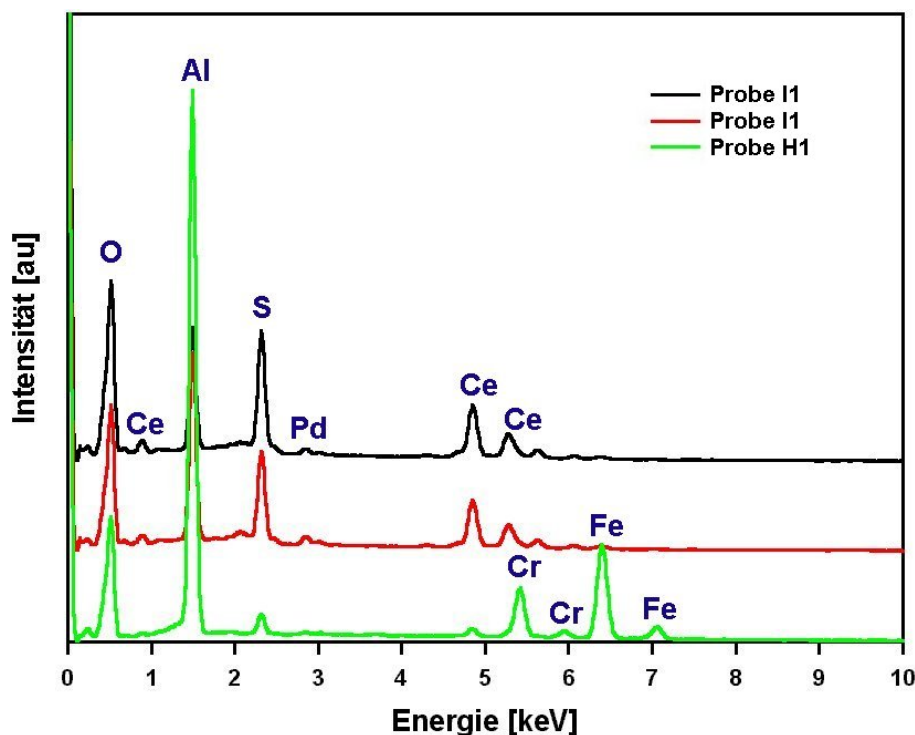


Abbildung 6: EDX-Messungen des Katalysators.

Die Probe I1 (Doppelbestimmung) wurde vor der Messung vorsichtig mit Aceton abgespült und bei 90°C getrocknet, um oberflächlich anhaftenden Ruß zu entfernen. Bei der Probe H1 wurde der Rußbelag mittels eines Holzstäbchens entfernt, so dass hier der Edelstahlträger (Cr, Fe) deutlich sichtbar wurde.

Die nasschemischen Analysenergebnisse nach Komplettaufschluss des Katalysators (Edelstahlträger + wash-coat + Ruß) und einem Aliquot des darauf befindlichen Rußes sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengefasst. Chrom, Nickel, Mangan, Vanadium, Silizium und Kobalt können als Legierungselemente im Edelstahl des Trägers vorhanden sein. Cer, Palladium sowie Platin sind die katalytisch wirksamen Elemente des wash-coats. Eine Angabe des Herstellers über die Zusammensetzung des wash-coats konnte nicht erhalten werden.

Die Ergebnisse der nasschemischen Analyse stimmen gut mit den EDX-Messungen des AMU überein, bei denen Sauerstoff, Schwefel sowie Chrom, Eisen und Aluminium, als auch Cer und Palladium bestimmt wurden (siehe Abbildung 6).

Vor allem Schwefel und die in Spuren im Ruß gefundenen Elemente Zink, Phosphor, Kupfer, Blei und Silizium (soweit sie nicht auf das Trägermaterial zurückzuführen sind, s.o.), können zu einer Schädigung des Katalysators führen, so sie an die katalytisch wirksamen Edelmetalle gebunden sind [BECKER 2002]. Aussagen über die Oxidationsstufe bzw. den Bindungscharakter an die Edelmetalle sind aufgrund der starken Verrußung des Katalysators mit den röntgenspektroskopischen Methoden nicht möglich.

Tabelle 5: Elementgehalte nach Komplettanalyse des belegten Katalysators

Quantifizierte Elemente	Gehalt in g/kg
Eisen	550
Chrom	120
Aluminium	38
Cer	11
Schwefel	11
Palladium	9,0
Nickel	5,1
Mangan	2,3
Antimon	1,4
Silizium	1,2
Vanadium	0,3
Kupfer	0,2
Platin	0,1
Kobalt	0,1

Tabelle 6: Elementgehalte der Rußprobe (nasschemische Bestimmung)

Quantifizierte Elemente	Gehalt in g/kg	Elemente unterhalb der Bestimmungsgrenze	Gehalt in mg/kg
Kohlenstoff	430	Platin	< 0,1
Schwefel	52	Zinn	< 0,05
Eisen	21	Thallium	< 0,05
Zink	4	Selen	< 0,05
Calcium	1	Antimon	< 0,05
Chrom	0,8	Magnesium	< 0,05
Nickel	0,7	Wismut	< 0,05
Aluminium	0,4	Kalium	< 0,05
Phosphor	0,4	Arsen	< 0,01
Mangan	0,3	Molybdän	< 0,01
Palladium	0,3	Gold	< 0,01
Silizium	0,2	Titan	< 0,01
Natrium	0,2	Barium	< 0,01
Kupfer	0,1	Cadmium	< 0,01
Blei	0,1	Vanadium	< 0,01
Kobalt	0,1	Strontium	< 0,01

4.2 Biogaszusammensetzung

Alle 10 Anlagen wurden insgesamt 3 mal beprobt und der Gehalt von Methan, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff bestimmt. Bei der letzten Beprobung wurde zusätzlich Ammoniak gemessen. Darüber hinaus wurden die organischen Spurenkomponenten des Biogases wie in 3.3.3 beschrieben angereichert und vermessen.

4.2.1 Methan, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff im Biogas

Die Ergebnisse der Einzelbeprobungen der Biogasanlagen sind für Methan in Abbildung 7, für Sauerstoff in Abbildung 8 und für Schwefelwasserstoff in Abbildung 9 dargestellt.

Der **Methangehalt** liegt mit 55% (im Mittel über alle Anlagen) im Bereich von Literaturdaten mit einem Maximalwert von 64%. Wurde ein Methangehalt unter 50% gemessen, lag dieses in der Regel an Undichtigkeiten der Vergärungsanlage, die sich dann auch in einer erhöhten Sauerstoffkonzentration widerspiegelt.

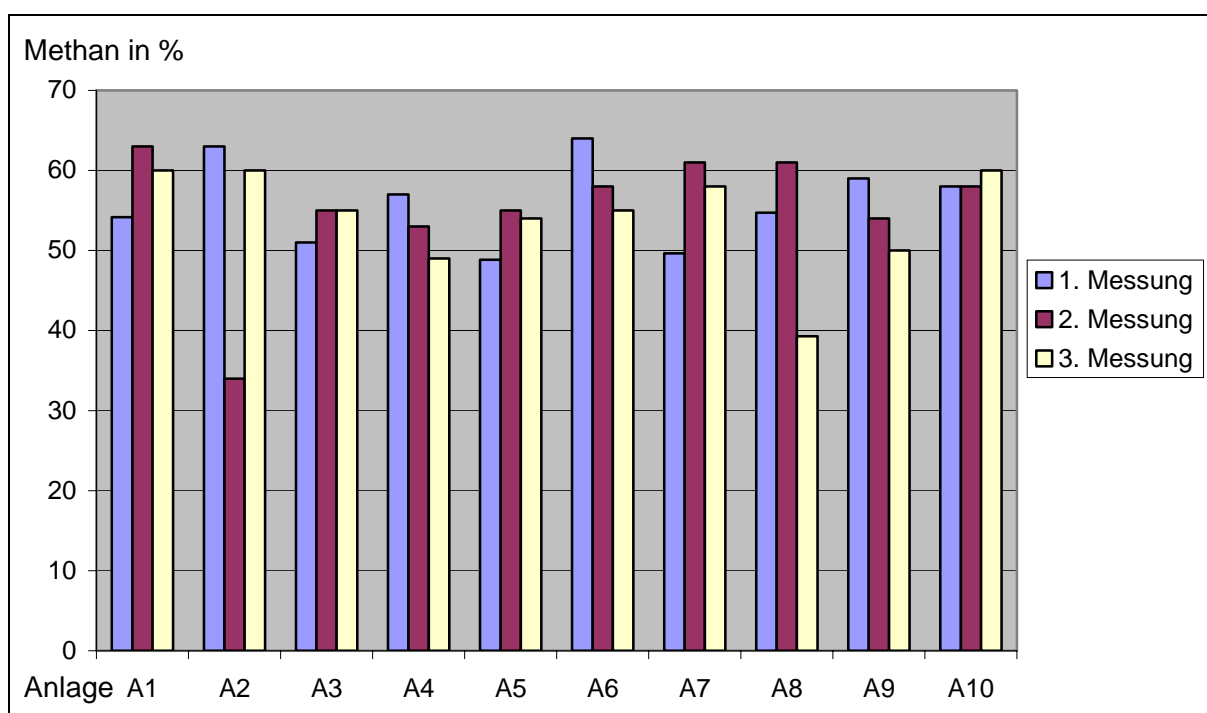


Abbildung 7: 2h Mittelwerte der Methankonzentration im Biogas der 10 Anlagen

Sauerstoff wird an landwirtschaftlichen Biogasanlagen i.d.R. zur biologischen Entschwefelung in Form von Luft aktiv dem Fermenter zugegeben – die sauerstoff-Zielkonzentration für einen optimalen Betrieb liegt im Bereich 0,3-1%. Ausnahmen hierbei sind die Anlage A1, die ausschließlich über Eisenchloridzugabe chemisch

entschwefelt und Anlage A6, bei der zusätzlich zur Eisenchloridzugabe in den Fermenter Sauerstoff in den Gasraum des Nachgärbehälters dosiert wird. Bei den durchgeführten Messungen lag der Sauerstoffgehalt des Biogases zwischen 0% (Anlage A1 - 2. und 3. Messung) und über 6% (Anlage A8 - 3. Messung). Undichtigkeiten an den Anlagen (Rührerwelle bzw. Substratschleuse) konnten in 4 Fällen (A1 - 1. Messung, A7 - 1. Messung, A4 - 3. Messung und A8 - 3. Messung) als Ursache für erhöhte Sauerstoffkonzentrationen nach Rücksprache mit dem Anlagenbetreiber identifiziert werden. Eine weitere Ursache für die z.T. deutliche Variation des Sauerstoffgehaltes liegt in der Dosiertechnik bei der Luftzugabe: I.d.R. wird die Luft über eine Aquarienpumpe zugegeben, deren Förderleistung nicht automatisch an eine veränderte Biogasproduktion bzw. Aktivität der aeroben Entschwefelungsbakterien angepasst wird.

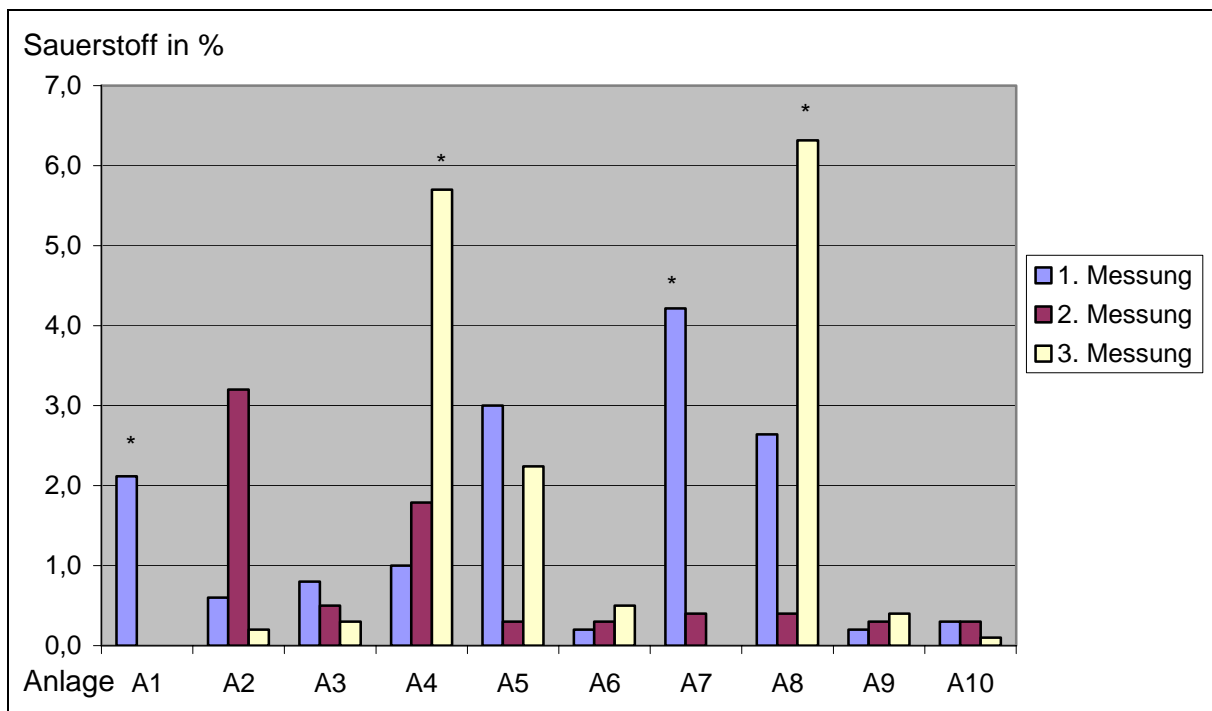


Abbildung 8: 2h Mittelwerte der Sauerstoffkonzentration im Biogas der 10 Anlagen
Bei den mit * gekennzeichneten Messungen traten vom Anlagenbetreiber bestätigte Undichtigkeiten an der Anlage auf.

Außer an den Anlage A1 und A3 unterlag der **Schwefelwasserstoffgehalt** im Biogas extremen Variationen – sowohl von Anlage zu Anlage, als auch von Messung zu Messung an derselben Anlage. Zur Verdeutlichung der starken Variation innerhalb des 2-stündigen Probenahmezeitraumes zeigt Abbildung 9 neben den Mittelwerten zusätzlich die Streubreiten der jeweils 6 Einzelmessungen (Minimum und Maximum).

Im Mittel über alle Messungen wurden 800 ppm H₂S im Biogas der beprobten landwirtschaftlichen Anlagen bestimmt. Bei einem Drittel der Messungen lagen die

Schwefelwasserstoffkonzentrationen über 1500 ppm. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases lag nur bei Anlage A1 und A3 bei allen drei Messungen im Bereich von 150 ppm, einem in Hinblick auf Korrosionsschäden an Fermenter und Motor tolerierbaren Wert ([OECHSNER ET AL. 1999]). Der Extremwert von über 5000 ppm (Messbereichsüberschreitung!) bei der 3. Messung an Anlage A7 ist vermutlich auf eine Verstopfung der zur biologischen Entschwefelung notwendigen Luftzufuhr zurückzuführen. Auch die extremen Schwankungen bei der dritten Messung von Anlage sind auf technische Probleme an der Anlage zurückzuführen (s.o.).

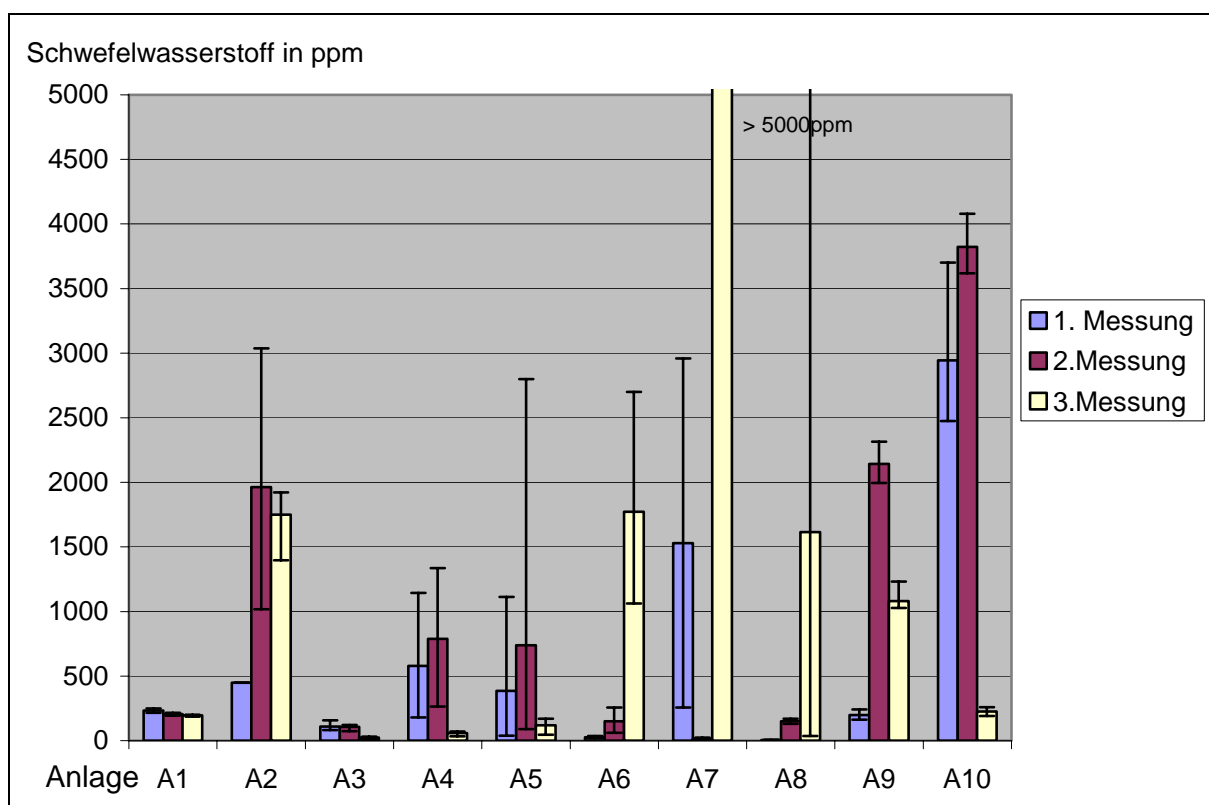


Abbildung 9: 2h Mittelwert der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas der 10 Anlagen

Die jeweiligen Balken geben den anlagebedingten Streubereich innerhalb der 2-stündigen Messung (Minimum – Maximum) an. Der Messbereich von 5000 ppm wurde bei allen sechs Einzelmessungen an der Anlage A7 und bei einer Einzelmessung an der Anlage A8 überschritten (jeweils die dritte Beprobung).

Drei Ursachen für die o.g. Variationen im Schwefelwasserstoffgehalt können anhand von Abbildung 10 und Abbildung 11 verdeutlicht werden. Die Daten stammen aus der 2-monatigen Messkampagne an Anlage A2. Sie wird wie viele andere Biogasanlagen im Pendelbetrieb gefahren, d.h. der Motor wird i.d.R. morgens automatisch gestartet und solange betrieben, bis das über Nacht im Gassack gespeicherte Biogas verbraucht ist. Die Substratzugabe erfolgt manuell und diskontinuierlich ein bis zwei mal pro Tag, alle 4 Stunden ist das Rührwerk in Betrieb.

- Motorbetrieb:** In Abbildung 10 ist deutlich zu erkennen, wie die Schwefelwasserstoffkonzentration während des Motorstillstandes zurückging. Ursache war die wesentlich größere Aufenthaltszeit des Biogases in den Gasleitungen (während der Gasverbrauch des Motors im Bereich mehrerer m^3/h lag, benötigte das Biogasmessgerät lediglich etwa 1l/h). Der bei Motorbetrieb zu vernachlässigende Umsatz durch an den Rohrinneisen befindlichen Mikroorganismen oder durch chemische Reaktion mit der Rohrwand (i.d.R. aus verzinktem Stahl) bekommt daher nur bei geringen Gasflüssen größere Bedeutung.
- Rührvorgänge:** Ein zweiter Einflussfaktor auf die gemessene Schwefelwasserstoffkonzentration ist der Betrieb des Rührwerkes im Fermenter, der ebenfalls in Abbildung 10 zu erkennen ist. Während das Rührwerk an Anlage A2 in Betrieb war (alle 4 Stunden), stieg die Schwefelwasserstoffkonzentration deutlich an. Durch den Rührvorgang wird vermutlich die Gasproduktion kurzzeitig erhöht, so dass der Motor mit einem erhöhten Anteil an „frischem“ (nicht im Gassack zwischengespeicherten) Biogas versorgt wird. Dieses frische Gas weist verhältnismäßig mehr H_2S auf, da die an der Entschwefelung beteiligten Mikroorganismen noch zu wenig Zeit für eine vollständigere biologische Entschwefelung hatten.

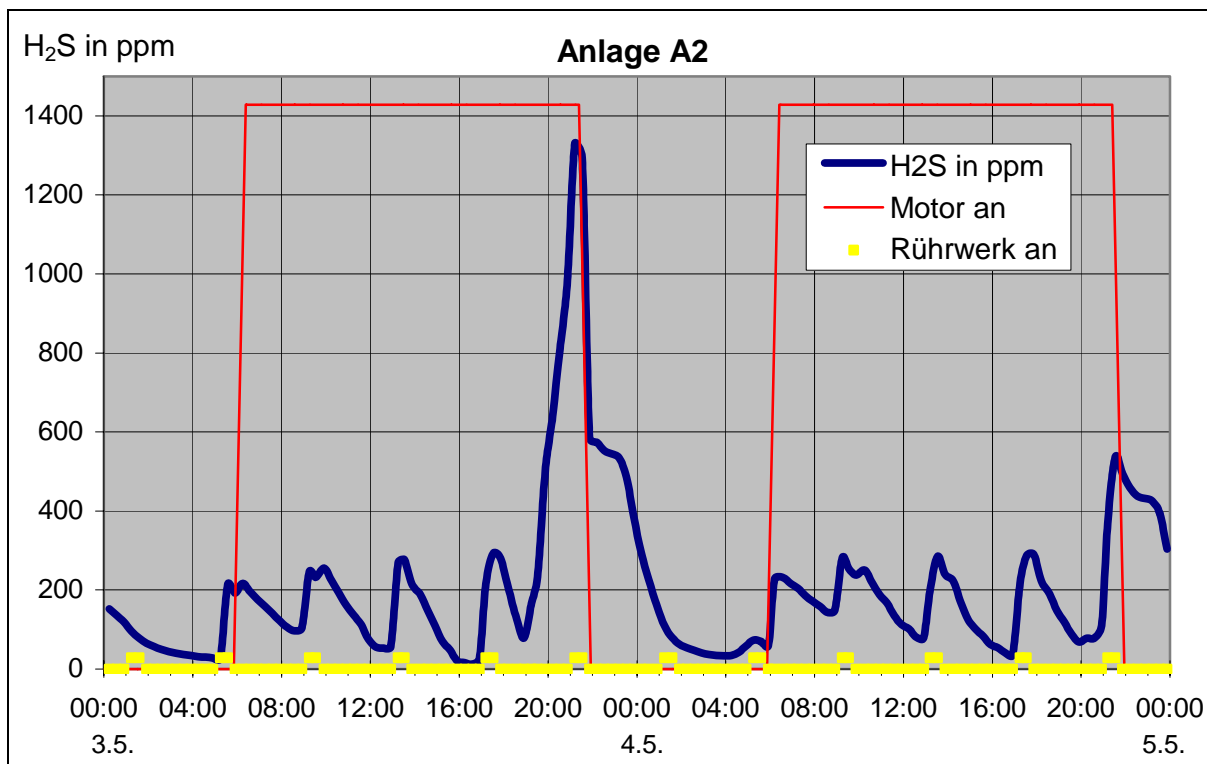


Abbildung 10: Tagesgang der Schwefelwasserstoffkonzentration an Anlage A2
(Ausschnitt aus der 2-monatigen Dauerbeobachtung)

3. **Substratzugabe und Grenzbelastung mit Substrat:** Der Einfluss der abendlichen Substratzugabe ist in Abbildung 10 anhand der gegen 20Uhr stark erhöhten Schwefelwasserstoffkonzentration deutlich zu erkennen. Ein weiteres, mit der Substratzugabe zusammenhängendes Phänomen zeigt Abbildung 11: Nachdem die mikrobielle Gasproduktion am 6.5. und 7.5. wegen zu geringer Substratzugabe deutlich zurückgegangen war (erkennbar an den um ca. 4 Stunden verkürzten Motorlaufzeiten), wurden vom Betreiber größere Mengen an Maiskornsilage in den Fermenter gegeben, was kurzfristig zu einer Grenzbelastung der Anlage führte. Im Laufe der nächsten Woche stieg die Gasproduktion deutlich an, so dass der Motor in der Nacht vom 13. auf den 14.5 nicht abgeschaltet werden musste. Eine weitere Folge war jedoch auch eine sehr hohe Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas von bis zu 1800 ppm. Beide Prozesse traten zeitverzögert zur Überfütterung des Fermenters auf und verliefen nicht parallel: Während die Biogasproduktion bis zum 14.5. anstieg, zeigte Schwefelwasserstoff ein deutliches Maximum am 12.4.

Als Ursachen hierfür kommen, wie unter 2. beschrieben, eine erhöhte Gasproduktion und eine mögliche Verschiebung des pH-Wertes im Fermenter nach Substratzugabe in Frage (Versäuerung).

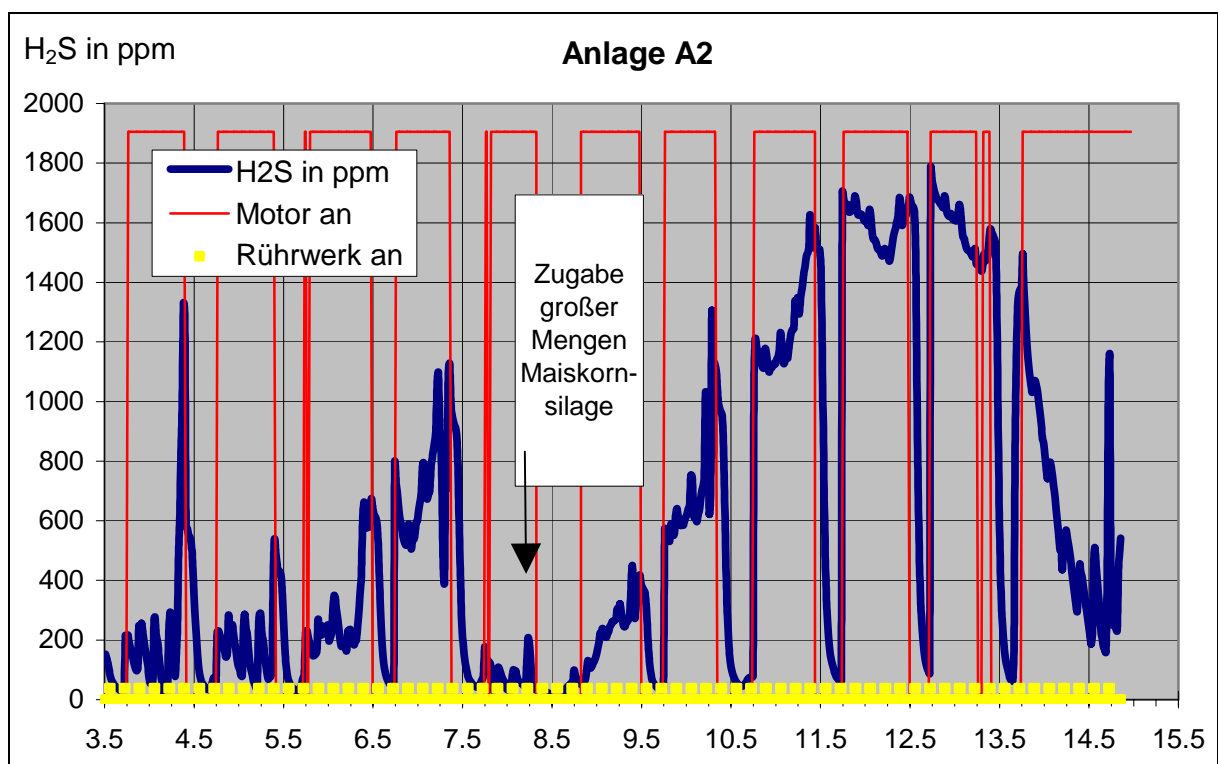


Abbildung 11: Wochengang der Schwefelwasserstoffkonzentration an Anlage A2 (Ausschnitt aus der 2-monatigen Dauerbeobachtung)

In Gegensatz zu der typischen landwirtschaftlichen Anlage A2, wurde bei der ebenfalls über 2 Monate dauerbeprobten Anlage A1 kontinuierlich gerührt und das Substrat in kürzeren Intervallen zugegeben*. Die Anlage besitzt zwei Motoren, bei denen das erste Aggregat permanent läuft und das zweite Aggregat entsprechend der Gasproduktion im Pendelbetrieb gefahren wird. Abbildung 12 zeigt die mit 200-280 ppm nahezu konstanten Schwefelwasserstoffkonzentrationen. Die Entschwefelung erfolgte wie oben erwähnt ausschließlich durch Zugabe von Eisenchlorid, so dass der Sauerstoffgehalt des Biogases im Normalbetrieb unter 0,1% lag. Wurden dennoch geringe Sauerstoffmengen im Biogas gemessen, korrelierten diese direkt mit dem Abziehen des Gärrückstandes aus dem Fermenter, bei dem durch Undichtigkeiten Luft eingetragen wurde. In Folge ging der Schwefelwasserstoffgehalt deutlich zurück. Der Rückgang fand schlagartig (innerhalb weniger Minuten) statt. Er konnte erfasst werden, da die Probenahmestelle an dieser Anlage ausnahmsweise vor dem Gassack erfolgte (siehe Kapitel 3.3) und somit keine Vermischung/Pufferung mit dem im Gassack befindlichen Biogas auftrat.

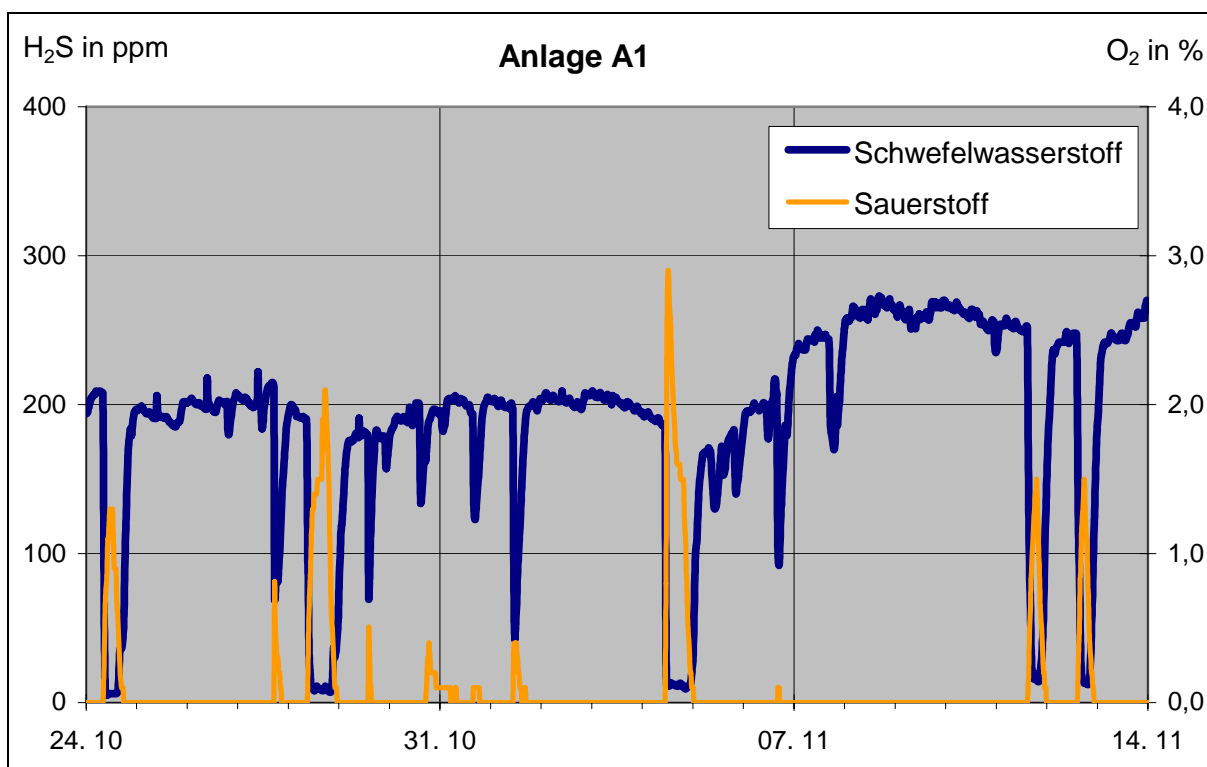


Abbildung 12: Verlauf der Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration
(Ausschnitt der 2-monatigen Dauerbeprobung an der Anlage A1)

* Eine kontinuierliche Substratdosierung wurde gegen Ende der Messkampagne vom Anlagenbetreiber in Betrieb genommen. Da in der Anlaufphase die mikrobiologische Aktivität jedoch erheblich gestört war (Übersäuerung des Fermenters mit daraus folgender geringen Gasproduktion), wurden diese Daten nicht ausgewertet.

Die Bedingungen an den Anlagen A1 und A3 sind, bis auf den Eintrag von geringen Luftmengen in den Fermenter bei Abziehen des Gärrückstandes bei Anlage A1, nahezu ideal und nicht unbedingt typisch für landwirtschaftliche Biogasanlagen. Bei den restlichen beprobten Anlagen sind die Bedingungen (Entschwefelung, Rührintervalle, Substratvariabilität und Substratzugabe), wie oben ausgeführt, weniger konstant: Gesicherte Aussagen zum Zusammenhang zwischen Substrat/Co-Substrat und dem Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases sind daher mit dem in diesem Projekt genommenen Probensatz (10 Anlagen, 3x beprobt) nicht möglich.

4.2.2 Spurenkomponenten im Biogas

Parallel zu den oben beschriebenen Messungen wurden Biogasproben für jeweils 10 Minuten auf Adsorberröhrchen angereichert und im Labor mittels Thermo-desorption/Gaschromatographie/Massenspektrometrie auf organische Spurenkomponenten analysiert.

Die Abbildung 13 zeigt ein typisches Chromatogramm, mit einem eingeblendeten Massenspektrum des Methanthiol-Peaks bei einer Retentionszeit von 10,02 Minuten im Vergleich zum darunter abgebildeten Bibliotheksspektrum. Während Methanthiol und alle weiteren schwerer flüchtigen Komponenten über die Peakhöhe halbquantitativ bestimmt werden können, ist eine Quantifizierung von H₂S mit dieser Methode nicht möglich, da es nicht vollständig auf dem Adsorber angereichert wird.

Deutlich sind im Chromatogramm die kurzkettigen Thiole und Thioether sowie die in dieser Probe dominierenden Terpene (Campher, Limonen, etc.) zu erkennen.

Alkane/Alkene, Terpene und aliphatische Alkohole/Ketone sind die Hauptvertreter unter den organischen Spurenkomponenten. Diese sind z.T. Vergärungsprodukte, z.T. können sie auch wie die biologisch schwer abbaubaren Terpene direkt auf das Substrat (Grünschnitt, Speiseabfälle) zurückgeführt werden.

Neben diesen Substanzen wurden in den Biogasproben Schwefelkomponenten identifiziert. Diese waren im Einzelnen: Methanthiol, Ethanthiol, 1- und 2-Propanthiol*, Butanthiolisomere*, und ihre entsprechenden Methylthioether, sowie Thiophen, 1- und 2-Methylthiophen*, Ethylthiophen* und Propylthiophen*. In einigen Proben konnten auch Spuren von Methyldisulfiden nachgewiesen werden, die aber vermutlich auf Bildungsreaktionen während Probenahme/Thermodesorption zurückzuführen sind und daher nicht ausgewertet wurden.

* Da die Isomere ein nahezu gleiches Massenspektrum aufweisen, kann ohne den Einsatz von Standardsubstanzen mit der GC/MS nicht zwischen den einzelnen Isomeren unterschieden werden.

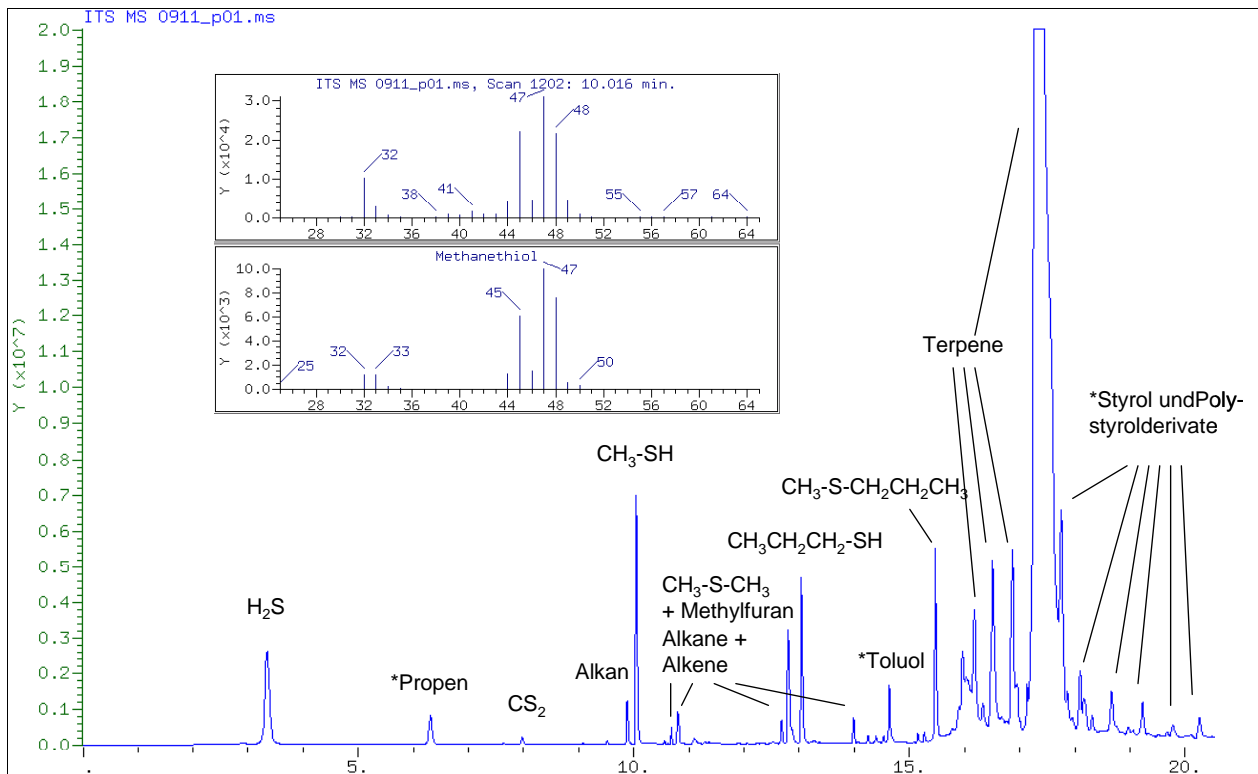


Abbildung 13: Beispielchromatogramm einer Biogasprobe

Die mit * markierten Peaks entstehen während der thermischen Desorption aus dem verwendeten Polystyroladsorberharz und sind nicht der Probe zuzuordnen.

Wie in Tabelle 7 zusammengefasst waren Methanethiol, Propan- und Butanethiol, Dimethylsulfid und Thiophene die wichtigsten Schwefelkomponenten im Biogas. Ihr Konzentrationsbereich lag ein bis drei Größenordnungen unterhalb des Schwefelwasserstoffes. Biogasproben mit einem erhöhten Schwefelwasserstoffgehalt wiesen in der Regel auch eine höhere Konzentrationen und Anzahl an organischen Schwefelkomponenten (insbesondere Methanethiol) auf.

Die Konzentrationen der von uns gemessenen Schwefelkomponenten (insb. Methanethiol) im Biogas liegen deutlich über den von HUBER & MAIR (1997) veröffentlichten Daten, die nur an einer von 10 Anlagen Methanethiolkonzentrationen über 0,1 mg/m³ (entspricht etwa 0,1 ppm) gemessen haben. Mit einer Konzentrationen von 1 bis über 100 ppm spielen sie jedoch im Vergleich zum Schwefelwasserstoff nur eine untergeordnete Rolle. Über das Verhalten der organischen Schwefelkomponenten im Biogas bei der konventionellen Entschwefelung liegen keine Informationen vor. Sie können daher u.U. bei Einsatz selektiver Entschwefelungstechnologien für H₂S an Bedeutung gewinnen.

Tabelle 7: Halbquantitativ bestimmte Spurenkomponenten im Biogas

Substanz	Anlagennummer									
	A1	A2	A3	A4	A5	A6 *	A7	A8	A9	A10 *
H ₂ S** 1.Messung	++	++	+	++	++	0	+++	0	++	+++
	++	+++	+	++	++	+	0	++	+++	+++
	++	+++	0	0	+	+++	+++	+++	+++	++
Methanthiol	0	-	0	0	-	-	-	-	+	-
	0	+	-	+	+	0	-	0	++	+
	0	+	-	-	-		0	-	+	
Ethanthiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	0	-	-	-	0
	-	0	-	-	-		-	-	-	
Propanthiole	0	0	-	-	-	-	-	-	0	0
	-	+	-	+	-	-	0	-	-	-
	-	+	-	-	+		-	-	-	
Butanthiole	0	0	-	-	-	-	-	-	-	0
	0	-	-	-	-	0	-	-	-	0
	0	-	-	-	+		0	-	-	
Dimethylsulfid (=Methyl-Methylthioether)	0	-	0	0	-	-	-	-	0	-
	-	0	-	-	-	0	-	-	0	-
	-	-	-	-	-		0	-	0	
Methyl-Ethyl- und Methyl-Propylthioether	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-		0	-	-	
Thiophene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0	0	-	-	-	0
	-	-	-	0	0		0	-	-	
Methyl- und Ethylthiophene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0	0	-	0	-	0	0	-	0	-
	0	0	-	0	+		0	-	-	

-: Konzentrationsbereich < 1ppm
 0: Konzentrationsbereich 1-10ppm
 +: Konzentrationsbereich 10-100ppm
 ++: Konzentrationsbereich 100-1000ppm
 +++: Konzentrationsbereich > 1000ppm

*) Die Messungen der organischen Schwefelkomponenten der jeweils 3. Probenahme an Anlage A6 und A10 konnten aufgrund einer Fehlfunktion des Thermodesorbers nicht ausgewertet werden.

***) 2h-Mittelwert der Online Gasanalyse

Die Konzentrationen von Phosphor und Silizium lagen bei den Rußanalysen des gebrauchten Katalysators zwei Größenordnungen unter denen des Schwefels (siehe Tabelle 6, Seite 22), obwohl sie aufgrund ihrer nichtflüchtigen Oxide auf dem Ruß angereichert werden.

Entsprechende Katalysator schädigende organische Phosphor- und Siliziumverbindungen im Biogas wie Siloxane (insbesondere das leichtflüchtige Hexamethyldisiloxan und Trimethylsilanol) oder Trimethylphosphin konnten nicht nachgewiesen werden. Die Biogasproben wurden zusätzlich speziell auf lineare und zyklische Methylsiloxane untersucht, die insbesondere bei Klärgas zu z.T. erheblichen Problemen bei der motorischen Nutzung führen (siehe Tabelle 3, Seite 15). Weder diese als Standard vorhandenen Substanzen, noch andere siliziumorganische Komponenten wurden im Biogas der beprobten landwirtschaftlichen Anlagen identifiziert (Bestimmungsgrenzen ca. 0,1 ppm). Dieses gilt auch – entgegen den in Kapitel 1.1 geäußerten Vermutungen – für die Anlagen A1, A8 und A9, bei denen Fett- bzw. Fettabscheiderflottate als Co-Substrat eingesetzt wurden.

Da es Hinweise darauf gibt, dass hohe Ammoniakgehalte im Biogas zu einer schlechteren Verbrennung im Zündstrahlmotor des BHKW führen (mündliche Mitteilung der Fa. Schnell Anlagenbau) und z.B. die Biogasnutzung in Brennstoffzellen verhindern kann [HABERAUER ET AL. 2002], wurde in Erweiterung der Untersuchungen stichprobenartig auch Ammoniak im Biogas bestimmt. Die Daten sind in Tabelle 8 aufgelistet. Wie beim Schwefelwasserstoff war ein klarer Zusammenhang zwischen dem Inputmaterial und dem Ammoniakgehalt im Biogas nicht erkennbar. Neben dem Anteil organischen Stickstoffs im Inputmaterial (A1 verwertet eiweißreiche Speisereste, A3 setzt u.a. Hühnerkot als Substrat ein) sind wahrscheinlich vor allem Temperatur und pH-Wert im Fermenter die zentralen Einflussgrößen, die das Verteilungsgleichgewicht der schwachen Base NH_3 (pka-Wert: 9,25) zwischen Gas- und Flüssigphase und damit die Ammoniakkonzentration im Biogas steuern.

Tabelle 8: Ammoniakgehalte im Biogas

Anlage	Ammoniakgehalt im ppm
A1	100 (40)*
A2	4 (5)*
A3	26
A4	7
A5	13
A6	< 2
A7	< 2
A8	< 2
A9	< 2
A10	< 2

*) Zwei Messungen im Abstand von 2 Monaten

4.3 Katalysatoraktivität bei 2-monatigem Dauerbetrieb

Bei den zwei 2-monatigen Messkampagnen wurde je ein Oxidationskatalysator direkt nach dem Turbolader in den Abgasstrom des Diesel-BHKW eingebaut. Die Tabelle 9 fasst die relevanten Betriebsparameter der beiden Versuchskampagnen zusammen.

Tabelle 9: Betriebsparameter der Abgaskatalysatoren bei Betrieb des Zündstrahlmotors während der beiden 2-monatigen Messkampagnen

	Anlage A1	Anlage A2
Motorhersteller	Perkins	Perkins
Nennmotorleistung (elektrisch)	80 kW _{el}	45 kW _{el}
Betriebsart	Dauerbetrieb	Pendelbetrieb
Abgasvolumenstrom (Überschlagsschätzung des Heißgasvolumenstromes bei Volllast, inkl. Wasserdampf)	1100 m ³ /h	600 m ³ /h
Abgaskatalysator	Engine Control Systems Europe AB, Schweden (Unikat AB), Typ EZ08W32, Edelstahlwellblechträger, Pitch: ca 2mm	HUG Engineering GmbH, Deutschland. Sonderanfertigung Austauschbarer, keramischer Wabenträger, Pitch: 8mm
Methan im Biogas		
Mittelwert ± Standardabw.	62 ± 4 % (n=935)	60 ± 2 % (n=888)
Minimum - Maximum	50 – 71 %	51 – 62 %
H ₂ S im Biogas		
Mittelwert ± Standardabw.	183 ± 80 ppm (n=935)	393 ± 477 ppm (n=888)
Minimum - Maximum	5 – 290 ppm	0 – 1921 ppm
Abgastemperatur		
Mittelwert ± Standardabw.	479 ± 19 °C (n= 1130)	465 ± 24 °C (n= 897)
Minimum - Maximum	404 – 523 °C	401 – 508 °C
Staudruck am Katalysator		
Mittelwert ± Standardabw.	10 ± 1 hPa (n= 1130)	13 ± 6 hPa (n= 897)
Minimum - Maximum	7 – 14 hPa	2 – 28 hPa

Da die beiden Anlagen in unterschiedlicher Weise betrieben wurden (A1: Dauerbetrieb, A2: Pendelbetrieb), wurden generell nur die während laufendem Motor aufgezeichneten Daten ausgewertet. Kriterium hierfür war, dass die Abgastemperatur

über 400°C liegen musste. Die Motoren beider Anlagen wurde bis auf wenige, betrieblich bedingte Ausnahmen 90 – 100% Last betrieben, eine gezielte Variation der Motorlast erfolgte nicht.

Wie in Kapitel 4.2.1 bereits erläutert, variierte der Methangehalt des Biogases während der beiden 2-monatigen Messkampagnen nur in einem engen Bereich. Schwefelwasserstoff jedoch zeigte vor allem an Anlage A2 sehr deutliche Schwankungen (siehe auch Abbildung 11 und Abbildung 12).

Die Betriebstemperatur (Abgastemperatur) der Oxidationskatalysatoren lag mit 480 bzw. 465°C im oberen Drittel des empfohlenen Bereiches von 350 – 550°C. Die hohe Betriebstemperatur (beeinflusst durch Einbauort und eine entsprechend angebrachte Wärmeisolierung) gewährleistete, dass auf dem Katalysator aus dem Abgas abgelagerte Rußpartikel des Abgases abreagieren konnten, so dass zu keiner Zeit die Gefahr einer Verstopfung des Oxidationskatalysators bestand. Der mittlere Staudruck an den Abgaskatalysatoren lag mit 10 bis 13 hPa (Maximalwert: 28 hPa) in einem für den Motorbetrieb unkritischen Bereich.

4.3.1 Mittlere Abgaszusammensetzung vor und nach dem Katalysator

Tabelle 10 bis Tabelle 14 fassen die Abgasdaten der 2-monatigen Messkampagnen an Anlage A1 und A2 zusammen. Um den direkten Bezug zwischen Biogas- und Abgasqualität zu erhalten, wurden nur die Daten ausgewertet, bei der beide Messgeräte zuverlässig in Funktion waren. Während das Biogasmessgerät der Fa. Awite nahezu problemlos betrieben werden konnte, traten am Abgasmessgerät häufiger Schwierigkeiten durch mit Ruß verstopfte Filter in der Probenahmeleitung und Ausfall der Probenahmepumpe und von einzelnen Sensoren auf. Die dadurch bedingten Ausfallzeiten lagen bei etwa 20%.

Um einen Querschnitt über den in der Praxis auftretenden Betrieb zu erhalten, wurden die Daten nicht auf Ausreißer bzw. Phasen, bei denen der Zündstrahldiesel nicht optimal lief, gefiltert. Einzige Ausnahme war der Ausfall des Turboladers an Anlage A2, der für wenige Stunden zu extrem hohen Abgasemissionen führte. Der hierbei erstellte Datensatz wird auf Seite 43 diskutiert.

Die Daten der **Kohlendioxid-** und **Sauerstoffkonzentrationen** im Abgas sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Beide wurden durch den Abgaskatalysator kaum beeinflusst. Da im Abgas vorhandene „Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe“ und Rußpartikel durch den Abgaskatalysator teilweise oxidiert wurden, ging der Sauerstoffgehalt zugunsten des Kohlendioxids minimal zurück (im Bereich der Messauflösung von 0,1%). Zum Vergleich können die Daten aus dem

Forschungsbericht der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik an vier landwirtschaftlichen Biogasanlagen herangezogen werden [GRONAUER ET AL., 2002]: Die Kohlendioxidkonzentration lag bei ihren Abgasmessungen zwischen 8,8 und 14,2%, die Sauerstoffkonzentration zwischen 4,2 und 10,4%.

Tabelle 10: Kohlendioxid- und Sauerstoffkonzentrationen vor und nach dem Katalysator

	Anlage A1 (n=1130)		Anlage A2 (n=895)	
	Vor Kat	Nach Kat	Vor Kat	Nach Kat
Kohlendioxid im Abgas in %				
Mittelwert ± Standardabw.	12,3 ± 1,6	12,5 ± 1,6	9,4 ± 0,6	9,6 ± 0,7
Minimum - Maximum	8,2 – 15,2	8,4 – 15,4	7,3 – 11,3	7,4 – 11,6
Sauerstoff im Abgas in %				
Mittelwert ± Standardabw.	5,4 ± 1,0	5,3 ± 1,0	8,1 ± 0,7	7,9 ± 0,7
Minimum - Maximum	3,1 – 9,9	2,8 – 9,9	6,6 – 10,8	6,5 – 10,9

Konzentrationen in Volumenprozent bezogen auf Trockengas.

Auch die **Stickoxidkonzentrationen** (NO und NO₂) wurden nicht durch den Katalysator beeinflusst: Eine Oxidation des primär emittierten Stickstoffmonoxides zum Stickstoffdioxid fand nicht statt.

Tabelle 11: Konzentrationen von Stickoxiden vor und nach dem Katalysator

	Anlage A1 (n=1130)		Anlage A2 (n=800)	
	Vor Kat	Nach Kat	Vor Kat	Nach Kat
Stickstoffmonoxid im ppm				
Mittelwert ± Standardabw.	935 ± 344	937 ± 339	402 ± 76	410 ± 76
Minimum - Maximum	161 – 2450	172 – 2480	228 – 602	239 – 605
Stickstoffdioxid in ppm				
Mittelwert ± Standardabw.	8 ± 7	7 ± 5	4 ± 5	1 ± 1
Minimum - Maximum	0 – 62	0 – 60	0 – 37	0 – 9
Stickoxide entspr. TA Luft als Stickstoffdioxid in mg/m ³				
Mittelwert ± Standardabw.	1950 ± 626	1940 ± 612	1030 ± 156	1032 ± 157
Minimum - Maximum	456 – 4640	483 – 4640	616 – 1470	656 – 1480

Konzentrationsangabe im ppm (Trockengas), bzw. entsprechend TA Luft auf 5% Sauerstoff und Normbedingungen umgerechnet

An beiden Anlagen wird der Grenzwert von 1000 mg/m^3 der TA Luft überschritten. Dieser Grenzwert wird üblicherweise für Zündstrahlanlagen mit einer Feuerungswärmeleistung über 1 MW herangezogen und für sehr kleine Motorenleistungen üblicherweise nicht angewandt. 71% der Messwerte von Anlage A1 lagen sogar über dem vom Bayerischen LFU für nicht immissionsschutzrechtlich genehmigungspflichtige Biogasanlagen (Feuerungswärmeleistung, <1 MW, baurechtliche Genehmigung) empfohlenen Emissionsbegrenzung von 1500 mg/m^3 [Zell. 2002]. Als eine der Ursachen hierfür wurde eine undichte Turboladerdichtung identifiziert: Nach Austausch der Dichtung lagen die Stickoxidkonzentration auch an dieser Anlage im Mittel bei 1350 mg/m^3 . Die Messungen von GRONAUER ET. AL. (2002) mit Mittelwerten zwischen $687 - 1878 \text{ mg/m}^3$ zeigen jedoch, dass eine Grenzwertüberschreitung bei Stickoxiden an landwirtschaftlichen Biogasanlagen kein Sonderfall ist.

Lachgas (N_2O) spielt in Bezug auf den Treibhauseffekt mit einer 300-mal höheren Klimarelevanz als CO_2 eine wichtige Rolle. Daher wurde je eine Stichprobe des Abgases vor und nach dem Oxidationskatalysator an Anlage A1 in einem Gasbeutel genommenen und auf ihren Lachgasgehalt untersucht. Vom Institut für Pflanzenernährung der Universität Bonn wurden Lachgaskonzentrationen von 2,6 (Rohgas) bzw. 2,9 ppm (Reingas)* gemessen. Erhöhte Emissionen von Lachgas durch katalytische Bildung am Oxidationskatalysator, wie sie an einem mit Rapsöl betriebenen BHKW mit Pt-Katalysator beschrieben sind [LÖSER ET AL. 1998], wurden nicht festgestellt. Ihre Untersuchungen waren deutlich umfangreicher (mehrere Wiederholungen, Untersuchung verschiedener Lastzustände). Mittels online-Messungen wurden Lachgaskonzentrationen von $< 1 \text{ mg/m}^3$ im Rohgas und 10 bis 15 mg/m^3 im Reingas festgestellt.

Anders als die thermisch aus dem Luftstickstoff gebildeten Stickstoffoxide, ist **Schwefeldioxid** brennstoffbürtig und im wesentlichen auf Schwefelwasserstoff im Biogas zurückzuführen. In Abbildung 14 ist der Verlauf der Schwefeldioxidkonzentration (Abgas vor Katalysator) und der Schwefelwasserstoffkonzentration (Biogas) am Beispiel von Anlage A2 dargestellt. Beide Kurven verlaufen nahezu exakt parallel, was einerseits die Qualität der Messungen mit den beiden Analysengeräten (Testo 360 für Rauchgas und für das Biogas das Messgerät der Fa. Awite) verdeutlicht und andererseits nahe legt, dass wie bereits in Kapitel 4.2.2 diskutiert,

* Bezogen auf 5% Sauerstoff im Abgas und Normbedingungen entsprechen die Konzentrationen etwa 5 mg/m^3

andere (organische) Schwefelkomponenten an dieser Anlage keine bedeutende Rolle spielten (vgl. Tabelle 7).

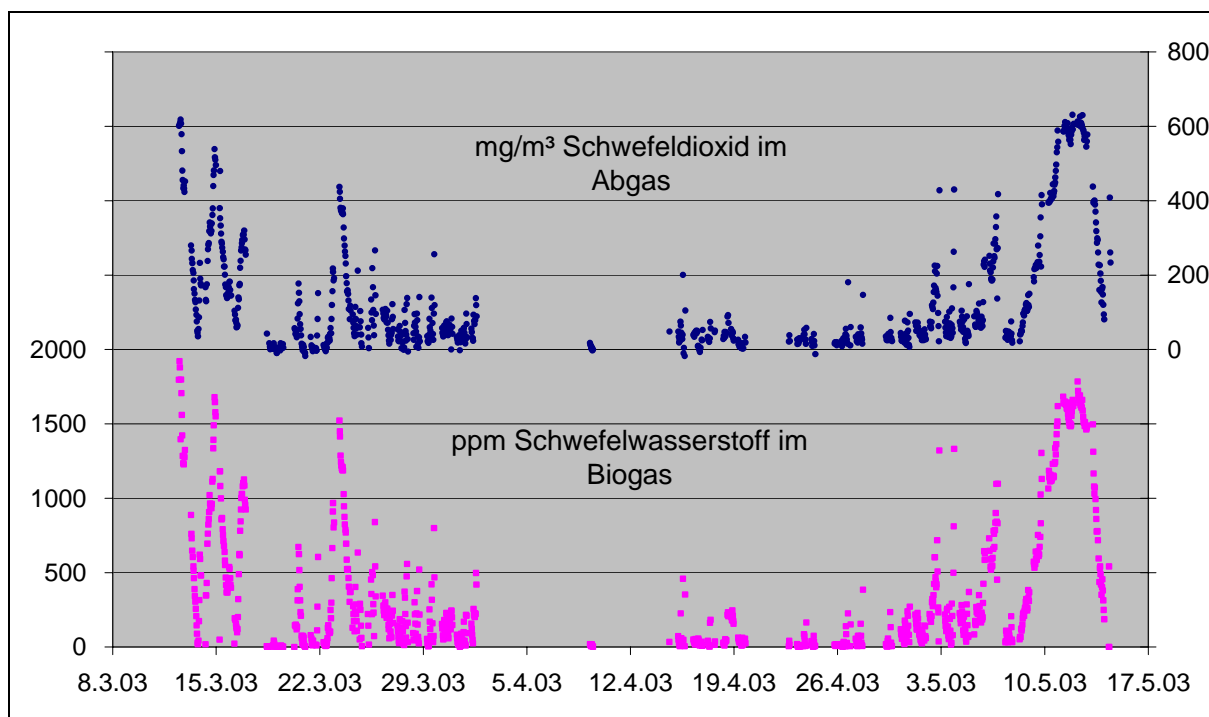


Abbildung 14: Verlauf der Schwefeldioxidkonzentration (Abgas vor Katalysator) und der Schwefelwasserstoffkonzentration (Biogas) am Beispiel von Anlage A2

Fehlende Messwerte sind auf den Ausfall der Abgasmesstechnik bzw. der Datenaufnahme am Biogasmessgerät zurückzuführen

Konzentrationen im Abgas entsprechend TA Luft auf 5% Sauerstoff und Normbedingungen umgerechnet

Schwefeldioxid im Abgas wurde durch den Oxidationskatalysator an Anlage A1 zu etwa 60% in Schwefeltrioxid, dem Anhydrid der Schwefelsäure, überführt. Der Katalysator an Anlage A2 zeigte eine etwas geringere Neigung zur Schwefeldioxidoxidation: Die Umsatzrate lag im Durchschnitt bei ca. 25%*.

Der Grenzwert für Schwefeloxide der TA Luft von 350 mg/m³ wurde an beiden Anlagen nur kurzzeitig bei Schwefelwasserstoffspitzen im Biogas überschritten. Zu beachten ist hierbei, dass das durch den Katalysator gebildete Schwefeltrioxid mit den i.d.R. eingesetzten Abgasmessgeräten nicht erfasst wird. Schwefeltrioxid und die bei Unterschreitung des Säuretaupunktes auf den Oberflächen kondensierende Schwefelsäure können zudem zu erheblichen Korrosionsproblemen an Abgaswärmetauscher und Abgasanlage führen.

* Ausgewertet wurden nur die Daten mit relativ konstanter Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas, um durch die je 2 x 4 minütige Probenahme verursachte Artefakte auszuschließen.

Tabelle 12: Schwefeldioxidkonzentrationen vor und nach dem Katalysator

	Anlage A1 (n=1130)		Anlage A2 (n=800)	
	Vor Kat	Nach Kat	Vor Kat	Nach Kat
Schwefeldioxid in mg/m ³				
Mittelwert ± Standardabw.	132 ± 52	52 ± 17	140 ± 165	116 ± 114
Minimum - Maximum	53 – 301	18– 116	0 – 631	0 – 484

Konzentrationen entsprechend TA Luft auf 5% Sauerstoff und Normbedingungen umgerechnet

Haupteinsatzgebiet von Oxidationskatalysatoren ist die Minderung der **Kohlenmonoxidkonzentrationen** im Abgas. Die mittleren Kohlenmonoxidkonzentrationen lagen im Rohgas mit 1810 mg/m³ für Anlage A1 und mit 2080 mg/m³ für Anlage A2 in der Nähe des Emissionsgrenzwertes nach TA Luft [BMU 2002] (2000 mg/m³ für eine Feuerungswärmeleistung unter 3 MW). Nach Reparatur der Turboladerdichtung an Anlage A1 lagen die Kohlenmonoxidemissionen mit im Mittel 1480 mg/m³ deutlich niedriger. An beiden Anlagen traten CO-Spitzen von bis zu fast 4000 mg/m³ auf, wie sie auch bei Messungen an anderen landwirtschaftlichen Anlagen gemessen wurden [GRONAUER ET AL., 2002].

Tabelle 13: Kohlenmonoxidkonzentrationen vor und nach dem Katalysator

	Anlage A1 (n=1130)		Anlage A2 (n=895)	
	Vor Kat	Nach Kat	Vor Kat	Nach Kat
Kohlenmonoxid in mg/m ³				
Mittelwert ± Standardabw.	1810 ± 518	111 ± 67	2080 ± 415	436 ± 112
Minimum – Maximum	134 – 3930	18 – 365	1310 – 3940	268 – 851

Konzentrationen entsprechend TA Luft auf 5% Sauerstoff und Normbedingungen umgerechnet

Durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators wurden die Kohlenmonoxidemissionen deutlich unter den Grenzwert der TA Luft gesenkt: Die CO-Minderungseffizienz (CO_{eff}) lag im Mittel für Anlage A1 bei 95% und für Anlage A2 bei 79%. Als CO-Minderungseffizienz wurde der Quotient der jeweiligen nahezu zeitgleich bestimmten Wertepaare vor und nach dem Katalysator entsprechend gemittelt:

$$CO_{\text{eff}} = 1 - [CO_{\text{nach}}] / [CO_{\text{vor}}]$$

mit: CO_{eff} = CO-Minderungsaktivität

[CO_{nach}] = CO-Konzentration in mg/m³ nach dem Katalysator (Reingas)

[CO_{vor}] = CO-Konzentration in mg/m³ vor dem Katalysator (Rohgas).

Mögliche Ursachen für die höhere Effektivität des Katalysators an Anlage A1 werden im Kapitel 4.3.2 diskutiert.

Methan, Ethen und Formaldehyd sind bei landwirtschaftlichen Biogasverbrennungsmotoranlagen mit einer Feuerungswärmeleistung unter 1 MW i.d.R. nicht limitiert, nur bei immissionsschutzrechtlich genehmigungspflichtigen Anlagen ist entsprechend der TA Luft ein Formaldehydgrenzwert von 60 mg/m³ einzuhalten [ZELL, 2002]. Methan gelangt zu einem kleinen Anteil aus dem Biogas als Methanschleupf (z.B. durch Ventilüberschneidungen) unverbrannt ins Abgas, Formaldehyd und Ethen sind im Zündstrahlmotor gebildete Produkte unvollständiger Verbrennung.

Das Abgas beider Anlagen wurde am Anfang und Ende der jeweiligen Messkampagne mit dem FT-IR-Spektrometer vermessen. Die Konzentrationsangaben in Tabelle 14 sind nur als Richtwerte zu interpretieren, da auf eine für diese Messung speziell angepasste Kalibrierung des Messgerätes verzichtet wurde.

Die klimarelevanten Methanemissionen wurden durch den Oxidationskatalysator nicht oder nur in sehr geringem Umfang reduziert. LAMPERT ET AL. (1997) und MOWERY ET AL. (1999) berichten übereinstimmend, dass Methan nur an frisch installierten Oxidationskatalysatoren umgesetzt wird – selbst geringe Konzentrationen von 1-10 ppm Schwefeldioxid im Abgas (entspr. ca. 3 - 30 mg/m³) führten bei ihren Untersuchungen innerhalb weniger Stunden zur Inaktivierung der katalytischen Methanoxidation.

Die weniger oxidationsstabilen Verbindungen Ethen und vor allem das im Bereich des in der TA Luft genannten Grenzwerts von 60 mg/m³ emittierte Formaldehyd wurden durch die Oxidationskatalysatoren beider Anlagen deutlich umgesetzt. Eine Verringerung der katalytischen Aktivität während des 2-monatigen Betrieb des Oxidationskatalysators war für diese Substanzen ebenso wenig wie für Kohlenmonoxid (s.o.) erkennbar.

Tabelle 14: Organische Abgaskomponenten

	Anlage A1		Anlage A2	
	Vor Kat	Nach Kat	Vor Kat	Nach Kat
Methan in mg/m ³	300	300	800	800
Ethen in mg/m ³	30	10	50	20
Formaldehyd in mg/m ³	100	20	200	50

Mittlere Konzentrationen aus den beiden Messungen am Anfang und am Ende der beiden Messkampagnen (Richtwerte, da nicht kalibriert)
entsprechend TA Luft auf 5% Sauerstoff und Normbedingungen umgerechnet

4.3.2 Einflussfaktoren auf die Katalysatoraktivität

Einen wesentlichen Einfluss auf die Wirksamkeit der Abgasreinigung hat der Aufbau des Oxidationskatalysators. Der an Anlage A1 eingebaute Katalysator besteht aus einem Edelstahl-Wellblechträger, mit relativ engen Kanälen (Abbildung 15, links). Hierdurch ist das Oberfläche/Katalysatorvolumen-Verhältnis wesentlich höher als bei dem Katalysator an Anlage A2 mit deutlich größerer Wabenstruktur aus Oxidkeramik (Abbildung 15, rechts). Bei letzterem ist die Gefahr einer Verstopfung deutlich verringert.

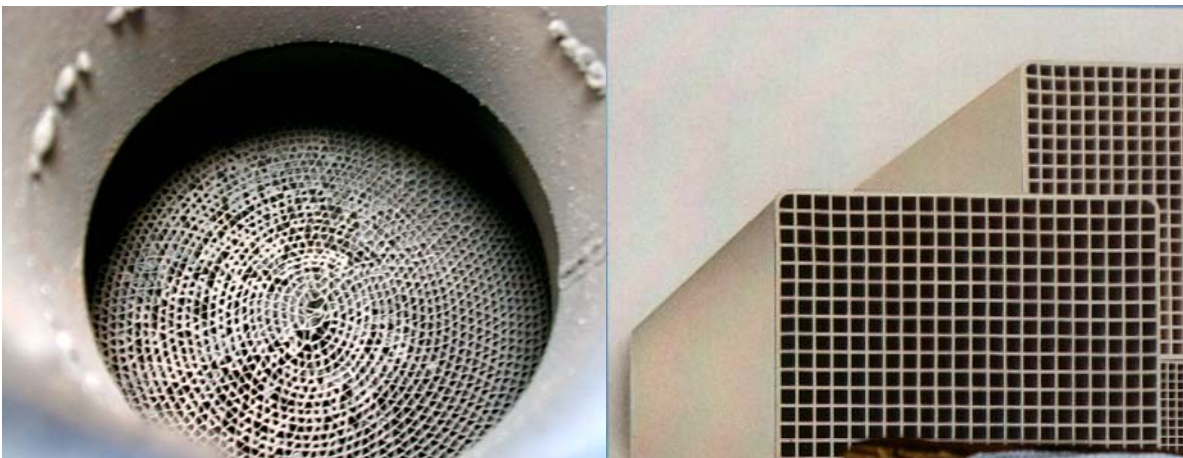


Abbildung 15: Innenaufbau der eingesetzten Oxidationskatalysatoren

Abbildung rechts aus HUG (2003)

Wie oben beschrieben zeigte der Katalysator an Anlage A1 eine höhere CO-Minderungsaktivität als der Katalysator an Anlage A2, jedoch auch eine erhöhte Oxidation von Schwefeldioxid zum vor allem aus Korrosionsaspekten unerwünschten Schwefeltrioxid.

Der mittlere Staudruck an den Abgaskatalysatoren veränderte sich bei beiden Katalysatoren während des 2-monatigen Betriebes nicht wesentlich. Ein Zusetzen durch erhöhte Rußemissionen, das bei dem in Kapitel 4.1 untersuchten Katalysator zum Ausbau geführt hatte, wurde bei keinem der beiden Katalysatoren beobachtet. Der Abgasstaudruck war im Wesentlichen durch variierende Abgasvolumenströme (vor allem an Anlage A2) beeinflusst und lag mit maximal 28 hPa in einem für das Zündstrahlaggregat und den Turbolader unkritischen Bereich.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Katalysatoraktivität ist die unterschiedliche Betriebsweise der beiden Anlagen. Der Verbrennungsmotor an Anlage A1 wurde nahezu ohne Pause (bis auf kurze Unterbrechungen durch Wartungs- und Reparaturarbeiten) kontinuierlich betrieben, der Motor von Anlage A2 dagegen im Pendelbetrieb. Da der Motor in der Regel nur 16 Stunden pro Tag lief (6 – 22 Uhr) ist

die effektive Betriebszeit des Katalysators an Anlage A2 entsprechend geringer. Die Belastung des Katalysators ist jedoch deutlich höher, da beim täglichen Kaltstart des Motors jedes Mal der Taupunkt durchlaufen wird und eine erhöhte Rußemission aus dem Zündstrahlaggregat stattfindet.

Der in Anlage A1 eingesetzte Katalysator wurde uns aus einem vorherigen Projekt vom Bayerischen LfU [SCHATTNER & WINDERL, 2001] zur Verfügung gestellt. Bei der von der bayerischen Landesanstalt für Landtechnik durchgeführten einmonatigen Messkampagne an einer anderen Biogasanlage, die mit demselben Motor ausgestattet war, wies der Katalysator bei einer Angastemperatur von 350 - 450°C eine CO-Minderungseffektivität von 85 – 95% auf. Die Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas der untersuchten Anlage waren überraschend niedrig (0 bis maximal 36 ppm), abgesehen von zwei deutlichen H₂S-Spitzen. Nach der ersten H₂S-Spitze von 1400 ppm traten leicht erhöhte CO-Konzentrationen im Reingas auf (Anstieg von 84 mg/m³ auf 114 mg/m³). Als Ursache für diesen Anstieg wurde der erhöhte Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas vermutet, er könnte aber auch auf geänderte Abgastemperaturen oder auf erhöhte Rußemissionen (verursacht z.B. durch veränderte Ventilsteuerzeiten oder defekte Einspritzdüsen) zurückzuführen sein.

Der zeitliche Verlauf der CO-Minderungseffizienz an **Anlage A1** ist in Abbildung 16 dargestellt, zusammen mit der Schwefeldioxidkonzentration im Rohgas. Schwefeldioxid hat bei in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zumindest auf die Methanoxidation stark inhibierende Wirkung gezeigt [LAMPERT ET AL. 1997 und MOWERY ET AL. 1999].

Die Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas der Anlage A1 lagen mit im Mittel 183 ppm auf einem relativ konstanten, niedrigen Niveau (siehe Kapitel 4.2.1). Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der CO-Minderungsaktivität des Katalysators und Schwefeldioxid im Abgas ist nicht zu erkennen. Die CO-Minderungsaktivität lag im Mittel über alle Messwerte bei 95%.

Auffällig ist der Anstieg der Katalysatoraktivität innerhalb der ersten Woche nach Einbau am 24.10. von 91% auf 98%. Da der Katalysator aus der vorherigen Messkampagne stark verrußt war, wurde er vor dem Einbau mit Wasser vorsichtig gereinigt, um die Katalysatoroberfläche von anhaftendem Ruß zu befreien. Am wash-coat sorbiertes Wasser und noch auf der Katalysatoroberfläche verbliebener Ruß wurden wahrscheinlich in der ersten Betriebswoche nach Wiedereinbau vom heißen Abgas entfernt. Möglicherweise hängt der Anstieg der Katalysatoraktivität mit diesen

Regenerationsprozessen der katalytisch wirksamen Oberfläche (Desorption von Wasser bzw. Oxidation von anhaftendem Ruß) zusammen.

Der in den anschließenden 4 weiteren Wochen erkennbare langsame Rückgang der Katalysatoraktivität von 98% auf etwa 93% ist vermutlich nicht, wie zunächst angenommen, auf eine kumulative Inhibierung durch Schwefeldioxid zurückzuführen. Zunehmende Undichtigkeiten an der Turboladerdichtung führten zu einer erhöhten Rußemission des Zündstrahlmotors (erkennbar an einer leichten, aber deutlich sichtbaren Abgasfahne). Der Differenzdruck am Katalysator blieb zwar nahezu konstant (keine Verstopfungsgefahr!), doch die wirksame Oberfläche des Oxidationskatalysators wurde wahrscheinlich zunehmend mit Ruß und schwerflüchtigen organischen Verbrennungsprodukten belegt. Nachdem das Problem erkannt war, wurde die Turboladerdichtung am 4.12. vom Anlagenbetreiber ausgetauscht. In Folge waren sowohl die CO- und NO_x- als auch die Rußemissionen deutlich reduziert.

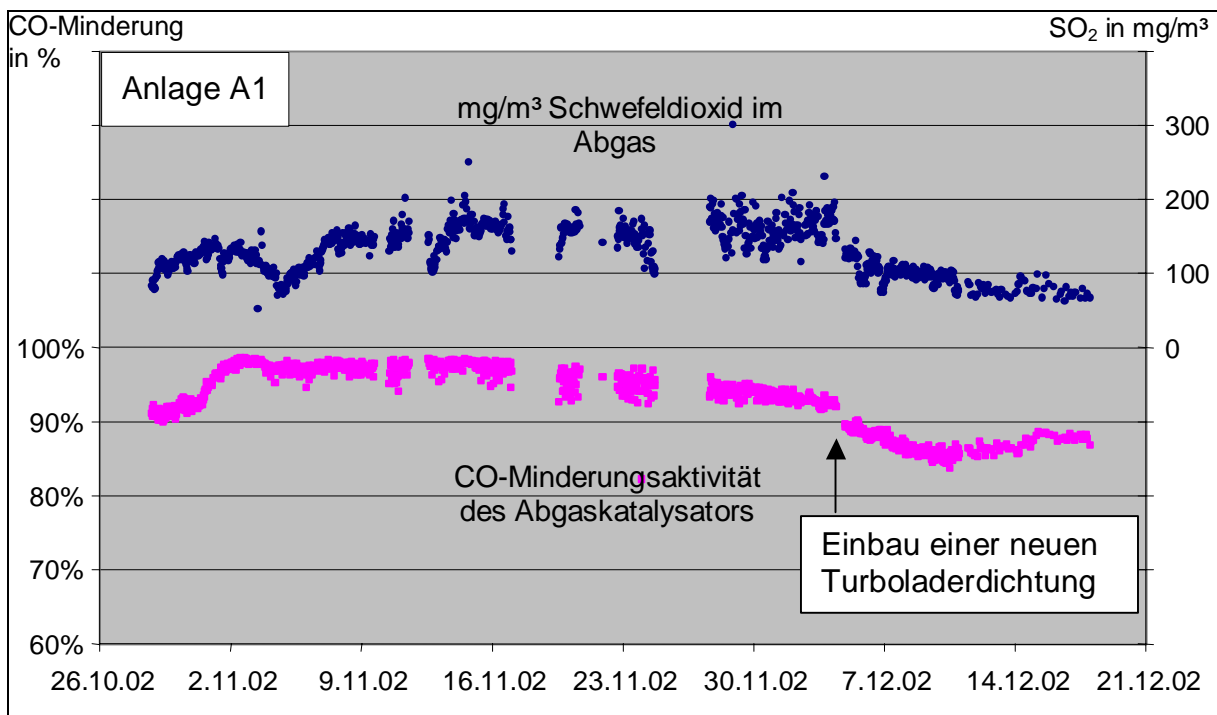


Abbildung 16: Verlauf der CO-Minderungsaktivität und Schwefeldioxid im Abgas, Anlage A1

Der Katalysatoreinbau erfolgte an Anlage A1 bereits am 24.10. 2002, die Abgasmessungen konnten aber aufgrund von Problemen mit dem Analysengerät erst am 28.10. beginnen.

Fehlende Messwerte sind auf den Ausfall der Abgasmesstechnik und Motorstillstandszeiten zurückzuführen.

Der deutliche Rückgang des Oxidationsvermögens des Katalysators auf unter 90% nach dem 4.12. verlief parallel mit einem Rückgang der Abgastemperaturen von 20-30°C. Auf den Einfluss der Abgastemperatur auf die CO-Minderung wird am Ende des Abschnittes noch genauer eingegangen.

Abbildung 17 zeigt den Verlauf der Schwefeldioxidkonzentration und der CO-Minderungsaktivität des Katalysators an **Anlage A2**. Obwohl die Schwefeldioxidkonzentrationen an dieser Anlage verhältnismäßig hoch waren und, wie in Kapitel 4.2.1 erläutert, starken Schwankungen unterlagen, ist auch hier kein deutlicher Einfluss von Schwefeldioxid auf die Katalysatoraktivität erkennbar.

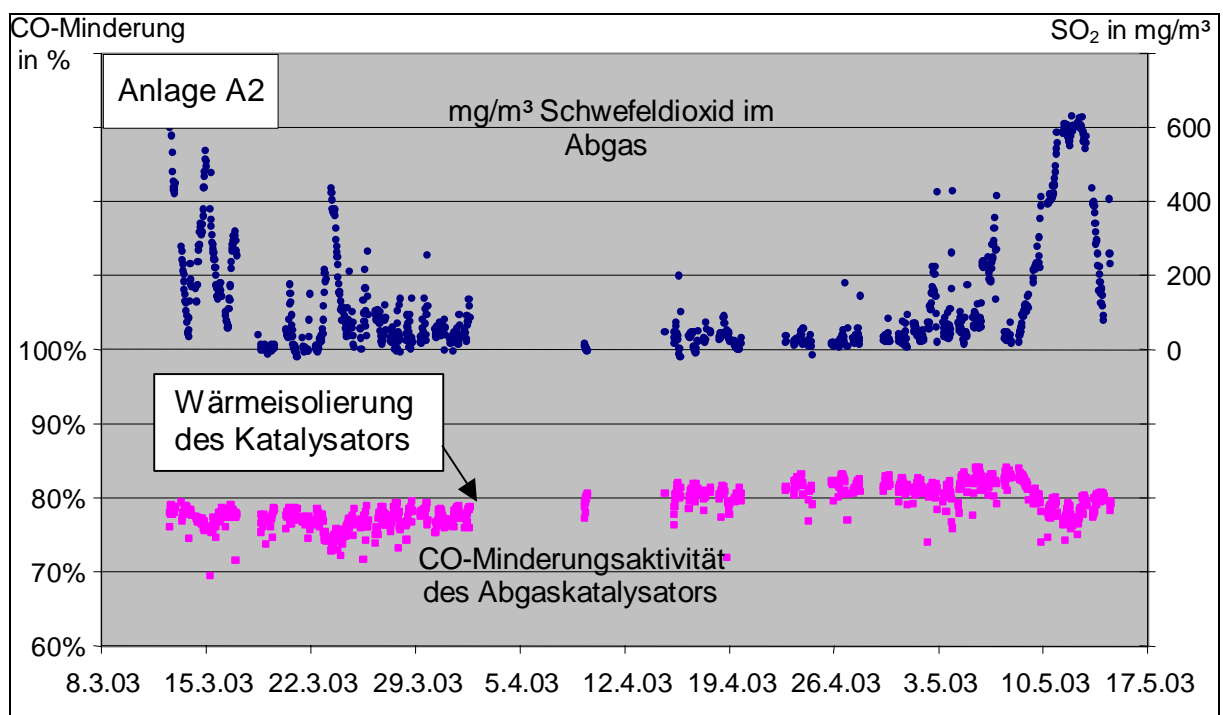


Abbildung 17: Verlauf der CO-Minderungsaktivität und Schwefeldioxid im Abgas, Anlage A2
Fehlende Messwerte sind auf den Ausfall der Abgasmesstechnik und Motorstillstandszeiten zurückzuführen.

Die CO-Minderungseffizienz lag im Mittel über die gesamte Messkampagne bei 79%. Lediglich am 15.3. und 23.3. sowie die gegen Ende der Messkampagne (8.5. bis 15.5.) auftretenden sehr hohen Schwefelwasserstoffgehalte im Biogas (4 Tage lang über 1000 ppm) und die damit verbundenen hohen Schwefeldioxidkonzentrationen im Abgas führten zu einem leichten, vorübergehenden Rückgang der Oxidationsleistung des Abgaskatalysators. Der Katalysator blieb in Absprache mit dem Anlagenbetreiber und dem Katalysatorhersteller (FA. HUG-Engineering) auch nach Abbau der Online-Messtechnik weiter in Betrieb. Bei einer ersten Kontrollmessung durch die Fa HUG

am 25.6. wurden 1790 mg/m^3 Kohlenmonoxid im Rohgas und 260 mg/m^3 im Reingas gemessen, entsprechend einer Minderungsaktivität von 85%. Hinweise auf eine Inaktivierung des Oxidationskatalysators sind somit auch nach 1500 effektiven Betriebsstunden (entsprechend 3,5 Monaten Pendelbetrieb) nicht erkennbar. Vielmehr lag die CO-Minderung bei dieser Messung sogar etwas höher, was aber auf die höhere Abgastemperatur von $508 - 514^\circ\text{C}$ zurückgeführt werden kann (siehe unten).

Auch an dieser Anlage gab es Probleme mit dem Turbolader, die bei einem Komplettausfall am 17.3. zu extrem hohen Abgastemperaturen von 540°C , 3500 mg/m^3 CO im Abgas und starken Rußemissionen für etwa 4 Stunden führten. Auswirkungen dieser Betriebsstörung auf den Abgasstaudruck oder die CO-Minderungsaktivität des Katalysator traten nach Einbau eines neuen Turboladers am 18.3. durch den Betreiber nicht auf.

Am 31.3. wurde der Katalysator und das Abgasrohr zwischen Katalysator und Motor zusätzlich mit Glasseide isoliert. Als Folge ist die Abgastemperatur um ca. 30°C angestiegen. Die um im Mittel um 4% erhöhte CO-Minderungsaktivität in der Zeit nach dem 31.3. ist in der Darstellung in Abbildung 17 schwach zu erkennen.

Abbildung 18 zeigt die **Temperaturabhängigkeit** der CO-Minderungsaktivität der eingesetzten Oxidationskatalysatoren deutlicher. Hierbei wurden die Daten in drei bzw. zwei Gruppen geteilt: Für Anlage A1 ist das die Einlaufphase des bereits gebrauchten Katalysators nach der Reinigung, gefolgt von 4 Wochen „Normalbetrieb“ (mit undichter Turboladerdichtung) und den 3 weiteren Wochen nach Einbau einer neuen Turboladerdichtung (mit deutlich geringerer Abgastemperatur). Auffällig ist vor allem der starke Streubereich während des „Normalbetriebs“ mit undichter Turboladerdichtung in der 2. – 5. Woche. Der Defekt der Dichtung trat anscheinend nicht schlagartig auf, sondern intermittierend auftretende, mit der Zeit größer werdende Undichtigkeiten führten zu einer geringeren Ladeluftmenge und zu erhöhten Ruß- und Kohlenmonoxid- und Stickoxidemissionen. An Anlage A2 wurden zwei Bereiche unterschieden, da hier erst 3 Wochen nach Inbetriebnahme des Katalysators eine Wärmeisolierung des Oxidationskatalysators und des Abgasrohres erfolgte.

Obwohl die Einzeldaten relativ stark streuen, ist der Trend, dass höhere Abgastemperaturen einen höheren CO-Umsatz ermöglichen, eindeutig erkennbar.

Als Ursache für diesem Temperatureffekt kommen eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zugunsten des gebildeten Kohlendioxides und eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit auf dem Katalysator ebenso in Frage, wie eine Regenerierung der Katalysatoroberfläche durch vermehrte Oxidation von an der Oberfläche befindlichen Rußpartikeln und eine von LAMBERT ET AL. (1997) und MOWERY ET AL. (1999) diskutierte temperaturabhängige Migration von sorbiertem

Schwefeltrioxid. Welches der entscheidende Prozess bei den hier dargestellten Untersuchungen war, ist nach unserer Meinung für den praktischen Einsatz von untergeordneter Bedeutung und kann nur mit Hilfe entsprechender Laborexperimente unter definierten Bedingungen geklärt werden.

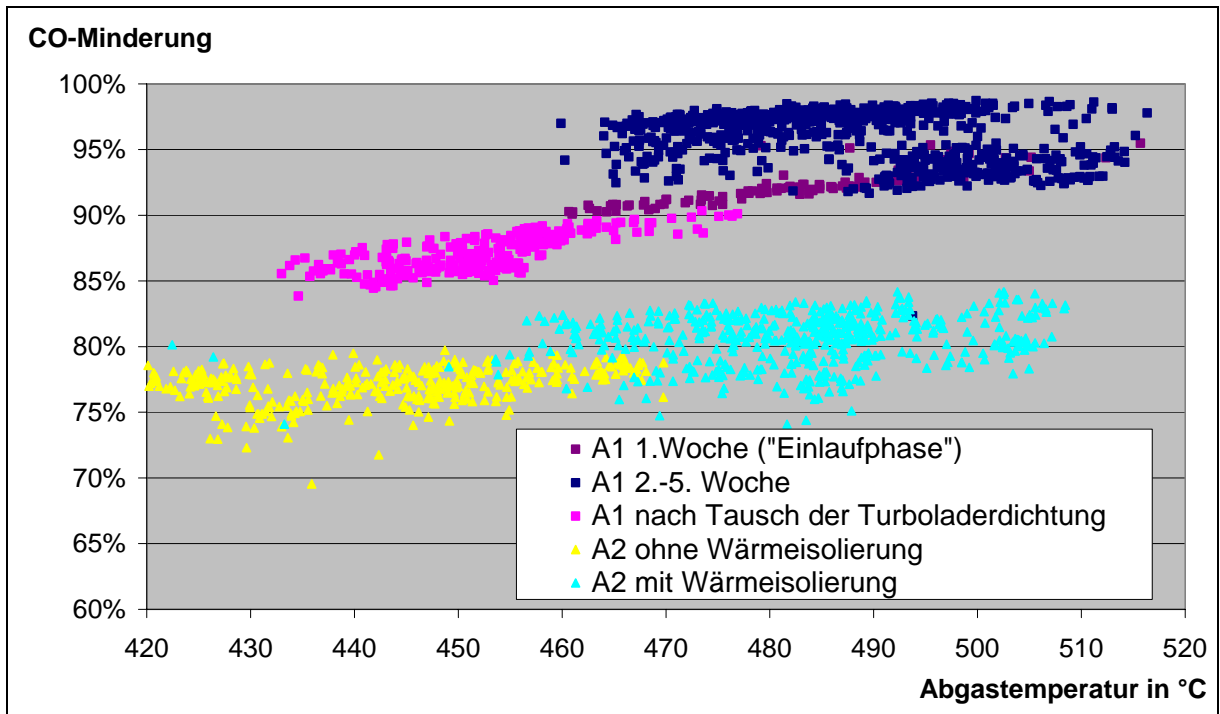


Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit der CO-Minderungsaktivität

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Ergebnisse der Biogasuntersuchungen

Die untersuchten Biogase der 10 untersuchten Anlagen hatten einem Methangehalt von im Mittel 55 % und waren somit für eine motorische Nutzung gut geeignet.

- Der Schwefelwasserstoffgehalt der Biogase lag im Mittel über alle Messungen (10 Anlagen je 3 Messungen) bei 800 ppm, Maximalwerte über 2000 ppm wurden an drei Anlagen gemessen. Nur eine der zehn Anlagen hatte bei allen drei Messungen einen Schwefelwasserstoffgehalt unter 200 ppm
- Die Schwefelwasserstoffkonzentrationen unterlagen deutlichen betriebsbedingten (von Anlage zu Anlage) und zeitlichen Variationen (innerhalb der 2-stündigen Probenahme und von Messung zu Messung an der selben Anlage). Erhöhte Schwefelwasserstoffkonzentrationen wurden kurz nach Einschalten des Rührwerkes des Fermenters und nach Zugabe von Substrat festgestellt. Als Ursachen hierfür wurden die Aufenthaltszeit des Biogases im Rohrleitungssystem bzw. Gasspeicher, möglicherweise Grenzbelastung des Fermenters mit Substrat mit entsprechenden pH-Wert-Änderungen sowie die (Fehl-)Einstellung der i.d.R. biologischen Entschwefelung identifiziert. Aufgrund dieser Überlagerungen ist eine Korrelation zwischen dem Inputmaterial und den Biogasbestandteilen mit dem erstellten Datensatz nicht möglich.
- Methanthiol, Propanthiole, Butanthiole, Dimethylsulfid und Thiophene wurden als Hauptvertreter der organischen Schwefelverbindungen im Biogas identifiziert. Auch ihre Konzentrationen unterlagen starken Variationen. Mit einem Konzentrationsbereich von <1 bis etwas über 100 ppm waren sie ein bis drei Größenordnungen geringer konzentriert als Schwefelwasserstoff und spielen daher nur eine untergeordnete Rolle.
- Während an 9 Anlagen kein oder nur geringe Mengen Ammoniak (< 2 bis max 26 ppm) nachgewiesen werden konnten, lag die Konzentration bei einer Anlage mit Speiserestverwertung mit 40 bis 100 ppm deutlich höher. Ein klarer Zusammenhang zwischen dem Inputmaterial und dem Ammoniakgehalt im Biogas kann jedoch mit Hilfe dieser Stichprobenmessungen nicht abgeleitet werden. Neben dem Anteil organischen Stickstoffs im Inputmaterial sind wahrscheinlich vor allem Temperatur und pH-Wert im Fermenter die wesentlichen Größen, die die Ammoniakkonzentration im Biogas beeinflussen
- Organische Silizium- und Phosphorkomponenten konnten in keiner der Biogasproben der landwirtschaftlichen Biogasanlagen nachgewiesen werden.

5.2 Ergebnisse der Abgas- und Katalysatoruntersuchungen

An einem inaktivierten Katalysator mit ca. 12000 Betriebsstunden wurden orientierende Messungen zur Elementarzusammensetzung durchgeführt, um erste Hinweise zu potentiellen Schadkomponenten im Biogas und möglicher Schadursachen zu erhalten. Der untersuchte Katalysator war, wahrscheinlich aufgrund einer falscher Einbauposition (zu kalt), sehr stark mit schwarzen Ablagerungen (Ruß) zugesetzt. Kohlenstoff, Schwefel und Eisen wurden als Hauptkomponenten der Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche identifiziert. Als weitere potentiell katalysatorschädigende Elemente wurden Spuren von Zink, Phosphor Kupfer, Silizium und Blei in den Ablagerungen nachgewiesen.

Um Informationen zur Inaktivierung von Oxidationskatalysatoren im praktischen Einsatz zu erhalten, wurden an zwei Biogasanlagen Oxidationskatalysatoren eingebaut und die Biogas- und Abgasqualität über je zwei Monate online erfasst. Der erste Katalysator wurde an einer Anlage mit verhältnismäßig konstanten, niedrigen Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Dauerbetrieb eingesetzt, die nahezu ausschließlich Speisereste als Substrat einsetzte. Der zweite Katalysator eines anderen Herstellers kam an einer typischen, kleineren landwirtschaftlichen Biogasanlage (Schweinegülle und Co-Fermentate) mit z.T. sehr hohen Schwefelwasserstoffgehalten im Brenngas im Pendelbetrieb zum Einsatz.

- Die eingesetzten Oxidationskatalysatoren waren in der Lage, Kohlenmonoxid im Abgasstrom deutlich unter den in der TA Luft genannten Grenzwert für Zündstrahlaggregate von 2000 mg/m³ zu senken. Dieses gelang auch, wenn durch Defekte am Zündstrahlaggregat CO-Spitzen von fast 4000 mg/m³ im Rohgas auftraten. Die mittlere CO-Minderung durch die beiden Oxidationskatalysatoren von zwei unterschiedlichen Herstellern lag bei 79% bzw. 95%.
- Auch Formaldehydemissionen konnten durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators auf etwa 1/4 - 1/5 reduziert werden und lagen damit unter dem in der TA Luft für immissionsschutzrechtlich genehmigungspflichtige Anlagen genannten Grenzwert von 60 mg/m³.
- Die eingesetzten Katalysatoren zeigten kein Oxidationsvermögen für das trotz seiner Klimarelevanz gemäß der TA Luft für Motoren nicht limitierte Methan, das aufgrund unvollständiger Verbrennung bzw. Ventilüberschneidungen aus dem Biogas stammt (Methanschlupf).
- Schwefeldioxid, das bei Verbrennung des schwefelwasserstoffhaltigen Biogases mit dem Abgas emittiert wird, wurde durch die Oxidationskatalysatoren zu einem erheblichen Anteil (25 bzw. 60%) in Schwefeltrioxid, das Anhydrid der Schwefel-

- säure, überführt. Der Grenzwert der TA Luft von 350 mg/m³ für Schwefeloxide wurde nur kurzzeitig bei extremen Schwefelwasserstoffgehalten im Biogas überschritten
- Stickstoffoxidemissionen (NO, NO₂) wurden durch den Einsatz der Oxidationskatalysatoren nicht beeinflusst.
 - Eine irreversible Inaktivierung der Katalysatoren konnte während des 2-monatigen Betriebes an keiner der beiden Anlagen festgestellt werden. Schwefelwasserstoffkonzentrationsspitzen im Biogas der zweiten Anlage von bis zu 2000 ppm führten lediglich zu einer kurzzeitigen Minderung der CO-Oxidationseffizienz von 82 auf 77%. Aus den Messungen an der ersten Anlage ergaben sich Hinweise darauf, dass Rußpartikel im Abgas die Katalysatoroberfläche belegen können und so seine Aktivität herabsetzen.
 - Als ein Parameter, der die Leistung der Oxidationskatalysatoren deutlich beeinflusst, wurde die Temperatur identifiziert. Der Kohlenmonoxidumsatz des an der ersten Anlage eingebauten Katalysators war bei einer Abgastemperatur von 480°C um fast 5% höher als bei 430°C. Es konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob hierfür eine Verschiebung des CO-Reaktionsgleichgewichtes bzw. der CO-Reaktionsgeschwindigkeit oder eine Regenerierung der Katalysatoroberfläche verantwortlich ist.
 - Ein für den Motor kritischer Abgasstaudruck durch Zusetzen des Katalysators mit Rußpartikeln trat während der beiden 2-monatigen Versuchskampagnen nicht auf.

5.3 Einsetzbarkeit von Oxidationskatalysatoren, offene Fragen und Ausblick

Im Rahmen es Projektes wurden zwei 2-monatige Messkampagnen und stichprobenartige Biogasanalysen an 10 Anlagen durchgeführt. Die Untersuchungen lieferten wichtige Hinweise zur Einsetzbarkeit und Funktionsfähigkeit von Oxidationskatalysatoren und Daten zur Zusammensetzung von Biogas aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Um den ökologisch sinnvollen Einsatz eines Oxidationskatalysators jedoch für landwirtschaftliche Anlagen uneingeschränkt empfehlen zu können, müssen Langzeituntersuchungen zum Dauerverhalten durchgeführt werden.

Folgende Fragen sollten hierbei geklärt werden:

- Ist der Katalysator auch über einen längeren Zeitraum (mehrere Jahre) zur ökologisch sinnvollen Emissionsminderung an Biogasanlagen einsetzbar?
- Mit welchen Kosten/Folgekosten ist der Einsatz eines Oxidationskatalysators verbunden?

Der an Anlage A1 eingebaute Katalysator kostet derzeit etwas über 2000 € (Angabe der Fa. Schnell, Komplettpreis ohne Einbau). Beim Katalysator der Anlage A2 kann der Keramikwabenkörper einzeln getauscht werden. Hierbei müssen für Wabenkörper ohne Gehäuse/Flansche/Dichtmaterial und Arbeitszeit etwa 150 € veranschlagt werden (Angabe der Fa. HUG). Bei den Folgekosten muss insbesondere berücksichtigt werden, ob und in welchem Umfang gebildetes SO_3 zu einer erhöhten Korrosion am nachgeschalteten Abgaswärmetauscher führt und dessen Standzeit verringert.

Um Aussagen über das Langzeitverhalten eines Oxidationskatalysators zu erhalten wurde der Katalysator an Anlage A2 weiterhin in Betrieb gelassen. Das Abgas vor und nach dem Katalysator wird stichprobenartig von der Fa. HUG gemessen und in Hinblick auf die Katalysatoraktivität ausgewertet. Aus diesen Daten sollten sich weitere Hinweise zur Dauereinsatztauglichkeit ergeben. Da die Anlage jedoch (für landwirtschaftliche Anlagen untypisch) keinen Abgaswärmetauscher besitzt, können Korrosionsprobleme an der nachgeschalteten Abgasanlage nicht bei diesen Langzeitmessungen erfasst werden.

Schwefelwasserstoff ist die Hauptstörkomponente im Biogas aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Ein hoher Schwefelwasserstoffgehalt kann zu Korrosionsproblemen an Fermenter und BHKW führen und hat daher eine entsprechende Ökonomische Relevanz. Das aus Schwefelwasserstoff bei der motorischen Nutzung entstehende Schwefeldioxid hat bei unseren je 2 Monate dauernden Untersuchungen den zur Abgasreinigung eingesetzten Oxidationskatalysator entgegen den ursprünglichen Annahmen und Hinweisen aus der Literatur nicht irreversibel zerstört. Es wird aber als Schwefeloxid (SO_2 bzw. SO_3) mit dem Abgas in die Atmosphäre abgegeben und sollte daher alleine schon aus ökologischen Aspekten verringert werden, auch wenn der Schwefeloxid-Grenzwert der TA-Luft nur in Ausnahmen überschritten wird.

Ansatzpunkte zur H_2S -Reduktion sind vor allem die Führung des Fermenters (häufige oder kontinuierliche Substratzugabe mit angepassten Substratmengen), die Installation entsprechender Messtechnik und eine Schulung des Betriebspersonals, damit dieses Veränderungen in der „Biologie“ frühzeitig erkennt und entsprechende Gegenmaßnahmen ergreifen kann. Zusätzlich sollten geeignete Mess- und Regelungstechniken sowie zuverlässige und dauerhaft wirksame Entschwefelungstechnologien entwickelt und eingesetzt werden.

Im Bereich der Katalysatortechnik und –installation liegt ein weiteres Optimierungspotential bei der Emissionsminderung: Wichtig ist, dass der Katalysator deutlich oberhalb 400°C betrieben wird (anders als bei dem uns zur Verfügung gestellten, vollständig mit Ruß zugesetzten Abgaskatalysator). Im einfachsten Fall kann dieses durch Anbringen einer entsprechenden Wärmeisolierung von dem Katalysator erfolgen. Sind entsprechende Messstutzen vor und nach dem Katalysator angebracht, kann die Katalysatoreffektivität und der Abgasstaudruck mit relativ einfachen Mitteln überprüft werden. Obwohl nach unserer Einschätzung der Biogasmarkt zum heutigen Stand noch dafür zu klein ist, sollten spezielle, auf die Anforderungen von Biogasanlagen zugeschnittene Katalysatoren entwickelt werden. Im optimalen Fall sind diese Katalysatoren mit entsprechend großer Maschenweite ausgestattet, zeigen eine geringe Neigung SO_3 und Lachgas zu bilden und sind auch in der Lage, das besonders im Abgas von Gas-BHKW relevante Klimagas Methan zu oxidieren.

6 Danksagung

Den Anlagenbetreibern danken wir für ihr reges Interesse an den Untersuchungen und die Unterstützung bei der Probenahme. Hervorzuheben sind vor allem die Betreiber der Anlage A1 (Finsterwalder Umwelttechnik GmbH) und der Anlage A2, die durch ihre Kooperationsbereitschaft und intensiven Diskussionen mit zum Gelingen des Projektes beigetragen haben

Herzlicher Dank gebührt ebenso dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz für seine fachliche Unterstützung und der Fa. HUG und Fa. Schnell, die uns je einen Oxidationskatalysator kostenlos für das Forschungsprojekt zur Verfügung gestellt haben.

7 Literatur

- Ahrens, T.; Weiland, P. (2003): Biogasverwertung mit Brennstoffzellen – Anforderungen, Möglichkeiten und Grenzen. VDI-Berichte 1751: Biogas – Energieträger der Zukunft. VDI-Verlag Düsseldorf, Seite 231-242
- Becker O. (2002): Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogas-Verbrennungsmotoren. Literaturstudie des Anwenderzentrums Material- und Umweltforschung (AMU) der Universität Augsburg, die im Rahmen dieses Forschungsprojektes erstellt wurde
- BMU (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24.07.2002. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Carl Heymanns Verlag KG, Köln. Siehe auch: <http://www.bmu.de/files/taluft.pdf>
- DEKRA Umwelt GmbH (1996): Berichte über die Durchführung von Emissionsmessungen - Berichtnr:1213/2627/LM-96608277/1, LM-95608172/1 und LM-95608172/1. DEKRA Umwelt GmbH, Stuttgart.
- DIN 38406 Teil 5 (1983): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung des Ammonium-Stickstoffes (E5). Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin
- Effenberger, M. (2002): Biogasanlagen-Monitoring – Stand der Biogastechnologie in Bayern. Vortrag auf der Fachtagung Biogasanlagen – Anforderungen zur Luftreinhaltung – . Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 17.10.2002, Augsburg
- Friedrich, V.; Beckler, J.; Schneider, M. (2000): Klärgasreinigung mittels Aktivkohle. KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 47, 1637-1640
- Glindemann, D.; Bergmann, A., (1995): Spontaneous emission of phosphane from animal slurry treatment processing. Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin 198, 49-56
- Glindemann, D.; Stottmeister, U.; Bergmann, A. (1996a): Free Phosphine from Anaerobic Biosphere. Environ. Sci. & Poll. Res. 3, 17-19
- Glindemann, D.; Morgenstern, P.; Wennrich, R.; Stottmeister, U.; Bergmann, A. (1996b): Toxic Oxide Deposits from the Combustion of Landfill Gas and Biogas. Environ. Sci. & Pollut. Res. 3, 75-77
- Glizie GmbH (2003): Biogas-BHKW in der Landwirtschaft. Glizie GmbH, Ingenieurbüro für Umwelttechnik, http://www.infonetze.de/glizie02/biogas_bhkw.htm
- Gronauer, A.; Effenberger, M.; Kaiser, F.; Schattner, S.; Schlattmann, M. (2002): Biogasanlagen-Monitoring und Emissionsverhalten von Biogas-Blockheizkraftwerken. Endbericht der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, München. http://www.bayern.de/ifu/luft/veroeffentlich/umweltforsch/ern_energie/biogasanlagen_monitoring.pdf
- Haberbauer, M.; Hopf, R.; Ahrer, W. (2002): Energetische Nutzung von Biogas in Brennstoffzellen. GIT Labor-Fachzeitschrift 12/2002, 1366-1369

- Huber, S.; Mair, K. (1997): Energetische Nutzung von Biogas aus der Landwirtschaft. Untersuchung der Biogaszusammensetzung aus Anlagen der Landwirtschaft, LfU, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz
- HUG (2003): Internetinformation der Fa. HUG Engineering AG, Rätterschen, Schweiz. <http://www.hug-eng.ch>.
- Lampert, J.K.; Kazi, M.S.; Farrauto, R.J. (1999): Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. *Applied Catalysis B: Environmental* 14, 211-223.
- Mowery, D.L.; Graboski M.S.; Ohno, T.R.; McCormick, R.L. (1999): Deactivation of PdO-Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterisation and studies of poisoning by H₂O and SO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 21, 157-169.
- Oechsner, H.; Weckenmann, D.; Buchenau, C. (1999): Erhebung von Daten an landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Baden-Württemberg. *Agrartechnische Berichte*, 28. Institut für Agrartechnik und Landesanstalt für landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen, Universität Hohenheim.
- Schattner, S., Winderl B. (2001): Messungen von Gasqualität und Abgasemissionen an Blockheizkraftwerken von landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Projekt der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik im Auftrag des LFU.
- Schweigkofler M.; Nießner, R. (2000): Optimierung des Deponiegasbetriebes unter besonderer Berücksichtigung des siliziumhaltigen Gas/Partikelanteils im Deponiegas. BayFORREST F162, Forschungsbericht im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, München
- Testo (2003): Internetinformationen zum Testo360 Abgasmessgerät. <http://www.testo.de>
- TÜV Umwelt (1996): Bericht über Emissionsmessungen an einem Biogas-Blockheizkraftwerk. TÜV Umwelt, Messtechnik GmbH, Ulm.
- Waerd, S. (1996): Silicium-Verbindungen im Deponiegas – Auswirkungen und Maßnahmen bei der ottomotorischen Nutzung. Aus: Rettenberger (Hrsg.): *Deponiegas 1995 – Nutzung und Erfassung*, Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft 9, 25-32, Economica Verlag, Bonn
- Zell, B. (2000): Gasmessungen an Biogasanlagen / Neue Erkenntnisse. Vortrag; Biogas-Offensive Niederbayern 2000, 13. Dezember 2000, FH Deggendorf.
- Zell, B. (2002): Emissionen von Biogas-Blockheizkraftwerken. Vortrag auf der Fachtagung Biogasanlagen – Anforderungen zur Luftreinhaltung – . Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 17.10.2002, Augsburg

8 Anhang A

8.1 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 1: Schema einer Biogasanlage.....	10
Abbildung 2: Gesamtaufbau der Biogasprobenahme und Messung.	13
Abbildung 3: Photographie der Abgasmesstechnik.	17
Abbildung 4: Aufnahme des geöffneten Katalysators.....	19
Abbildung 5: REM-Aufnahme der Katalysatoroberfläche	20
Abbildung 6: EDX-Messungen des Katalysators.	21
Abbildung 7: 2h Mittelwerte der Methankonzentration im Biogas der 10 Anlagen	23
Abbildung 8: 2h Mittelwerte der Sauerstoffkonzentration im Biogas der 10 Anlagen	24
Abbildung 9: 2h Mittelwert der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas der 10 Anlagen	25
Abbildung 10: Tagesgang der Schwefelwasserstoffkonzentration an Anlage A2	26
Abbildung 11: Wochengang der Schwefelwasserstoffkonzentration an Anlage A2	27
Abbildung 12: Verlauf der Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration	28
Abbildung 13: Beispielchromatogramm einer Biogasprobe.....	30
Abbildung 14: Verlauf der Schwefeldioxidkonzentration (Abgas vor Katalysator) und der Schwefelwasserstoffkonzentration (Biogas) am Beispiel von Anlage A2	37
Abbildung 15: Innenaufbau der eingesetzten Oxidationskatalysatoren.....	40
Abbildung 16: Verlauf der CO-Minderungsaktivität und Schwefeldioxid im Abgas, Anlage A1	42
Abbildung 17: Verlauf der CO-Minderungsaktivität und Schwefeldioxid im Abgas, Anlage A2	43
Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit der CO-Minderungsaktivität.....	45

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Beprobte Biogasanlagen.....	9
Tabelle 2:	Biogasparameter und das jeweilig zugrunde liegende Messprinzip	14
Tabelle 3:	Verwendete Standardsubstanzen zur Bestimmung organischer Spurenkomponenten	15
Tabelle 4:	Abgasparameter und das jeweilig zugrunde liegende Messprinzip	16
Tabelle 5:	Elementgehalte nach Komplettaufschluss des belegten Katalysators.....	22
Tabelle 6:	Elementgehalte der Rußprobe (nasschemische Bestimmung).....	22
Tabelle 7:	Halbquantitativ bestimmte Spurenkomponenten im Biogas.....	31
Tabelle 8:	Ammoniakgehalte im Biogas.....	32
Tabelle 9:	Betriebsparameter der Abgaskatalysatoren bei Betrieb des Zündstrahlmotors während der beiden 2-monatigen Messkampagnen	33
Tabelle 10:	Kohlendioxid- und Sauerstoffkonzentrationen vor und nach dem Katalysator.....	35
Tabelle 11:	Konzentrationen von Stickoxiden vor und nach dem Katalysator	35
Tabelle 12:	Schwefeldioxidkonzentrationen vor und nach dem Katalysator	38
Tabelle 13:	Kohlenmonoxidkonzentrationen vor und nach dem Katalysator	38
Tabelle 14:	Organische Abgaskomponenten	39

8.3 Abkürzungsverzeichnis

AMU	Anwenderzentrum Material- und Umweltforschung der Universität Augsburg
BHKW	Blockheizkraftwerk
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO _{eff}	CO-Minderungsaktivität
[CO _{nach}]	CO-Konzentration in mg/m ³ nach dem Katalysator (Reingas)
[CO _{vor}]	CO-Konzentration in mg/m ³ vor dem Katalysator (Rohgas)
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie (Elektronenanregung)
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot Spektroskopie
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
hPa	Hektopascal = mbar
ID	Innendurchmesser
KW _{el}	Elektrische Leistung in kW
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LfU	Bayerisches Landesamt für Umweltschutz
N ₂	Stickstoff
NH ₃	Ammoniak
NO _x	Stickstoffoxide
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
PE	Polyethylen
ppm	Parts per million; Volumenbezogene Konzentrationsangabe (1/1.000.000)
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon®)
O ₂	Sauerstoff
REM	Rasterelektronenmikroskop
TBN	Total base number, Grad für die Säurepufferkapazität eines Motoröles
SO ₂	Schwefeldioxid
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (Photonenanregung)

9 Anhang B: Literaturstudie

Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogas-Verbrennungsmotoren.

Durchgeführt im Rahmen dieses Forschungsvorhabens von Dr. O. Becker, Anwenderzentrum
Material- und Umweltforschung (AMU) der Universität Augsburg



Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogas-Verbrennungsmotoren

Überblick über Katalyse und Oxidationskatalysatoren, im speziellen für Biogas - Anlagen

April 2002



**Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren
an landwirtschaftlichen Biogas-Verbrennungsmotoren**

**Überblick über Katalyse und Oxidationskatalysatoren,
im speziellen für Biogas - Anlagen**

Untersuchung durchgeführt vom
Anwenderzentrum
Material- und
Umweltforschung
an der Universität Augsburg
Projektnummer: 1402 - 115

Auftraggeber:

BifA GmbH
Dr. Martin Sklorz
Am mittleren Moos 46
86167 Augsburg

Autor des Berichtes:
Dr. Olav Becker

Ansprechpartner:
Dr. Wolfgang Biegel (Tel.: 0821-598 3403)
Dr. Guido Weißmann (Tel.: 0821-598 3413)



Inhaltsangabe

1. Einführung	4
1.1. Geschichte und Prinzip der Katalyse.....	4
1.2. Grundlagen der heterogenen Katalyse	5
1.3. Kinetik.....	10
1.4. Reaktionsmechanismen	11
1.5. Deaktivierung des Katalysators.....	12
1.6. Promotoren.....	15
2. Oxidationskatalysatoren	16
2.1. Einleitung.....	16
2.2. Problematiken der Oxidationskatalysatoren	18
3. Oxidationskatalysatoren in Biogasanlagen	19
3.1. Eingesetzte Katalysatoren.....	19
3.2. Probleme beim Einsatz von Oxidationskatalysatoren.....	20
4. Alternative Konzepte.....	21
5. Literatur	22

1. Einführung

1.1. Geschichte und Prinzip der Katalyse

Katalytische Reaktionen wurden schon im Altertum genutzt, ohne dass das zugrundeliegende Prinzip der „Katalyse“ erkannt wurde. Es sei daran erinnert, dass die Vergärung von Zucker zu Ethanol und die Umsetzung von Ethanol zu Essigsäure durch Enzyme (Biokatalysatoren) katalysiert wird. Die wissenschaftlich - systematische Bearbeitung der Katalyse begann jedoch erst vor ungefähr 200 Jahren. Sie hat bis heute zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Der Begriff „Katalyse“ wurde bereits 1836 durch Berzelius eingeführt, um damit verschiedene Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen zu erklären. Er nahm besondere Kräfte bei Katalysatoren an, die die elektrische Affinität chemischer Substanzen beeinflussen können. Eine auch noch heute zutreffende Definition geht auf Ostwald (1895) zurück:

„Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ohne die Gleichgewichtslage zu beeinflussen.“

Ostwald identifizierte die Katalyse als allgegenwärtiges Phänomen, das mit den Prinzipien der physikalischen Chemie in Einklang zu bringen war.

Während man früher der Meinung war, dass ein Katalysator sich beim Reaktionsverlauf nicht ändert, so ist heute bekannt, dass Katalysatoren während der Reaktion mit einem oder mehreren Reaktanden chemische Bindungen eingehen und dann wieder zurückgebildet werden. Die intermediär auftretenden Katalysatorkomplexe sind meist hochreaktiv und oft schwer nachzuweisen. Ein idealer Katalysator würde sich also nicht verbrauchen. Ein realer Katalysator wird hingegen durch Konkurrenzprozesse chemisch und physikalisch so verändert, dass er mit der Zeit seine ursprüngliche Aktivität verliert (Deaktivierung). Neben der Reaktionsbeschleunigung können Katalysatoren auch die Selektivität von chemischen Reaktionen beeinflussen.

Die Vielzahl der heute bekannten katalytischen Reaktionen lassen sich in zwei große Gruppen zuordnen, der heterogenen oder der homogenen Katalyse.

Katalytische Vorgänge, die in einer einheitlichen Gas - oder Flüssigkeitsphase ablaufen, ordnet man der homogenen Katalyse zu. Homogene Katalysatoren sind gewöhnlich eindeutig definierte chemische Verbindungen oder Koordinationskomplexe, die in dem Reaktionsmedium zusammen mit den Reaktanden molekular dispergiert vorliegen. Homogene Katalysatoren zeichnen sich im allgemeinen durch eine hohe Selektivität und Aktivität aus, sind jedoch oft durch ihre Struktur in der technischen Einsatzbereich auf einen Temperaturen unter 200°C beschränkt. Beispiele für homogene Katalysatoren sind Mineralsäuren oder Übergangsmetallverbindungen, wie z. B. Rhodiumcarbonylverbindungen.

Die heterogene Katalyse findet zwischen mehreren Phasen statt. Überwiegend ist der Katalysator ein Feststoff, während die Reaktanden Gase oder Flüssigkeiten sind. Bei dieser Art von Katalyse wird die Reaktion durch Kontakt mit der Katalysatoroberfläche initiiert, so z. B. bei der



Oxidation von Ammoniak zu NO_x (Ostwald-Prozeß) mit Pt/Rh - Katalysatoren oder bei der Ammoniak - Synthese (Haber - Bosch - Verfahren).

Dazwischen gibt es Übergangsformen, wie z.B. an Feststoffe fixierte Homogenkatalysatoren. Auch die heute immer mehr an Bedeutung gewinnenden Biokatalysatoren (Enzyme) sind irgendwo zwischen den molekularen homogenen und den makroskopischen heterogenen Katalysatoren einzuordnen. Die Biokatalysatoren sind Proteinmoleküle in kolloidaler Größe, z. B. Polyaminosäuren. Einige Enzyme wirken in gelöster Form als Zellinhaltsstoffe, andere sind mit Zellmembranen chemisch gebunden oder an Oberflächen geknüpft. In allen Lebensprozessen allgegenwärtig zeigen sie unter sehr milden Reaktionsbedingungen außerordentliche Aktivitäten und Selektivitäten.

Die überragende Bedeutung der Katalyse in der chemischen Technik geht daraus hervor, dass etwa 75% aller Chemikalien unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt werden, bei neu entwickelten Verfahren sind es sogar 90%. So sind z. B. in der Erdölindustrie und in der Umwelttechnik Katalysatoren nicht mehr wegzudenken. Die mit Abstand wichtigsten Katalysatoren sind dabei die heterogenen Katalysatoren, die einen Marktanteil von über 80% haben.

Im weiteren wird nur auf die heterogene Katalyse eingegangen, für die homogene und enzymatische Katalyse sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.

1.2. Grundlagen der heterogenen Katalyse

Heterogen katalysierte Reaktionen setzen sich aus chemischen und physikalischen Reaktionsschritten zusammen. Von besonderer Bedeutung ist neben der eigentlichen chemischen Reaktion und Diffusionsprozessen die Adsorption. Es wird dabei allgemein zwischen Physisorption und der Chemisorption unterschieden.

Die Physisorption wird durch van der Waals - Kräfte hervorgerufen, die dabei auftretenden Adsorptionswärmen liegen in der Größenordnung der Verdampfungswärmen des Adsorbats (typischerweise in einem Bereich von -10 bis -40 kJmol^{-1}). Demgegenüber werden bei der Chemisorption chemische Bindungen zwischen Katalysator und Edukt geknüpft. Die Größenordnungen der Adsorptionswärmen liegen im Bereich der chemischer Reaktionswärmen (selten unter -80 kJmol^{-1} und oft über -400 kJmol^{-1}). So beträgt z. B. die Adsorptionswärme von Sauerstoff auf Kohlenstoff ca. -330 kJ/mol^{-1} , die Verbrennungswärme von Kohlenstoff -394 kJ/mol^{-1} . Diese Oberflächenverbindungen sind wesentlich reaktiver als freie Adsorbatmoleküle.

Die physikalische Adsorption verläuft schnell und das Gleichgewicht wird auch bei niedrigen Temperaturen rasch erreicht. Die Chemisorption erfordert für gewöhnlich hohe Aktivierungsenergien. Ihre Geschwindigkeit ist langsam bei niedrigen Temperaturen, sie kann jedoch bei hohen Temperaturen sehr schnell verlaufen. Beide Adsorptionsarten sind stark druckabhängig. Wichtig ist zu erwähnen, dass sich bei der Chemisorption nur eine monomolekulare Schicht ausbildet.

Im Gegensatz zur Physisorption ist die Chemisorption hoch spezifisch. So wird beispielsweise Wasserstoff von Nickel, nicht jedoch von Al_2O_3 und Sauerstoff von Kohlenstoff, nicht jedoch von MgO chemisorbiert. Besonderen Einfluß übt auch die Beschaffenheit der Oberfläche auf die Chemisorption aus, so spielen die Heterogenität der Oberfläche wie Ecken, Stufen und Gitterdefekte eine entscheidende Rolle. Besonders hervorgehobene Stellen werden als aktive Zentren bezeichnet.

Es werden zwei grundlegende Arten von Chemisorptionsprozessen unterschieden:

- molekulare oder assoziative Chemisorption, bei der alle Atombindungen im Adsorbatmolekül erhalten bleiben
- dissoziative Chemisorption, bei welcher die Bindungen im Adsorbatmolekül gespalten werden und einzelne Molekülfragmente an der Katalysatoroberfläche gebunden werden.

Bei Molekülen mit freien Elektronenpaaren und Mehrfachbindungen tritt die molekulare Chemisorption auf, während bei Molekülen mit Einzelbindungen überwiegend die dissoziative Chemisorption auftritt.

Als Beispiel für eine molekulare Chemisorption sei hier die Ausbildung zweier σ -Bindungen von Ethen auf Platin angeführt. Diese Bindung wird ausgebildet durch Abgabe von zwei p -Elektronen aus der Doppelbindung an Platinatome, wodurch vier tetraedrisch gerichtete Bindungen auftreten, infolge von sp^3 -Hybridisierung.

Die H_2 -Adsorption auf einer Nickeloberfläche ist ein Beispiel für die dissoziative Chemisorption. In diesem Fall wird der Wasserstoff, nach Physisorption von molekularem Wasserstoff und Dissoziation der $H-H$ -Bindung, atomar an Nickel gebunden. Die dissoziative Chemisorption erhöht immer die Gesamtzahl der chemischen Bindungen, dies sorgt dafür, daß der Gesamtprozeß exotherm abläuft.

Für die heterogene Katalyse ist nur die Chemisorption relevant. Voraussetzung dafür, dass ein Molekül in einen reaktionsfähigen Zustand gelangen kann, ist eine aktivierende Adsorption auf der Katalysatoroberfläche. Der Katalysator muß also mindestens einen der Reaktionspartner chemisorbieren.

Für das Verständnis der Katalyse spielen die Chemisorption und die damit verbundenen energetischen Aspekte eine entscheidende Rolle. Die aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche sind vermutlich auf freie Valenzorbitale oder Elektronendefekte zurückzuführen, durch welche die Bindung innerhalb adsorbierter Moleküle so stark gelockert wird, dass leicht eine Folgereaktion ablaufen kann. Für ein tiefgreifenderes Verständnis des katalytischen Reaktionsmechanismus ist die Kenntnis der Struktur und Stabilität der adsorptiv gebundenen Zwischenstufen besonderes wichtig.

In Abbildung 1 sind die drei Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion auf der Katalysatoroberfläche im Vergleich zu einer unkatalysierten Reaktion beispielhaft dargestellt.

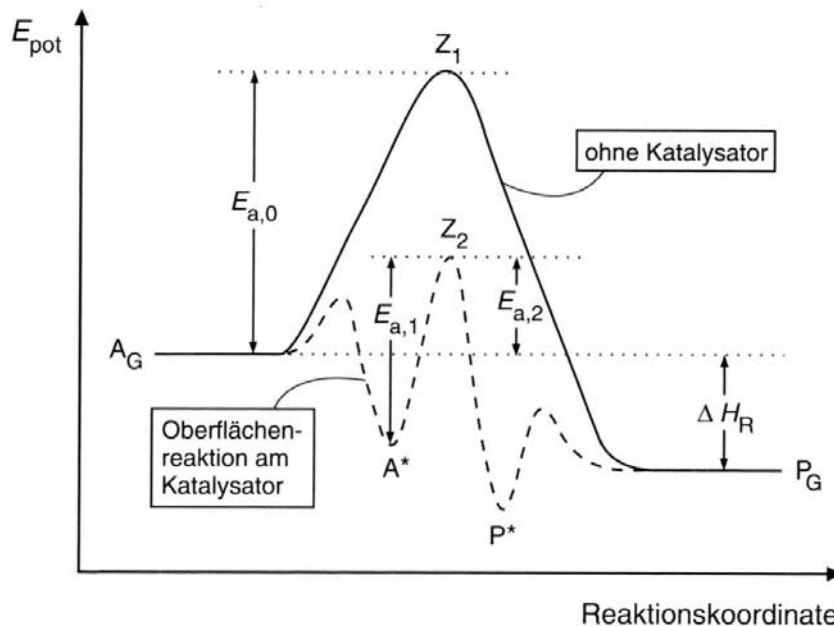


Abb. 1: Ablaufdiagramm einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion $A_G \rightarrow P_G$.
 $E_{a,0}$ = Aktivierungsenergie der homogenen, nicht katalysierten Gasreaktion
 $E_{a,1}$ = wahre Aktivierungsenergie
 $E_{a,2}$ = scheinbare Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion
 Z_1 = Übergangszustand der Gasphasenreaktion
 Z_2 = Übergangszustand der Oberflächenreaktion
 ΔH_R = Reaktionsenthalpie
 A^* = chemisorbierter Zustand des Eduktes Oberfläche
 P^* = chemisorbierter Zustand des Produktes

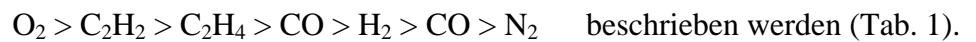
Man muß bei der katalysierten Reaktion zwischen der scheinbaren Aktivierungsenergie, ausgehend vom Grundzustand des Gasmoleküls und der wahren Aktivierungsenergie, ausgehend von dem chemisorbierten Zustand, unterscheiden. Interessanter ist dabei die letztere, die auch als katalytische Aktivierungsenergie bezeichnet wird.

Unter Umständen kann das entstehende Produkt oder ein sich ausbildender Übergangszustand zu stark an die Katalysatoroberfläche gebunden sein, so dass seine Desorption bzw. Weiterreaktion erschwert wird. In diesem Fall wird also der Katalysator vergiftet und inaktiv.

Die Aktivität eines Katalysators hängt nun von der Stärke der Chemisorption ab. Wenn ein Katalysator aktiv sein soll, muß er möglichst weitgehend mit Adsorbat belegt sein; Dies ist bei kräftiger Chemisorption der Fall. Die Bindung zwischen dem Adsorbat und dem Substrat darf aber auch nicht zu stark sein, denn sonst können andere Moleküle nicht mit dem Adsorbat reagieren, oder die Adsorbatmoleküle werden gänzlich unbeweglich an der Oberfläche festgehalten. Das heißt, mit zunehmender Stärke der Adsorption wird die Aktivität eines Katalysators zuerst anwachsen und dann wieder abnehmen. Die aktivsten Katalysatoren sind diejenigen, die in der Nähe des Maximums der sogenannten Vulkan - Kurve liegen.



Ausschlaggebend für die katalytischen Eigenschaften der Metalle ist also die elektronische Struktur. Besonders gute Katalysatoren sind offensichtlich die Übergangsmetalle mit teilweise gefüllten d - Orbitalen. Diese sind verantwortlich für die kovalente Bindung von Gasen an Metalloberflächen in der Chemisorption und Katalyse. Charakteristisch für Übergangsmetalle ist, dass sie ein oder mehrere ungepaarte d - Elektronen in der äußeren Elektronenschale haben, während die schwach chemisorbierten Hauptgruppenmetalle nur s- und p- Valenzelektronen haben. Es wird vermutet, dass gerade ungepaarte d - Elektronen notwendig sind, um die adsorbierten Moleküle in einer schwach gebundenen Vorstufe zu halten, aus der sie dann in den stark gebundenen Zustand überführt werden können. Die Möglichkeit eines derartigen Übergangszustandes senkt die Aktivierungsenergie allgemein ab. Für einige reaktive Moleküle wie CO oder O₂ sind derartige Übergangszustände bei der Chemisorption nicht unbedingt erforderlich, sie adsorbieren folglich auch auf den meisten Metallen. Die Stärke der Chemisorption von Gasen auf Metallen kann allgemein mit der Sequenz



Metallgruppen	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta, Cr,Mo,W, Fe,Ru,Os	+	+	+	+	+	+	-
Ni,Co	+	+	+	+	+	+	-
Rh,Pd,Pt,Ir	+	+	+	+	+	-	-
Mn,Cu	+	+	+	+	±	-	-
Al,Au	+	+	+	+	-	-	-
Li,Na,K	+	+	-	-	-	-	-
Mg,Ag,Zn,Cd,In,Si, Ge,Sn,Pb,As,Sb,Bi	+	-	-	-	-	-	-

(+ starke Chemisorption ± schwache Chemisorption – keine Chemisorption)

Tabelle 1: Einordnung der Metalle nach ihrer Fähigkeit zur Chemisorption

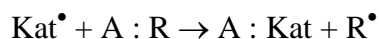
Häufig werden in der Literatur experimentell gefundene, qualitative Rangfolgen der katalytischen Wirksamkeit angegeben.

Das Konzept der elektronischen Faktoren in der Katalyse behandelt die Beziehungen zwischen der elektronischen Struktur von Festkörpern, die durch deren physikalische Eigenschaften bestimmt ist, und der Reaktivität von adsorbierten Zwischenstufen.

Für diese Beziehung existiert kein allgemein gültiges Konzept. Trotzdem ist das Konzept nützlich zur Erklärung vieler experimenteller Befunde. So ist es hilfreich bei der Einteilung von Katalysatoren. Bei Feststoffen unterscheidet man im wesentlichen zwei Klassen von Katalysatoren:

Redox - Katalysatoren

Zu dieser Gruppe gehören Feststoffe, die eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, d. h. die bewegliche Elektronen besitzen; dies sind also Metalle und Halbleiter. All diese Prozesse sind homolytischer Natur, d. h. chemische Bindungen werden mit Hilfe des Katalysators (Kat) aufgespalten. Dabei werden Radikale gebildet und es kommt zu einem nachfolgenden Elektronenübergang zwischen den Reaktionspartnern.



Säure/Base - Katalysatoren (Ionenkatalysatoren)

Derartige Katalysatoren besitzen keine bewegliche Ladungsträger, sondern verhalten sich vielmehr wie Isolatoren. Bei steigenden Temperaturen geht die Isolatoreigenschaft teilweise verloren. Ionenkatalysatoren spalten Elektronenpaare am reagierenden Molekül nicht auf. Ladungen werden durch Ionen, vor allem Protonen, transportiert. Derartige heterolytische Reaktionen mit dem Katalysator (Kat) können wie folgt formuliert werden:



oder



Heterolytische Spaltungen sind energetisch ungünstiger als homolytische Spaltungen

Neben den energetischen und elektronischen Effekten spielen auch sterische Kriterien eine Rolle bei der Chemisorption und damit bei der heterogenen Katalyse. Die sterischen Verhältnisse und die Topologie der Katalysatoroberfläche müssen in die Betrachtungen der Chemisorption mit einbezogen werden. Ein sterischer Faktor macht sich dadurch bemerkbar, dass ein Molekül so am Katalysator adsorbiert werden sollte, dass es richtig auf die Oberfläche „paßt“. Erst dann kann das Molekül leicht aktiviert werden.

Bei der enzymatischen Katalyse ist dieses Prinzip nach dem bekannten „Schlüssel/Schloß“- Mechanismus so ideal ausgeprägt, dass der Katalysator genau zur Geometrie der umzusetzenden Moleküle paßt. Solche Reaktionen mit einer 100%igen Selektivität gibt es in der heterogenen Katalyse verständlicherweise nicht.

1.3. Kinetik

Bei Betrachtung der Kinetik ist es sinnvoll, zwischen Mikro- und Makrokinetik zu unterscheiden. Während die eigentliche chemische Reaktionsgeschwindigkeit (Mikrokinetik) nur von den Einflußgrößen Konzentration, Temperatur und Katalysator abhängt, wird die Makrokinetik von makrokinetischen Einflüssen, wie z. B. Phasengrenzfläche, Schüttdichte und Korngröße des Katalysators, Porenstruktur oder Diffusionsgeschwindigkeit, beeinflusst.

Neben der chemischen Reaktion haben die vor- und nachgeschalteten Ad- bzw. Desorptionsschritte einen starken Einfluss auf die Mikrokinetik. Aus diesem Grund bilden die Adsorptionsgesetze bzw. die Adsorptionsisothermen die Basis für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit heterogen katalysierter Reaktionen.

Die wichtigste Adsorptionsisotherme, die für die Formulierung von Geschwindigkeitsausdrücken herangezogen wird, ist die Langmuir - Isotherme. Unter der Annahme das alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und die Adsorptionswahrscheinlichkeit nicht davon abhängig ist, ob die Nachbarplätze frei oder besetzt sind, kann die Konzentration eines adsorbierten Gases (Bedeckungsgrad) als Funktion des Druckes p wie folgt formuliert werden:

$$\theta = K p / (1 + K p) \quad K = k_a / k_d$$

θ = Bedeckungsgrad

K = Gleichgewichtskonstante

k_a = Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption

k_d = Geschwindigkeitskonstanten der Desorption

Die adsorbierten Menge steigt mit Erhöhung des Druckes p soweit an, bis eine monomolekulare Bedeckung der Grenzschicht erreicht ist.. Diese Gleichung gilt so nur für nicht dissoziative Adsorption.

Ausgehend von dieser Isotherme können nun Geschwindigkeitsausdrücke formuliert werden. Nimmt man z. B. eine monomolekulare Gasphasenreaktion $A \rightarrow C$ an: A soll ohne Dissoziation adsorbiert werden, das Produkt C soll nicht adsorbiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf das Edukt A, hängt folglich nur von der Konzentration des adsorbierten Eduktes A, d. h. seinem Bedeckungsgrad θ_A , ab. Es gilt:

$$- dp_A / dt = k \theta_A = k K_A p_A / (1 + K_A p_A) \quad p_A = \text{Partialdruck des adsorbierten Gases}$$

Aus der Betrachtung der Grenzfälle lassen sich folgende Aussagen treffen:

Wenn entweder K_A oder p_A so klein werden, dass das Produkt $K_A p_A \ll 1$ wird, so ist angenähert $\theta_A \approx K_A p_A$ und die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich A: unter diesen Bedingungen ist der Bedeckungsgrad niedrig.

Wenn entweder K_A oder p_A so groß werden, dass das Produkt $K_A p_A \gg 1$ wird, wird θ_A unabhängig von p_A und die Reaktion ist nullter Ordnung bezüglich A. Dies ist der Fall, wenn der Bedeckungsgrad im Bereich von 1 liegt.

Auf analoge Weise können weitere Möglichkeiten der Adsorption von Gasmolekülen diskutiert werden. Die so abzuleitenden Beziehungen dienen als Grundlage für Aufstellungen von Geschwindigkeitsgleichungen. und für das Verständnis der Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen.

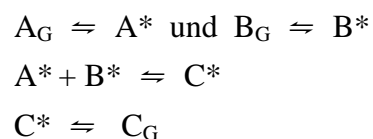
Zur vollständigen Ableitung der Kinetik einer katalysierten Reaktion, d. h. des funktionellen Zusammenhangs zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Versuchsparametern Konzentration, Temperatur und Druck, muss der Reaktionsmechanismus bekannt sein. Meist ist es jedoch ausreichend, den kinetischen Ansatz auf der Grundlage des langsamsten, geschwindigkeitsbestimmenden Elementarschrittes zu formulieren. Häufig lassen sich dadurch Vielparameter - Gleichungen durch äquivalente Geschwindigkeitsausdrücke ersetzen, die den Einfluss der wichtigsten Versuchsparameter hinreichend genau beschreiben.

1.4. Reaktionsmechanismen

In der heterogenen Katalyse sind insbesondere die Mechanismen für bimolekulare Gasreaktionen von Interesse. Für diesen Types von Reaktionen ($A_G + B_G \rightarrow C_G$) werden oft zwei bekannte Mechanismen angeführt:

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Dieser Mechanismus beruht auf folgender Annahme: Beide Reaktanden werden auf der Katalysatoroberfläche an verschiedenen freien Zentren nicht dissoziativ adsorbiert. Danach läuft die eigentliche Oberflächenreaktion zwischen den chemisorbierten Reaktanden ab. Es wird das Produkt C gebildet, welches ebenfalls auf der Oberfläche adsorbiert ist. Im letzten Schritt wird Produkt C desorbiert. Die Reaktion kann folgendermaßen formuliert werden:



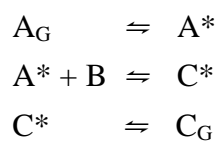
Jeder der genannten Schritte kann nun für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein. Für den Fall, dass die Oberflächenreaktion zwischen den zwei adsorbierten Molekülen geschwindigkeitsbestimmend ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt formuliert werden:

$$dC / dt = k \theta_A \theta_B = k K_A p_A K_B p_B (1 + K_A p_A + K_B p_B)^{-2}$$

Mit dem Langmuir - Hinshelwood - Mechanismus können z. B. der Mechanismus der Oxidation von CO an Pt - Katalysatoren, die Reduktion von N_2O mit H_2 an Pt oder Au - Katalysatoren oder auch die Methanol - Synthese an ZnO - Katalysatoren beschrieben werden.

Eley-Rideal-Mechanismus

Bei diesem Mechanismus wird nur einer der beiden gasförmigen Reaktionspartner, z. B. A, chemisorbiert. In diesem aktivierten Zustand reagiert A mit dem Edukt B aus der Gasphase zu Produkt C, das zunächst auch chemisorbiert ist. Im letzten Teilschritt wird das Produkt von der Katalysatoroberfläche desorbiert. Der Reaktionsablauf kann also folgendermaßen formuliert werden:



Für die Kinetik ist in diesem Falle nur der Bedeckungsgrad des Gases A entscheidend und es läßt sich auf der Grundlage der Langmuir-Isotherme für A die Reaktionsgeschwindigkeit r folgendermaßen formuliert werden:

$$dC/dt = k \theta_A p_B = k p_B K_A p_A (1 + K_A p_A)^{-1}$$

Nach diesem Mechanismus verlaufen z.B. die Oxidation von Ammoniak an Pt - Katalysatoren ($2 \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2^* \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$), die Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid ($\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2 \text{O}_2^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) oder die Reduktion von CO_2 mit H_2 ($\text{CO}_{2,G} + 3/2 \text{O}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$).

Die beiden genannten Mechanismen für bimolekulare Gasreaktionen sind noch relativ einfach überschaubar. In der Literatur werden jedoch bis zu hundert verschiedene Mechanismen und ihre Geschwindigkeitsausdrücke beschrieben.

Die Kenntnis des Mechanismus einer heterogen katalysierten Reaktion ist Voraussetzung dafür, einen funktionellen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den beeinflussenden Variablen abzuleiten.

1.5. Deaktivierung des Katalysators

Die Deaktivierung eines Katalysators, auch Alterung genannt, wird durch die zeitliche Abnahme der Katalysatoraktivität beschrieben. Unter Aktivität a versteht man dabei das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zu einer beliebigen Zeit t zu der Reaktionsgeschwindigkeit bei Beginn des Katalysatoreinsatzes ($t=0$):

$$a(t) = r(t) / r_{(t=0)}$$

Eine abnehmende Aktivität des Katalysators kann zusätzlich eine Verringerung der Selektivität zur Folge haben. Bei industriellen Verfahren ist es immer das Ziel, die Katalysatordeaktivierung nach Möglichkeit zu verhindern oder bereits deaktivierte Katalysatoren zu regenerieren.. Die Regenerierung kann sowohl diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich erfolgen.

Die vier wichtigsten Gründe der im allgemeinen unerwünschten Deaktivierung sind:

- Vergiftung des Katalysators
- Blockade der aktiven Zentren durch Ablagerungen
- Verlust von aktiver Oberfläche durch Sintern oder andere thermische Prozesse
- Katalysatorverlust durch Verdampfen von Komponenten (z. B. Bildung von flüchtigen Metallcarbonylen mit CO)

1.5.1. Vergiftung des Katalysators

Die Katalysatorvergiftung ist ein chemischer Effekt. Katalysatorgifte formen extrem starke adsorptive Bindungen mit der Katalysatoroberfläche, sie blockieren die aktiven Zentren. Aus dem Grund können bereits kleinste Mengen von Katalysatorgiften die Adsorption der Reaktanden stark beeinflussen. Als Katalysatorgifte werden üblicherweise Fremdstoffe im Reaktionssystem bezeichnet. Es können jedoch auch Reaktionsprodukte, die nur langsam von der Katalysatoroberfläche wegdiffundieren, den Reaktionsverlauf stören.

Allgemein gilt, dass die Art und Verteilung der aktiven Zentren, die Stöchiometrie und die Diffusion entscheidenden Einfluß auf die Deaktivierung hat. Einzelne Katalysatorklassen, z. B. saure Isolatoren, Halbleiter oder Metalle, unterscheiden sich klar in ihrem Verhalten.

Feste Säuren können durch basische Verbindungen wie Alkali- und Erdalkaliverbindungen und vor allem durch organische Basen neutralisiert werden und somit vergiftet werden.

Durch die Anwesenheit von Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorzentren mit spezieller Oberflächengeometrie und durch die Bevorzugung von Redoxreaktionen sind bei Halbleiteroxiden generelle Aussagen über eine mögliche Katalysatorvergiftung hingegen kaum zu machen. Jedes Molekül, das stark auf der Oberfläche haftet, ist ein potentielles Katalysatorgift. Über die Vergiftung von Halbleiterkatalysatoren existieren bislang keine theoretischen Vorstellungen. Sie sind recht beständig gegen Vergiftungserscheinungen. Erst die Zufuhr relativ großer Fremdstoffmengen führen zu einer merkbaren Beeinträchtigung der Aktivität.

Metallische Katalysatoren sind sehr empfindlich gegenüber kleinsten Mengen bestimmter Verunreinigungen im Reaktionsmedium. Katalytische aktive Metalle stellen d - Orbitale für die Adsorption zur Verfügung. Dies ist der Schlüssel für das Verständnis der katalytischen Wirkung und gleichzeitig der Empfindlichkeit gegenüber Giften.

Metallgifte kann man in drei verschiedene Kategorien zuordnen:

- Nichtmetallische Ionen
- Metallionen
- ungesättigte Moleküle

Besonders potente Katalysatorgifte sind Nichtmetallionen der Gruppen V (N, P) und VI (O, S, Se). Die Giftwirkung beruht auf der Existenz freier Elektronenpaare, z. B. H_2S , Thiophen, NH_3 oder PH_3 . Sind diese Valenzorbitale besetzt, so sind Ionen nichttoxisch, z. B. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} oder NH_4^+ .

Es ist nachgewiesen und auch verständlich, dass freie Valenzelektronenpaare bei der Chemisorption dative Bindungen mit Übergangsmetallionen eingehen. Die Toxizität hängt in diesem Fall von der Anzahl der vorhandenen d - Elektronen ab. So sind Metalle mit drei d- Elektronen im allgemeinen nicht toxisch. So sind für Platin z. B. Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ und Fe^{2+} Katalystorgifte, Alkali- und Erdalkalimetalle hingegen nicht.

Metalle adsorbieren leicht ungesättigte Verbindungen, z. B. CO oder Olefine. Werden diese Verbindungen irreversibel als Moleküle gebunden, so wirken sie als Gifte, tritt jedoch Dissoziation oder Zersetzung ein, so führt dies zu einer Deaktivierung durch Verkokung.

Die Katalysatorvergiftung wird am besten durch Vorbehandlung der Reaktanden vermieden. Dies kann durch chemische Behandlung, katalytische Vorbehandlung oder den Einbau von Vorabsorbentien, z. B. ZnO gegen schwefelhaltige Verbindungen, geschehen

Auch durch Promotoren (siehe Kap 1.6.) können Katalysatorgifte neutralisiert werden. So wird die Schwefelvergiftung von Nickel in Gegenwart von Kupferchromit reduziert, da Kupferionen leicht Sulfide bilden.

1.5.2. Blockade der aktiven Zentren durch Ablagerungen

Die Blockierung von aktiven Zentren bzw. Katalysatorporen durch entstehende Polymerkomponenten, vor allem Koks, oder durch eingetragene Feinstäube, z. B. Ruß aus Dieselmotoren, ist eine häufig anzutreffende Ursache der Katalysatordeaktivierung.

In zahlreichen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen bilden sich infolge von Nebenreaktionen Polymere. Setzen sich diese in der Nähe der Poreneingänge ab, können die Katalysatoraktivität und die Selektivität durch Beeinträchtigung des Massentransportes in und aus den Poren beeinflusst werden. Bei höheren Temperaturen (oberhalb von 200°C) werden derartige Polymere zu Kohlenstoff dehydriert. Vor allem Katalysatoren mit aciden oder hydrierenden/ dehydrierenden Eigenschaften verursachen Verkokung. Bei Dehydrierkatalysatoren entsteht dabei der Koks durch Dehydrierungsschritte, gefolgt von einer Hydrogenolyse. Die so entstandenen C - Fragmente C_x sind besonders reaktiv und liegen carbidartig gebunden oder als Pseudographit vor. Dehydrierende Verkokung findet vor z. B. katalytischen Reformieren oder bei Metallkontamination in Einsatzstoffen statt. Durch Zusatz von Promotoren, z. B. von Rhenium zu Pt - Katalysatoren, kann die Verkokung stark vermindert werden.

Durch ein kontrolliertes Ausbrennen können im allgemeinen Ruß- und Koksablagerungen entfernt werden und der Katalysator kann so regeneriert werden.

1.5.3. Verlust von aktiver Oberfläche durch Sintern oder andere thermische Prozesse

Der Vorgang des Sinterns ist ein bekanntes Phänomen in der Metallurgie und Materialwissenschaft. Besondere Bedeutung haben Sinterprozesse aber auch in der Katalyse [5]. Sinterprozesse sind durch die oft extrem kleinen Katalysatorpartikel, durch die porösen Träger und durch die reaktiven Gase begünstigt. So werden Katalysatoratome bereits bei Temperaturen von einem Drittel bis zu der Hälfte des Schmelzpunktes mobil und agglomerieren.

Die Sintergeschwindigkeit steigt bei höheren Temperaturen, sinkenden Kristallitgrößen und zunehmendem Kontakt der Kristallitteilchen. Zusätzlich wirken sich Menge und Art von Verunreinigungen auf der Oberfläche und bei Trägerkatalysatoren die Zusammensetzung des Trägermaterial aus.

Als Haupteffekt der Sinterung ist der Verlust an aktiver Oberfläche, aber es kann auch, vor allem bei strukturempfindlichen Reaktionen, eine Selektivitätsveränderung des Katalysators eintreten

Als Beispiel sei die selektive Reduktion von NO_x (SCR - Verfahren, siehe 2.1.) angeführt. Der Katalysator besteht in diesen Fall aus V_2O_5 auf dem Trägermaterial TiO_2 (Anatas). Bei thermischer Belastung (oberhalb von 350°C) sintert das wenig temperaturbeständige TiO_2 und die Anatasoberfläche wird stark vermindert. Die Folge ist eine Rekristallisation des überschüssigen V_2O_5 , man beobachtet Ausblühungen in Form von faden – und blättchenförmigen Kristalliten. Es kommt dadurch zu unerwünschten Nebenreaktionen wie der verstärkten Bildung von N_2O . Die Temperaturbeständigkeit kann durch Promotoren (siehe Kap. 1.6.) verbessert werden. In diesem Fall wird der Träger durch Sulfate stabilisiert und die Aktivkomponente durch Zugabe von Wolframoxid modifiziert.

Neben dem eigentlichen Sintern des Katalysators können auch Phasenänderungen von eingesetzten metastabilen Phasen die Aktivität des Katalysators herabsetzen, sei durch eine Verkleinerung der Oberfläche, z. B. die Umwandlung von metastabilen γ - Al_2O_3 in α - Al_2O_3 , oder sei es durch die Veränderung der Katalysator - Substrat - Wechselwirkungen.

1.5.4. Katalysatorverlust durch Verdampfen von Komponenten

Hohe Reaktionstemperaturen können bei katalytischen Prozessen dazu führen, dass ein Verlust von Aktivkomponenten oder Promotoren durch Verdampfung eintritt. Dies kann nicht nur bei bekanntermaßen flüchtigen Verbindungen auftreten, sondern auch durch die Umsetzung von Metallen zu flüchtigen Oxiden, Chloriden oder auch Carbonylen. So kommt es z. B. bei der Oxidation von NH_3 an Pt/Rh - Netzkatalysatoren zu einer Wechselwirkung des Katalysators mit der reagierenden Gasphase; es entsteht flüchtiges PtO_2 .

1.6. Promotoren

Promotoren sind Substanzen, die selbst nicht katalytisch aktiv sind, jedoch die Aktivität von Katalysatoren erhöhen. Die Wirkungsweise dieser Substanzen, die den Katalysatoren nur in kleinen Mengen (wenige Prozent) zugesetzt werden, ist noch nicht in allen Punkten geklärt. Es können vier Arten von Promotoren unterschieden werden:



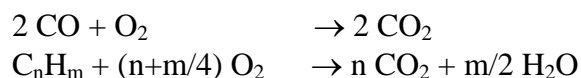
- **Strukturpromotoren** erhöhen die Selektivität durch Beeinflussung der aktiven Katalysatoroberfläche so, dass die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten für adsorbierte Moleküle sinkt und ein bevorzugter Reaktionsweg dominiert. Sie sind von größter Bedeutung, da sie direkt in die Festkörperreaktion der katalytisch aktiven Metalloberfläche eingreifen.
- **Elektronische Promotoren** verteilen sich in der aktiven Phase und beeinflussen ihren elektronischen Charakter und damit die chemische Bindung der Adsorbate.
- **Texturpromotoren** inhibieren das Wachstum kleiner Katalysatorpartikel zu größeren, weniger aktiven Teilchen. Sie verhindern also einen Verlust an spezifischer Oberfläche durch Sintern und erhöhen somit die thermische Katalysatorstabilität.
- **Katalysatorresistente Promotoren** schützen die aktive Phase gegen Katalysatorvergiftungen durch Verunreinigungen, die entweder in den Reaktanden enthalten sind oder durch Nebenreaktionen gebildet werden.

2. Oxidationskatalysatoren

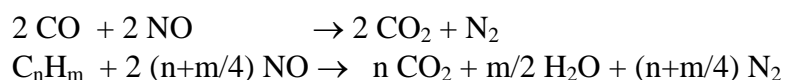
2.1. Einleitung

Im Bereich der Abgasreinigung werden als Oxidationskatalysatoren Katalysatoren bezeichnet, die zur Oxidation von Kohlenmonoxid CO und Kohlenwasserstoffen zu CO₂ eingesetzt werden. Auf Grund von gesetzlichen Vorgaben wurde in den letzten 30 Jahren, insbesondere in der Automobilindustrie, die Entwicklung von Oxidationskatalysatoren vorangetrieben. In Europa und USA ist der Drei - Wege - Katalysator in Automobilen mit Ottomotor inzwischen Standard. Durch diesen Katalysator werden die Emissionen an CO, C_nH_m und NO_x im Abgas durch folgende Prozesse drastisch reduziert:

Oxidation:



Reduktion:



Der Drei - Wege - Katalysator wird bei einer Betriebstemperatur von 400 - 500°C betrieben. Es können aber auch kurzzeitig Temperaturen bis 1000°C erreicht werden.

Die Reduktion ist jedoch nur möglich, wenn die Luftzahl λ , das Verhältnis von Luft zu Kraftstoff, in einem engen Bereich um $\lambda \approx 1$ eingeregelt (λ - Sonde) wird.

Bedingt durch die Eigenheiten des Diesel- bzw. Magermotors, diese Motoren werden bei $\lambda > 1$ betrieben, wirkt der Katalysator bei diesen Aggregaten nur als reiner Oxidationskatalysator. Neben der gewünschten Oxidation von CO und C_nH_m wird NO zu NO_2 oxidiert. Eine Reduktion der Stickoxid - Konzentration tritt nicht ein. Auch das Problem eines vermehrten Ausstoßes an Rußpartikeln löst der Oxidationskatalysator nicht. Vielmehr ist darauf zu achten, dass der Katalysator nicht durch die Rußpartikel deaktiviert wird. Das Problem der Rußpartikel - Emissionen kann jedoch durch einen nachgeschalteten Partikelfilter gelöst werden. Trotz dieser im Vergleich zum Ottomotor noch ungünstigen Sachlage gewinnen die Dieselmotoren auf Grund ihrer unbestreitbaren Vorteile (geringerer Treibstoffverbrauch und längere Lebensdauer) im Automobilbau an Bedeutung.

Im weiteren wird insbesondere auf die Problematik der Katalysatoren in Dieselmotoren eingegangen, da auch der in der Biogasanlage eingesetzte Motor ein modifizierter Dieselmotor (Zündstrahlmotor) ist. Der Zündstrahlmotor unterscheidet sich von einem Seriidieselmotor darin, dass die Selbstzündung durch das parallele Einspritzen einer geringen Menge von Zündöl (Heizöl oder Diesel) erfolgt.

Aufbau und Bestandteile

Bei den Katalysatoren, die in Abgasreinigung zum Einsatz kommen, handelt es sich um Trägerkatalysatoren. Auf einen Träger, dessen Material und Form je nach Einsatzbereich variiert, ist das katalytisch aktive Material, meist Pt und Rh, in einer dünnen Schicht aufgebracht.

Als Trägermaterial kommen keramische Wabenkörper, sog. Monolithe, metallische Wabenkörper od. Schüttgut zum Einsatz. Bei den keramischen Monolithen, die im Automobilbau im wesentlichen eingesetzt werden, hat sich wegen seiner geringen Wärmeausdehnung ($\alpha = 1,05 \cdot 10^{-6} / \text{Grad}$) Cordierit (Magnesium - Alumosilikat) durchgesetzt. Wichtig für die Form des Katalysators ist, dass der Strömungswiderstand nicht zu hoch ist. So werden in Autos vorrangig 400 Zellen - Wabenkörper eingesetzt, d.h. auf einer Querschnittsfläche von $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ befinden sich 400 quadratische Zellkanäle. Die Wandstärke beträgt dabei ca. 0,2 mm. Bevor der eigentliche Katalysator, das Edelmetall, aufgebracht wird, wird die Oberfläche mit einer oxidischen Zwischenschicht (Washcoat), im wesentlichen $\gamma - Al_2O_3$, belegt. Zweck dieser Zwischenschicht ist zum einen eine Vergrößerung der katalytisch wirksamen Oberfläche auf ca. 20000 m^2 pro Liter Katalysator - Volumen; zum anderen kann durch gezielte Variation der Zusammensetzung die katalytische Aktivität des Washcoats verändert werden. So werden gewöhnlich CeO_2 , Erdalkalioxide, z. B. BaO, oder Seltenerden-metalloxide dem $\gamma - Al_2O_3$ zugesetzt. CeO_2 hat die Funktion eines Sauerstoff - Donators, BaO die eines Sauerstoff - Akzeptors. Manchmal wird auch NiO, welches als H_2S - Getter dient, der Washcoat - Mischung zugesetzt. Bei Auswahl der Mischung ist auch zu beachten, dass auf Grund von Edelmetall - Substrat - Wechselwirkungen die katalytische Aktivität des Edelmetalls mittelbar beeinflusst wird. Allgemein gilt, dass durch Variation der oxidischen Zwischenschicht die Sinterbeständigkeit und der katalytischen Aktivität gesteuert werden kann. Auf diese Zwischenschicht wird dann das Edelmetall aufgebracht. Die Edelmetall - Schicht besteht gewöhnlich aus Platin und Rhodium. Es kann aber anstatt des Platins auch Palladium eingesetzt werden. Das Pt bzw. Pd katalysiert hauptsächlich die Oxidation,

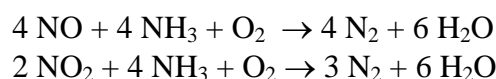
das Rhodium stärker die Reduktion. Rhodium hat zusätzlich den Vorzug, dass es relativ sinterstabil und gegen Vergiftungen durch schwefelhaltige Verbindungen weniger empfindlich ist. In einem Katalysator, der heute für PKW's verwendet wird, sind ca. 1 - 2 g Platin und 0.2 - 0.3 g Rhodium enthalten.

2.2. Problematiken der Oxidationskatalysatoren

Werden Oxidationskatalysatoren zur Reinigung von Abgasen aus Dieselmotoren eingesetzt, sind insbesondere zwei Problemfelder zu beachten. Zum einen die schon erwähnte Problematik, dass der Oxidationskatalysator das Problem der NO_x - Emissionen eher verschärft, und zum anderen die allgemeine Problematik der Deaktivierung des Katalysators.

Der Emissionsproblematik kann zum einen durch motorseitige Maßnahmen verringert werden. Motorseitige Maßnahmen zur Verringerung des Stickoxidausstoßes zielen darauf ab, die Verbrennungstemperatur zu senken. So können durch den Einsatz, z. B. einer elektronischen Dieseleinspritzregelung, der Mehrventiltechnik oder einer Abgasrückführung, die Emissionen gesenkt werden. Jedoch begrenzt der bekannte Zielkonflikt (niedriger Kraftstoffverbrauch vs. niedrige Stickoxidemissionen) diesen Weg der Reduktion. Für eine nahezu vollständige Reduktion der Stickoxide müssen Verfahren zur Abgasnachbehandlung eingesetzt werden.

Als technisch ausgereiftes Verfahren steht für große, stationäre Dieselmotoren ([BHKW](#), [Groß-Wärmepumpen](#)) die selektive katalytische Reduktion (SCR) zur Verfügung [3]. Diese seit Jahren erprobte Technologie hat ihren Ursprung in der Notwendigkeit der Nachrüstung der Großkraftwerke in der Mitte der 80er Jahre. Bei der SCR wird in den Abgasstrom Ammoniak eingedüst. Dies hat zur Folge, dass die im Abgas enthaltenen Stickoxide durch Ammoniak katalytisch zu Stickstoff und Wasser reduziert werden. Als Katalysatoren werden Ti, W, V - Mischoxide eingesetzt. Es können Stickoxidminderungsraten bis zu 95% erzielt werden. Die chemischen Reaktionen können wie folgt formuliert werden:



Auf Grund von neuen strengeren gesetzlichen Regelungen werden SCR - Verfahren auch für PKW's und LKW's entwickelt. So hat die Firma Siemens ein System konzipiert, das als Reduktionsmittel eine 40%ige wäßrige Harnstofflösung, die in den Abgasstrom eingedüst wird, nutzt. Diese als SINOX bezeichnete Technik verringert den Stickoxidausstoß heutiger Motoren um etwa 70% und die Kohlenwasserstoffe um 50 bis 70%. Die Abgastemperatur für eine optimale katalytische Reaktion im Katalysator liegt bei 350°C bis 450°C. Dieser Katalysator auf Titanoxid/Vanadiumpentoxid - Basis kann auch mit schwefelhaltigem Kraftstoff betrieben werden. Je nach Anforderung kann das System durch einen nachgeschalteten Oxidationskatalysator ergänzt werden.

Eine andere Möglichkeit die NO_x - Emissionen zu senken, ist der Einsatz eines NO_x - Speicherkatalysators. Dieser Katalysator enthält neben der normalen Edelmetallkomponente zur Oxidation von CO und C_nH_m Erdalkalicarbonate (z.B. Bariumcarbonat), das die unter den mageren Betriebsbedingungen überwiegend zum NO_2 oxidierten Stickstoffoxide reversibel als Nitrat speichert.

Durch kurzfristig fett eingestellte Betriebszustände wird das Nitrat zu elementarem Stickstoff reduziert und die Trägersubstanz mit Abgas - Kohlendioxid wieder zum Carbonat regeneriert. Auf Grund der verschiedenen Gemischzustände beim Fahrzeugbetrieb und der Tatsache, dass der Katalysator nur in einem engen Temperaturfenster (250 - 400°C) aktiv ist, ist für die Steuerung eine Temperatur- und eine Lambdasonde erforderlich. Bedingt durch die schnelle Vergiftung des NO_x - Speicherkatalysators durch Schwefel kann dieser Katalysator praktisch nur mit schwefelfreiem Kraftstoff (< 10ppm) betrieben werden.

Die Problematik der Deaktivierung des Oxidationskatalysator kann katalysatorseitig angegangen werden, z.B. durch Verbesserung der Resistenz durch den Einsatz von Promotoren. Eine andere Möglichkeit jedoch ist, die Katalysatorgifte im Gasstrom vor dem Eintritt in den Oxidationskatalysator zu minimieren. Dies kann durch Vorschalten einer Reinigungsstufe, intelligentes Motormanagement, das z. B. die eine Verminderung der Fracht an Rußpartikel zur Folge hat, oder durch den Einsatz von saubereren Treibstoffen erreicht werden. Insbesondere die letzte Option wird in der in der Automobilbranche, unterstützt durch staatliche Regelungen, stark forciert. So wird der erlaubte Gehalt schwefelhaltiger Verbindungen, eines der wichtigsten Katalysatorgifte, 2005 im Dieselmotorkraftstoff auf 50 ppm gesenkt. Die Industrie wünscht sich zum Teil noch strengere Normen. Die Entwicklung geht in die Richtung des schwefelfreien Kraftstoffes. Die Katalysatoren der Zukunft in der Automobilindustrie werden quasi schwefelfreien Kraftstoff benötigen.

3. Oxidationskatalysatoren in Biogasanlagen

3.1. Eingesetzte Katalysatoren

Auf Grund der gegenwärtigen Rechtslage wird der größte Teil der Biogasanlagen ohne Oxidationskatalysatoren betrieben [4]. Für die wenigen Biogasanlagen, die bereits mit Oxidationskatalysatoren ausgerüstet sind, werden Katalysatoren eingesetzt, die für andere Einsatzbereiche entwickelt wurden. So werden zur Abgasreinigung für die insbesondere bei kleinen Anlagen eingesetzten Zündstrahlmotoren Oxidationskatalysatoren genutzt, die allgemein für Dieselmotoren eingesetzt werden.

So ist zum Beispiel der Katalysator, der im zu bearbeitenden Projekt verwandt wird, in erster Linie für dieselbetriebene Nutzfahrzeuge, wie Gabelstapler, Grubenfahrzeuge etc., gedacht. Dieser von der Firma Engine Control Systems (ECS) hergestellte und in Deutschland von der Firma Unikat vertriebene Katalysator (Nr. EZ08W35) hat den klassischen Aufbau eines Abgaskatalysators. Er besteht aus einem Keramikmonolith, der mit einer Edelmetallbeschichtung, vermutlich Pt und Rh, überzogen und in einem rostfreien Stahlgehäuse eingebaut ist. Nach Herstellerangaben können je nach Temperatur bis zu 95% des Kohlenmonoxides und bis zu 80% der Kohlenwasserstoffe zu CO₂ umgesetzt werden. Zusätzlich können die Rauchgasemissionen durch Oxidierung der organischen Partikelteilchen um ungefähr 25% bis 30% gesenkt werden [5].

3.2. Probleme beim Einsatz von Oxidationskatalysatoren

Werden Oxidationskatalysatoren zur Reduktion der Emissionen der Zündstrahlmotoren in Biogasanlagen eingesetzt, tritt das Problem der Deaktivierung verstärkt auf. Im Gegensatz zum Dieseltreibstoff, einem mit großem Aufwand raffinierten Rohstoff, ist das Biogas stark mit potentiellen Katalysatorgiften belastet, wie z. B. schwefelhaltige oder phosphorhaltige Verbindungen. Je nach Rohstoffeinsatz können die Konzentrationen dieser Komponenten stark schwanken. Dies führt dazu, dass Oxidationskatalysatoren in Biogasanlagen schnell deaktiviert werden können. So kann SiO_2 , das durch Oxidation von im Biogas enthaltenen Siloxanen entstanden ist, durch Abdecken der Katalysatoroberfläche die Aktivität des Katalysators beträchtlich senken. Gleiches gilt für bei ungünstigen Betriebsbedingungen entstandenen Ruß.

Das größte Problem für den Einsatz von Oxidationskatalysatoren sind jedoch die hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen, die Konzentrationen bis zu 0.3 Vol% erreichen können [6]. Diesen hohen Konzentrationen machen allein auf Grund des Katalysators eine Entschwefelung von Biogas unabdingbar. Ein weiterer Grund ist, dass die bei der Verbrennung entstehenden Schwefeloxide technische Probleme (Korrosion, Versäuerung des Motoröls) verursachen. Die Entschwefelung von Biogas landwirtschaftlicher Biogasanlagen wird vorwiegend über den Lufteintrag in den Gasraum des Fermenters (Oxidation von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel) praktiziert. Eine niedrige Schwefelwasserstoffkonzentration (möglichst unter 150 ppm) wird jedoch nur bei ausreichender Überwachung und Wartung erreicht. Neben diesem klassischen Verfahren sind weitere Verfahren in der Entwicklung [7].

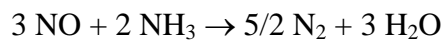
Ein Ansatzpunkt um der Vergiftung des Katalysators durch eine weitere Reduktion der H_2S – Konzentration entgegenzuwirken, ist die Vorreinigung des Biogases. So kann z.B. mit Hilfe eines Eisen - Zusatzes der Schwefelwasserstoff gebunden werden. An einer Cofermentationsanlage mit einem Jahresdurchsatz von 3300 t, die etwa zwei Drittel der täglichen Zusatzmenge als Schweineflüssigmist, ein Drittel als Cosubstrat (Flotatfett, Mayonnaise, Gelatine) verarbeitet, wurde versucht, den sehr hohen Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas (2300 ppm) durch den Zusatz von Eisen-(II)-Sulfat zu senken. Durch eine 4,2-fache stöchiometrische Überdosierung (124 g Ferrogranul20 je m^3 Biogas mit 2300 ppm H_2S) konnte ein H_2S -Gehalt im Biogas von weniger als 20 ppm erreicht werden [8]. Für die Entfernung von Schwefelwasserstoff (H_2S) bei Raumtemperatur bieten sich allgemein komplexe Eisenoxide als Extrudate an, die unter bestimmten Umständen in - situ regeneriert werden können. Bei höheren Temperaturen kann Schwefelwasserstoff auch durch Systeme auf Zinkoxid - Basis entfernt werden [9].

Alternative bzw. auf Biogasanlagen zugeschnittene Katalysatoren sind auf absehbare Zeit nicht zu erwarten. Die Abgastechnologie der Biogasanlagen, sofern diese weiter auf der von Dieselmotoren beruht, wird deshalb weiter auf die Produkte aus anderen Bereichen zurückgreifen.. Dies bedeutet, dass in Zukunft ein besonderes Augenmerk auf die Aufreinigung des Biogases gerichtet sein wird, z. B. auf die Entfernung der Siloxane [10].

Die hohen NO_x - Emissionen von Dieselmotoren sind auch eine in Biogasanlagen zu beachtende Problematik. Eine Reduzierung der Emissionen kann mit den bekannten Techniken (siehe Kap. 2.2.) erreicht werden. Dies ist jedoch mit nicht unerheblichen Kosten verbunden, so ist z. B. die ausgereifte SCR - Technologie für kleinere Biogasanlagen nicht wirtschaftlich [11].

In Biogasanlagen hat die NO_x - Problematik eine weitere Facette. Auf Grund von relativ hohen Konzentration von stickstoffhaltigen Verbindungen im Biogas, insbesondere von NH_3 , werden durch Oxidation dieser Verbindungen zusätzliche Stickoxide erzeugt. Diese können nur durch eine nachgeschaltete Abgasreinigung reduziert werden.

Eine Möglichkeit, um diese durch Oxidation bedingte NO_x - Emission zu reduzieren, wäre die vorherige Aufreinigung des Biogases. Diese Alternative für die Zukunft könnte durch den Einsatz von neuentwickelten Katalysatoren verwirklicht werden. So gibt es schon heute einen Katalysator auf Kupferoxid- und Platinbasis (1%Pt/20%CuO/ Al_2O_3 (PtCu)), der bei Temperaturen von ca. 200°C bis zu 85 % des Ammoniaks im Biogas reduziert. [12,13,14]. Das Prinzip dieses zwei Komponenten - Katalysators kann als interne selektive katalytischen Reduktion (iSCR) beschrieben werden. Die Platin - Komponente katalysiert den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxidation von Ammoniak zu NO_x . An der Kupferoxid-Komponente wird Ammoniak adsorbiert. Dabei entstehen aktivierte ' NH_x ' - Verbindungen, die dann mit dem gebildeten NO_x an der Platin-Komponente zu N_2 reagieren. Eine idealisierte Reaktionsgleichung kann wie folgt formuliert werden:



4. Alternative Konzepte

Biogas läßt sich prinzipiell mit einer Reihe von technischen Verfahren zu Strom und Wärme umwandeln [15]. Bei allen Verfahren findet die Nutzung des Biogases im Spannungsfeld zwischen dem erzielbaren elektrischen Wirkungsgrad, den gesetzlich einzuhaltenden Grenzwerten, der erforderlichen Gasqualität und ökonomischen Überlegungen statt. Denkbar sind neben den Zündstrahlmotoren mit ihren bekannten Problemen z. B. Gas-Otto-Motoren, Gasturbinen oder Brennstoffzellen.

Die Gas-Otto-Motoren werden, um den NO_x -Grenzwert einzuhalten, im Magermischbereich ($\lambda \approx 1,6$) gefahren. Der CO - Grenzwert (650 mg/ Nm^3) läßt sich ohne Abgasbehandlung jedoch nur durch Abkühlen des Abgases unter ca. 400 °C mit Hilfe von wassergekühlten Abgassammlern erreichen, da hierdurch die Oxidationsreaktion von Kohlenwasserstoffen zu CO (eine Nachreaktion im Abgasrohr) verlangsamt wird. Durch die Kühlung des Abgases vor dem Turbolader wird dem Prozeß jedoch Energie entzogen und der mechanische Wirkungsgrad des Motors erniedrigt. Mit diesem Abgasreinigungskonzept erreicht der Gas-Otto-Motor Wirkungsgrade zwischen 27 % (30 kW_{el}) und 35 % (500 kW_{el}). Diese Wirkungsgrade lassen sich um ca. 3 % steigern, wenn in einem alternativen Konzept auf die Abgassammlerkühlung verzichtet, dem Motor ein Oxidationskatalysator zur Einhaltung der Grenzwerte nachgeschaltet und ein Aktivkohlefilter vorge-schaltet wird. Die Mehrerlöse durch die Wirkungsgradsteigerung kompensieren dabei die Kosten für die Gasbehandlung.

Ein innovatives Konzept der Biogasnutzung stellt die Mikrogasturbine dar. Mikrogasturbinen sind erst seit einigen Jahren auf dem Markt verfügbar und können im Leistungsbereich von 20 bis 500 kW eingesetzt werden. Damit stehen sie in direkter Konkurrenz zum Verbrennungsmotor. Vorteile gegenüber dem Konkurrenten werden in niedrigerem Wartungsaufwand



(Einwellenanlage, Luftlager, kein Getriebe, minimale Anzahl beweglicher Teile) und besseren Emissionswerten bei vergleichbaren spezifischen Investitionen und Wirkungsgraden erwartet.

Ein weiteres Verfahren ist der Einsatz von Brennstoffzellen, z. B. der Phosphorsäure-Brennstoffzelle (Hersteller ONSI, USA) mit den Leistungsdaten $200 \text{ kW}_{\text{el}}$ und $205 \text{ kW}_{\text{th}}$ für Strom und Wärme. Da die Brennstoffzelle hohe Anforderungen an die Gasqualität stellt, wird dieses durch Abkühlen auf -30 °C entfeuchtet und von Siloxanen gereinigt (Taupunktunterschreitung für Siloxane!). Nach dem zweistufigen Kühlmodul schließt sich ein Aktivkohlefilter zur Beseitigung der Halogene und Schwefelverbindungen sowie ein Partikelfilter an, der alle Partikel größer $50 \text{ }\mu\text{m}$ abscheidet. Der Reinigungsprozess verbraucht ca. $3,5 \text{ kW}$, also ca. 2% der produzierten elektrischen Leistung. Nach der Gasreinigung schließt sich die Gasumwandlung mit Hilfe eines Reformers und Konverters an, in denen aus Methan und Wasser Kohlendioxid und Wasserstoff gebildet werden. Bei dem elektrochemischen Prozeß in der Brennstoffzelle ($T=200\text{°C}$) entsteht Gleichstrom, der durch Wechselrichter zu Wechselstrom bei 400 V umgewandelt und in das Niederspannungsnetz eingespeist wird.

Dieses innovative Verfahren ist zwar auf Grund des hohen elektrischen Wirkungsgrades (47%) hinsichtlich der Effizienz in der Gasnutzung konkurrenzlos, jedoch liegen die spezifischen Investitionskosten von ca. $9.000 \text{ DM/kW}_{\text{el}}$ beim heutigen Entwicklungsstand nahezu 9-mal höher als für Verbrennungsmotoren.

5. Literatur

1. J. Hagen, Technische Katalyse - Eine Einführung, VCH Weinheim, 1996.
2. Thomas und W. J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997.
3. L. Lietti, C. Ramella, G. Groppi und P. Forzatti, Applied Catalysis B: Environmental **21**, 89 (1999).
4. Projektangebot: Untersuchung zum Einsatz zu von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogas -Verbrennungsmotoren, BIFA, April 2001.
5. Katalytische Abgasreiniger für Dieselmotoren, Firmeninformation ECS.
6. E. M. Johansson, M. Berg, J. Kjellström, S. G. Jåras, Applied Catalysis B: Environmental **20**, 319 (1999).
7. M. Oprime, O. Garcia Jr., A. A. Cardoso, Process Biochemistry **37**, 111 (2001).
8. H. Oechsner und S. Havarda, Tagungsband, Fachverband Biogas, Tagung 2000 - mit Biogas ins nächste Jahrtausend, 145.
9. Firmeninformation SÜD-CHEMIE, 2001.
10. M. Schweigkofler und R. Niessner. J. of Hazardous Materials B **83**, 183-196 (2001).
11. S. Schattner, Messungen von Gasqualität und Abgasemissionen an Blockheizkraftwerken von landwirtschaftlichen Biogasanlagen, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik (2001).
12. R. Burch und B. W. L. Southward, Journal of Catalysis **195**, 217 (2000).
13. R. Burch und B. W. L. Southward, Journal of Catalysis **198**, 286 (2001).
14. M. Amblard, R. Burch und B.W.L. Southward, Catalysis Letters **68** (2000) 105.
15. Andreas Arlt, Tagungsbericht 10. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas, Borken (2001).



Die beschriebene Recherche wurde mit der Sorgfalt durchgeführt, wie sie für wissenschaftliche Publikationen Standard ist. Die zusammengestellten Inhalte beziehen sich auf die aufgeführten Literaturquellen und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Für die Inhalte der aufgeführten Literaturquellen kann keine Gewähr übernommen werden.