

Überprüfung der katalytischen Aktivität von keramischen Wabenkörpern an einem Modellgas und in einem thermisch regenerativen Nachverbrennungsprozess

vorgelegt von

M.Sc. Manuela Knoll

geboren in Rostock

von der Fakultät II — Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

— Dr.-Ing. —

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Friedrich (Technische Universität Berlin)

Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker (Technische Universität Berlin)

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Bungert (Beuth Hochschule für Technik Berlin)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.11.2018

Berlin 2019

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der mps Betriebsführungsgesellschaft mbH, die mit der Bereitstellung der finanziellen Mittel und dem technischen Support einen maßgeblichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte.

Auf diesem Wege möchte ich mich bei der Betriebs- und Anlagenleitung für die Bereitschaft und das Vertrauen, im laufenden Produktionsbetrieb zahlreiche Versuche einzubinden, bedanken. Ebenso möchte ich meinen Dank an die Belegschaft der mps Betriebsführungsgesellschaft mbH für die Hilfestellungen bei der technischen Umsetzung der Messreihen an der RNV-Anlage und den damit verbundenen „Bastelarbeiten“ sowie der Kontrolle der Messtechnik im Rahmen der Langzeitversuche aussprechen. Auch allen weiteren Kolleginnen und Kollegen, sei für die Mehrarbeit, die durch das Projekt entstanden ist, an dieser Stelle gedankt.

Meinen Betreuern Prof. Dr. R. Schomäcker und Prof. Dr. B. Bungert danke ich herzlichst für die zahlreichen Diskussionen und wertvollen Anregungen sowie für die kritische Durchsicht und Begutachtung der Arbeit.

Ebenso möchte ich mich bei den Studentinnen und Studenten bedanken, die im Rahmen meiner Promotionstätigkeit, durch ihre Arbeit und Ideen in separaten Bachelor- und Masterarbeiten wichtigen Teilaspekt beleuchtet haben.

Meinen Freunden möchte ich dafür danken, dass sie mich in der gesamten Zeit meiner Promotion unterstützt haben und für die größeren und kleineren Probleme immer ein offenes Ohr und die richtigen aufbauenden Worte hatten. Speziell für die Motivation in den letzten Monaten der Zusammenschrift der Arbeit und für die investierte Zeit zum Korrekturlesen bedanke ich mich.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie dafür danken, dass sie mich immer unterstützt haben und stets von großem Interesse meine Schritte begleiteten. Noch viel mehr danke ich dafür, dass sie ein Gespür dafür entwickelt haben, sich in den richtigen Momenten zurückzunehmen und mir damit nicht nur die notwendige Ruhe, sondern auch den Freiraum zum Abschluss der Promotionsphase gaben.

Zusammenfassung

Durch Untersuchungen zum Abbauverhalten des Modellgases Propan an keramischen Wabenkörpern, die als katalytisch inaktiv vermarktet werden, konnten Aktivitätsunterschiede in einer Modell-Anlage festgestellt werden. Dabei wurden aus den 27 untersuchten Wabenkörpern die vier aktivsten ermittelt. Die Bewertung der Wabenkörper erfolgt unter anderem aus dem Vergleich der Umsatzgradkurven von Propan über die Reaktionstemperatur. Dabei ist der Wabenkörper, der den höchsten Umsatz bei der niedrigsten Reaktionstemperatur erbringt, der aktivste. Nach weiteren Untersuchungen der vier Wabenkörper konnte der aktivste ermittelt werden.

Dabei handelt es sich um ein eingefahrenes Aluminium-Magnesiumsilikat, das in der Hauptphase aus Cordierit und in der Nebenphase aus Andalusit besteht und 25^2 Zellen pro Querschnitt aufweist.

Die Wirksamkeit des ausgewählten Wabenkörpers wurde anschließend durch Untersuchungen zum Abbauverhalten eines realen Abluftstromes in der Modell-Anlage, welcher im Zuge des Trocknungsprozesses in einer Abfallbehandlungsanlage entsteht, überprüft und bestätigt. Die ermittelten Ergebnisse wurden anschließend auf eine RNV-Anlage im technischen Maßstab übertragen und die Wirksamkeit der Wabenkörper erneut überprüft. Dafür wurde bei der ursprünglichen Wabenkörperbestückung eine Alkali-Aluminiumsilikat-Lage gegen eine Aluminium-Magnesiumsilikat-Lage ausgetauscht.

Die in der Modell-Anlage beobachteten Aktivitätsunterschiede beim Abbau des Modellgases konnten in der RNV-Anlage über den Abbau des Schadstoffstromes bestätigt werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Abbau des TOC-haltigen Abluftstromes geringeren Schwankungen unterliegt, da sich das ausbildende Temperaturprofil mit der neuen Wabenkörperbestückung auf einem höheren Niveau befindet. Weiter konnte durch das versuchsweise Absenken der Brennkammertemperatur (Sollwertvorgabe des Brenners belief sich auf $750\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$), speziell bei hoher Schadstoffbeladung des Abluftstromes, gezeigt werden, dass sich der Reaktionsort immer weiter in den Regenerator verschiebt. Durch umfangreiche Messungen konnte der untersuchte Abluftstrom charakterisiert werden und aus der Kenntnis der stofflichen Zusammensetzung TOC-klassenabhängige Kenngrößen (Leitkomponenten und Heizwert) definiert werden.

Abstract

This study compares the activity of ceramic honeycombs with varying material composition and degree of utilization on a suitable model gas in a test plant. The tested honeycombs are standard products that have not been surface treated in any way and vary in their composition (C130 or C520), utilization (new or recycled) and the channel density (18 cpsi, 46 cpsi or 72 cpsi). A propane-air-mixture was fed to the test plant and then oxidized in a high temperature furnace. The analysis of the conversion rate over the reaction temperature showed remarkable differences in activity. Out of 27 honeycombs four were selected for further investigation, based on activity, availability and cost.

The evaluation of the honeycombs is made *inter alia* from the comparison of the conversion rate curves of propane over the reaction temperature. The honeycomb, which generates the highest conversion at the lowest reaction temperature, is the most active. After further investigations, the preselection was limited to four honeycombs and determined from these the most active.

It is a recycled aluminum magnesium silicate, which consists in the main phase of cordierite and in the secondary phase of andalusite and has 25^2 cells per cross section.

The effectiveness of the selected honeycomb was then tested and confirmed by studies on the degradation behavior of exhaust gas from the drying process of a waste treatment plant in the test plant. Finally, the activity of this honeycombs was assessed in a large scale trial in an existing running regenerative thermal oxidizer. For this, an alkali-aluminum silicate layer was exchanged for an aluminum-magnesium silicate layer in the original honeycomb assembly.

The differences in the activity of the model gas degradation observed in the test plant could be confirmed in the RNV-plant by reducing the pollutant flow. It was found that the degradation of the TOC-containing exhaust air flow is subject to lower fluctuations, since the forming temperature profile with the new honeycomb assembly is at a higher level. Furthermore, it could be shown by the experimental lowering of the combustion chamber temperature (setpoint specification of the burner also $750\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), especially at high pollutant loading of the exhaust air stream, that the reaction site moves further and further into the regenerator. Extensive measurements were used to characterize the investigated exhaust gas and to define from the knowledge of the material composition TOC-class-dependent parameters (guide components and calorific value).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ausgangssituation und Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
1.3	Aufbau der Arbeit	2
I	Theoretischer Teil	5
2	Grundlagen	7
2.1	Rechtliche Grundlagen	7
2.2	Emissionsminderung	9
2.2.1	Verfahren der Stoffrückgewinnung	11
2.2.2	Verfahren der Entsorgung	13
2.3	RNV-Anlagen - Stand der Technik	18
2.4	RNV-Anlagen - Stand der Wissenschaft	22
2.5	Oxidationschemie von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen	33
2.6	Abgrenzung der eigenen Arbeit	36
II	Experimenteller Teil	37
3	Charakterisierung des Abluftstromes	39
3.1	Messmethodik	39
3.2	Abluftinhaltsstoffe	41
3.3	Kenngrößen	46
4	Modellgas	49
5	Charakterisierung der keramischen Wabenkörper	53
5.1	Mineralogische bzw. chemische Zusammensetzung	53
5.2	Physikalische Kenngrößen	55

5.3	Geometrische Kenngrößen	56
6	Experimentelle Untersuchungen	61
6.1	Modell-Anlage im Labormaßstab	61
6.1.1	Beschreibung der Versuchsanlage	61
6.1.2	Versuchsdurchführung und Auswertung	62
6.2	RNV-Anlage im technischen Maßstab	66
6.2.1	Beschreibung der Hauptanlage	66
6.2.2	Versuchsdurchführung und Auswertung	72
6.3	Wesentliche Unterschiede zwischen Versuchs- und Hauptanlage	76
7	Darstellung und Diskussion der Versuchsergebnisse	77
7.1	Modell-Anlage im Labormaßstab	77
7.1.1	Reaktionstemperatur	77
7.1.2	Umsatzgrad	80
7.1.3	Kinetische Modellparameter	89
7.1.4	Wabenkörperauswahl	95
7.2	Übertragung der Ergebnisse auf die technische Anwendung	97
7.3	RNV-Anlage im technischen Maßstab	100
7.3.1	Allgemeines Betriebsverhalten	100
7.3.2	Überprüfung der Wabenkörperauswahl in der RNV-Anlage	106
7.3.3	Simulation	117
8	Zusammenfassung und Ausblick	121
	Literaturverzeichnis	125
	Anhang	I
A	spezifische Kenndaten	I
A.1	Auflistung der untersuchten Wabenkörper	I
A.2	Modell-Anlage im Labormaßstab	II
A.3	RNV-Anlage im technischen Maßstab	III
A.4	Messtechnische Kenndaten	VI
A.5	Stoffdaten	IX
A.6	Erdgaseigenschaften	XII
B	Berechnungsdetails	XIII
B.1	Luftüberschuss	XIII
B.2	Reaktionstemperaturen	XIV
B.3	Details zyklisch stationärer Zustand	XVI

B.4	Details kinetisch Modellierung	XVII
B.5	Details Überprüfung der Wabenkörperauswahl in der RNV-Anlage . .	XVIII

Abbildungsverzeichnis

2.1	Verfahrensvarianten zur Emissionsminderung von Abluftströmen mit organischen Inhaltsstoffen (eigene Darstellung in Anlehnung an [14])	11
2.2	Prozessschritte der heterogenen Katalyse	16
2.3	Schematischer Verlauf der Abbauprozesse im Biofilter	17
2.4	Schematische Darstellung eines analogen Rekuperatorsystems	23
2.5	Schematische Darstellung eines Gegenstromwärmeübertragers	24
2.6	Schematische Darstellung der Systemgrenzen der von der Speichermasse an den Abluftstrom übertragenen Wärmemenge	25
2.7	Schematische Darstellung der Systemgrenzen der durch Reaktion freigesetzten Wärmemenge	26
2.8	Hilfsfunktion ϕ zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten k_0	29
2.9	Verhältnis $\frac{k}{k_0}$ in Abhängigkeit von Λ und Π	31
2.10	Theoretische Temperaturprofile bei verschiedenen Schadstoffbeladungen . . .	32
2.11	Bildung von Oberflächen-Intermediaten bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen	35
2.12	Säure- und Basenzentren bei Al_2O_3	36
3.1	Zeitlicher Verlauf der qualitativen und quantitativen Abluftzusammensetzung	43
3.2	Zeitlicher Verlauf der qualitativen und quantitativen Abluftzusammensetzung mit Darstellung der relativen Abweichung	44
3.3	Relative Summenhäufigkeit und relative Abweichung über die ermittelten TOC Klassen	44
3.4	Adiabate Temperaturerhöhung über die ermittelten TOC Klassen	45
3.5	Darstellung der klassenabhängigen Verteilung der mit dem FTIR identifizierten Schadstoffkomponenten	47
4.1	Verlauf der Schadstoffkonzentration über die Reaktionstemperatur bei der Propanoxidation im Hochtemperaturofen	50

5.1	Chemische Zusammensetzung der mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersuchten keramischen Wabenkörper	54
5.2	geometrische Größen zur Bestimmung der Kanalgeometrie	57
6.1	Aufbau des Hochtemperaturklappofens	62
6.2	Verfahrensfließbild des Versuchsaufbaus der Modell-Anlage	63
6.3	Messstellen des axialen Temperaturprofils mit Kennzeichnung der Eintauchtiefe (<i>ET</i>) des Temperaturfühlers	64
6.4	Schnittzeichnung D-D der RNV-Anlage	67
6.5	Schnittzeichnung C-C der RNV-Anlage	68
6.6	Vergleich der An- und Draufsicht eines herkömmlichen Wabenkörpers mit einem Bogenwabenkörper	69
6.7	Normierter Strömungsweg	71
6.8	Versuchsaufbau an der RNV-Anlage für Zustandsaufnahme	73
6.9	Versuchsaufbau an der RNV-Anlage für Überprüfung der Wabenkörperauswahl	74
7.1	Exemplarische Darstellung der axialen und radialen Temperaturprofile mit Kennzeichnung der quasiisothermen Bereiche	78
7.2	Verteilung der Fluidtemperatur für die in Abbildung 7.1 gezeigten axialen und radialen Temperaturprofile	78
7.3	Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der Reaktionstemperatur durch Auswertung der axialen und radialen Temperaturprofile für alle untersuchten keramischen Wabenkörper	81
7.3	Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der Reaktionstemperatur durch Auswertung der axialen und radialen Temperaturprofile für alle untersuchten keramischen Wabenkörper	82
7.4	Sortierte Wabenkörper aufgetragen über die axiale Reaktionstemperatur nach dem Kriterium $X_{100\%}$	83
7.5	thermische Instabilität des Wabenkörpers III_neu_qua_50_b	86
7.6	Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der axialen Reaktionstemperatur für die Wabenkörperauswahl	88
7.7	Abhängigkeit der logarithmierten Damköhler-Zahl vom Kehrwert der Reaktionstemperatur für ausgewählte Wabenkörper	90
7.8	Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie und des Propanumsatzes für ausgewählte Wabenkörper	92
7.9	Temperaturabhängigkeit Stoßfaktors für ausgewählte Wabenkörper	93

7.10	Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der Reaktionstemperatur für das Modellgas und der Abluft in der Modell-Anlage sowie für den Abluftstrom in der RNV-Anlage	95
7.11	Verteilung der TOC-Beladung für die in 7.10 gezeigten Messreihen	96
7.12	Kennzeichnung des quasiisothermen Bereiches	98
7.13	Darstellung der Aktivitätsunterschiede der im Großversuch untersuchten Wabenkörper	100
7.14	Kennzeichnung der relevanten Bilanzierungspunkte der technischen RNV-Anlage	101
7.15	Zeitliche Verläufe relevanter Betriebskenngrößen der RNV-Anlage Teil 1 . . .	102
7.16	Zeitliche Verläufe relevanter Betriebskenngrößen der RNV-Anlage Teil 2 . . .	102
7.17	Darstellung der zeitlichen Temperaturverläufe im Regenerator II als Beleg des zyklisch-stationären Zeitverhaltens in der RNV-Anlage bei einer Solltemperatur des Brenners von 850 °C	103
7.18	Darstellung der zeitlichen Temperaturverläufe im Regenerator II als Beleg des zyklisch-stationären Zeitverhaltens in der RNV-Anlage bei einer Solltemperatur des Brenners von 750 °C	104
7.19	Zyklisch stationärer Zustand	105
7.20	Abhängigkeit der TOC-Konzentration im Reingas sowie des Umsatzgrades von der Brennkammertemperatur bei verschiedenen Sollwertvorgaben des Brenners	107
7.21	Streuung des Differenzdruckes der RNV-Anlage	109
7.22	Streuung der TOC-Massenkonzentration im Abluftstrom der RNV-Anlage . . .	109
7.23	Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der Brennkammertemperatur bei ursprünglicher und neuer WKB	110
7.24	Vergleich der Temperaturprofile der RNV-Anlage für auto- und allothermen Betriebszuständen bei Solltemperatur des Brenners 850 ± 30 °C	111
7.25	Vergleich der Temperaturprofile der RNV-Anlage für auto- und allothermen Betriebszuständen bei Solltemperatur des Brenners 770 ± 20 °C	111
7.26	Vergleich der Temperaturprofile der RNV-Anlage für auto- und allothermen Betriebszuständen bei Solltemperatur des Brenners 750 ± 20 °C	112
7.27	Darstellung der Temperaturprofile über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 850 \pm 30$ °C	114
7.28	Darstellung der Temperaturprofile über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 750 \pm 20$ °C	114
7.29	Darstellung der absoluten Temperaturdifferenzen über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 850 \pm 30$ °C	115
7.30	Darstellung der absoluten Temperaturdifferenzen über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 750 \pm 20$ °C	115

7.31 Vergleich zweier experimentell ermittelten Temperaturprofile mit den Ergebnissen der Modellierung	119
7.32 Vergleich zweier experimentell ermittelten Temperaturprofile mit den Ergebnissen der Modellierung	119
A.1 Draufsicht Klappenkästen der RNV-Anlage	III
A.2 Ansichten der RNV-Anlage	III
A.2 Ansichten der RNV-Anlage	IV
A.3 geometrische Kenngrößen der untersuchten keramischen Wabenkörper	XI
B.4 Darstellung der zeitlichen Temperaturverläufe für alle Regeneratoren als Beleg des zyklisch-stationären Zeitverhaltens in der RNV-Anlage	XVI
B.5 Darstellung der experimentellen und über die kinetische Modellierung berechneten Umsatzgradkurven und DAMKÖHLER-Zahl über die Temperatur	XVII
B.5 Darstellung der experimentellen und über die kinetische Modellierung berechneten Umsatzgradkurven und DAMKÖHLER-Zahl über die Temperatur	XVIII
B.6 Darstellung der Temperaturprofile über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 750 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und verschiedene TOC-Klassen	XVIII
B.7 Darstellung der Temperaturprofile über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 850 \pm 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und verschiedene TOC-Klassen	XIX

Tabellenverzeichnis

2.1	Kontrollparameter für einen optimalen Betrieb von Biofiltern und Biowä- schern [31]	18
3.1	Adsorptionsbereiche der in der Anwendung hinterlegten Schadstoffkomponenten	42
3.2	Schadstoffspezifische Charakteristika der Hauptkomponenten	46
3.3	Randbedingungen und Volumenstrom des Ab- und Reingasstromes der Haupt- anlage [56]	48
5.1	Chemische Zusammensetzung der mittels Röntgenfluoreszenzanalyse unter- suchten keramischen Wabenkörper	55
5.2	Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen [2]	56
5.3	Vergleich der geometrischen Kenngrößen von keramischen Wabenkörpern mit quadratischen und hexagonalen Waben	58
5.4	Darstellung der Steigerung der Zellzahlen pro Wabenkörperfläche und der Kontaktpunkte für den Wärmeaustausch bei hexagonalen Kanalstrukturen im Vergleich zu quadratischen Kanalstrukturen	59
6.1	Zuordnung der Regeneratorbeaufschlagung mit dem jeweiligen Gasstrom in Abhängigkeit vom Schaltzustand der Schwenklappen	70
6.2	Messpunkte des normierten Strömungsweges	72
6.3	Ursprüngliche und neue Bestückung der Regeneratoren mit keramischen Wa- benkörpern in der untersuchten technischen RNV-Anlage	75
7.1	Streuung der axialen und radialen Fluidtemperaturen (T_F) mit Benennung der ermittelten Reaktionstemperatur (T_R)	79
7.2	Darstellung der Versuchsrandbedingungen für das Wabenkörperscreening . .	83
7.3	Unterschiede in den Herstellern der untersuchten Wabenkörper	84
7.4	Unterschiede im Nutzungsgrad für die untersuchten Wabenkörper	85
7.5	Unterschiede in der Materialabhängigkeit für die untersuchten Wabenkörper .	85
7.6	Unterschiede in der Kanalgeometrie für die untersuchten Wabenkörper	87

7.7	Unterschiede in der Behandlung der untersuchten Wabenkörper	87
7.8	Zusammenfassung der formalkinetischen Kenngrößen für ausgewählte Wabenkörper	91
7.9	Zusammenfassung der formalkinetischen Kenngrößen für ausgewählte Wabenkörper	93
7.10	Darstellung der formalkinetischen Modellparameter und der spezifischen Oberflächen für die ausgewählten Wabenkörper	94
7.11	Vergleich der 1. DAMKÖHLER-Zahl als Kenngröße der spezifischen Reaktorleistung	96
7.12	Zusammenfassung der relevanten Kenngrößen für die Übertragungsrechnung .	99
7.13	Quantifizierung der gekennzeichneten Bilanzierungspunkte	101
7.14	Kennzeichnung der Temperaturmesswerte auf dem normierten Strömungsweg	117
A.1	Auflistung der untersuchten Wabenkörper	I
A.2	Technische Daten des zweizonigen Klappofens [6]	II
A.3	Messpunkte des normierten Strömungsweges mit Kennzeichnung der berücksichtigten Temperaturfühler	V
A.4	Verwendete Messtechnik	VI
A.5	Technische Spezifikation FTIR	VII
A.6	Technische Spezifikation FID	VIII
A.7	Technische Spezifikationen Psychometer	VIII
A.8	Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen des Herstellers „a“ [39]	IX
A.9	Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen des Herstellers „b“ [42]	IX
A.10	Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen des Herstellers „c“ [46]	X
A.11	Teilergebnisse für die Berechnung der spezifischen massenbezogenen Oberfläche	X
A.12	Exemplarische Analyseergebnisse des Erdgaslieferanten zur bereitgestellten Erdgasqualität (Berechnung nach DIN 51857 ISO 6976) [9]	XII
A.13	Eingesetzte Hilfs- und Betriebsmittel	XII
B.14	Zusammenfassung der axialen Reaktionstemperatur bei vorgegebenen Umsatz für alle untersuchten keramischen Wabenkörper	XIV
B.15	Zusammenfassung der radialen Reaktionstemperatur bei vorgegebenen Umsatz für alle untersuchten keramischen Wabenkörper	XV

Abkürzungsverzeichnis

BImSchG	<u>B</u> undes- <u>I</u> missionss <u>s</u> chutz <u>g</u> esetz
BImSchV	<u>B</u> undes- <u>I</u> missionss <u>s</u> chutz <u>v</u> erordnung
FID	<u>F</u> lammen- <u>I</u> onisations- <u>D</u> etektor
FTIR	<u>F</u> ourier- <u>T</u> ransformations- <u>I</u> nfrar <u>r</u> otspektroskopie
HSMW	<u>H</u> alb <u>s</u> tunden <u>m</u> ittel <u>w</u> ert
KNV	<u>K</u> atalytische <u>N</u> ach <u>v</u> erbrennung
MA	<u>m</u> echanische <u>A</u> ufbereitung
MBA	<u>m</u> echanisch- <u>b</u> iologische- <u>A</u> bfallbehandlung
MBS	<u>m</u> echanisch- <u>b</u> iologische- <u>S</u> tabilisierung
MPS	<u>m</u> echanisch- <u>p</u> hysikalische- <u>S</u> tabilisierung
NTU	<u>N</u> umber of <u>T</u> ranfer- <u>U</u> nits (Anzahl der Übertagungseinheiten)
PLS	<u>P</u> rozessleitsystem
PSE	<u>P</u> eriodensystem der <u>E</u> lemente
QS	<u>Q</u> uadrat <u>s</u> ummen
RNV	<u>r</u> egenerative <u>N</u> ach <u>v</u> erbrennung (genauer: thermische Nachverbrennung mit regenerativer Abluftvorwärmung)
TA-Luft	<u>T</u> echnische <u>A</u> nleitung zur Reinhaltung der <u>L</u> uft
TNV	<u>T</u> hermische <u>N</u> ach <u>v</u> erbrennung
TOC	<u>t</u> otal <u>o</u> rganic <u>c</u> arbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
UEG	<u>u</u> ntere <u>E</u> xplosions <u>g</u> renze
VBA	<u>V</u> isual <u>B</u> asic of <u>A</u> pplications
VOC	<u>v</u> olatile <u>o</u> rganic <u>c</u> ompounds (flüchtige organische Verbindungen)
WKB	<u>W</u> aben <u>k</u> örper <u>b</u> estückung

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Kantenbreite eines Kanals	m
A_G	Querschnittsfläche	m ²
A_M	Mantelfläche	m ²
A_{Ma}	Materialfläche	m ²
A_O	Oberfläche	m ²
A_T	Wärmeübertragungsfläche	m ²
A_Z	genutzte Wärmeübertragungsfläche	m ²
a_K	spezifische Oberfläche (massenbezogen)	m ² /kg
a_V	spezifische Oberfläche (volumenbezogen)	m ² /m ³
b	Kantenbreite eines Kanals (inkl. Kanalwand)	m
c_p	spezifische Wärmekapazität	J/kgK
Da_I	Damköhler-Zahl	—
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
d_W	Wandstärke	m
E	Aktivierungsenergie	J/mol
ET	Eintauchtiefe	m
F	Summenhäufigkeit	—, %
f	relative Abweichung	—, %
h	spezifische Enthalpie	J/kg
$\dot{H}$	Energiestrom	J/kg
H_u	untere Heizwert	J/m ³
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/m ² K
k_0	Wärmedurchgangskoeffizient der Grundschiwingung	W/m ² K
k_∞	Stoßfaktor	1/s
m	Mischungsverhältnis	—

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/h
n	Anzahl	—
$\dot{Q}$	Wärmestrom	J/s
$\dot{Q}_T$	übertragener Wärmestrom	J/s
Q_V	Verdampfungswärme	J/kg
R	universelle Gaskonstante	J/mol K
Re	Reynolds-Zahl	—
r_C	kohlenstoffbezogener Responsefaktor	—
t	Periodendauer	s
T	Temperatur	K
u	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
$\dot{V}$	Volumenstrom	m ³ /h
w	Massenanteil	—, %
$\dot{W}$	Wärmekapazitätsstrom	J/K
y	Volumenanteil	—, %
Y	Beladung der Luft	—, %
X	Umsatzgrad	—, %
x_n	normierter Strömungsweg	—

Griechische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Temperaturleitfähigkeit	$\text{J}/\text{s m}^2 \text{ K}$
β	Massenkonzentration	mgC/m^3
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔT	Temperaturdifferenz	K
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturerhöhung	K
ΔT_M	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz	K
ε	Lückengrad	—
η_{AL}	Abluftvorwärmegrad	—
η_{RG}	Reingasabkühlungsgrad	—
ϑ	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{J}/\text{s m K}$
Λ	reduzierte Regeneratorlänge	—
μ	Wärmekapazitätsstromverhältnis	—
ν	stöchiometrischer Koeffizient	—
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
Π	reduzierte Periodendauer	—
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Plattendicke	m
σ_{gl}	gleichwertige Plattendicke	m
τ	Verweilzeit	s
Φ	Hilfsfunktion	—

Tiefgestellte Indizes

Symbol	Bezeichnung
a	Regeneratorausgang bzw. Reaktoraustritt
AL	Abluft
B	Betriebszustand
BL	Brennluft
BK	Brennkammer
BS	Brennstoff
C	Kohlenstoff
e	Regeneratoreingang bzw. Reaktoreintritt
f	feucht
F	Fluid
H ₂ O,D	Wasserdampf
i	Komponente i eines Gemisches
K	Kanal
L	Verluste
max	maximal
min	minimal
N	Normzustand
Pä	Propanäquivalent
R	Reaktion
RG	Reingas
SL	Spülluft
tr	trocken
WK	Wabenkörper
Z	Zündpunkt

Hochgestellte Indizes

Symbol	Bezeichnung
*	rechnerische Größe aus Ab- und Spülluftstrom
'	Messposition im Reingastakt

KAPITEL 1

Einleitung

1.1 Ausgangssituation und Motivation

Die Behandlung von Abluftströmen durch thermische Abluftreinigung ist in der Industrie weit verbreitet (z. B. Keramische Industrie, Lackier- und Beschichtungsbetriebe etc.)[29]. Immer dann, wenn in Prozessen relevante Mengen flüchtige organische Verbindungen (VOC) ein- oder freigesetzt werden, die oberhalb des zulässigen Emissionsgrenzwertes liegen, können thermische Abluftreinigungsverfahren zum Einsatz kommen.

Aus dem seit 2005 in Deutschland geltendem Verbot der Ablagerung von unbehandelten Siedlungsabfällen sind mechanische Abfallbehandlungsanlagen¹ entstanden, deren Abluftströme in Teilen ebenfalls thermisch behandelt werden müssen. Während der sogenannten mechanisch-physikalischen Stabilisierung von Abfall, speziell in der Behandlungsstufe der Trocknung, werden aus dem Abfall eine Vielzahl von flüchtigen organischen und leicht zersetzbaren anorganischen Verbindungen, aber auch Schwermetallverbindungen, freigesetzt. Das dem Trockner zugeführte Material ist sehr heterogen und nicht beeinflussbar, sodass in dem nachgelagerten Abluftreinigungsaggregat, welches eine thermische Nachverbrennung mit regenerativer Nachverbrennung (RNV) ist, eine variable und komplexe Schadstoffmatrix zu Kohlendioxid und Wasserdampf oxidiert werden muss. Die Schadstoffzusammensetzung, der in der RNV-Anlage gereinigten Prozessluft, hängt demnach maßgeblich vom Trocknerinput und den dort ablaufenden Freisetzungs- und Umwandlungsreaktionen ab. Dies stellt für die Abbauprozesse in der RNV-Anlage eine Herausforderung dar, obwohl das Verfahren der thermischen Nachverbrennung für die Behandlung von Abluftströmen, die eine produktbedingte Vielfalt an Schadstoffen aufweisen und deren Schadstoffkonzentrationen stark abweichen,

¹ Zu den mechanischen Abfallbehandlungsanlagen zählen die mechanischen Aufbereitungsanlagen (MA-Anlagen), die mechanisch-physikalischen Stabilisierungsanlagen (MPS-Anlagen), die mechanisch-biologischen Stabilisierungsanlagen (MBS-Anlagen) und die mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBA-Anlagen).

charakteristisch ist [29]. Die RNV-Anlage, die als adiabater Festbettreaktor mit periodischer Strömungsumkehr beschrieben werden kann, und die darin ablaufenden Prozesse wurden in vielen Arbeiten [36, 37, 51, 59–61] untersucht. Die in den MPS-, MBS- und MBA-Anlagen verwendeten keramischen Wabenkörper wurden häufig im Hinblick auf die amorphen Siliziumdioxid (SiO_2)-Ablagerungen oder die SiO_2 -Ablagerungen selbst [14, 15, 32, 33] untersucht. Ebenso standen die Energieeffizienz der Anlagen, speziell die Verringerung des Wirkungsgrades bei unzureichend zugänglicher Wärmeübertragungsfläche und der damit verbundene Brennstoffmeherverbrauch, Korrosionsprobleme und Regelungsstrategien im Fokus [15, 25, 47, 49]. Bisher wurde nicht näher untersucht, inwieweit die in der Branche vermarkteten, nicht katalytisch aktiven keramischen Wabenkörper, aufgrund ihrer chemischen und mineralogischen Grundzusammensetzung, einen Einfluss auf das Abbauverhalten der komplexen Schadstoffmatrix haben. Aluminiumoxid ist neben Siliziumdioxid ein Hauptbestandteil in den verwendeten Wabenkörpern. Aufgrund des eingesetzten Ausgangsmaterials sind jedoch auch Fremdoxide vorhanden, die die Aktivität des Wabenkörpers beeinflussen können.

1.2 Zielsetzung

Mit dieser Arbeit soll überprüft werden, ob Aktivitätsunterschiede in den handelsüblich vermarkteten keramischen Wabenkörpern festzustellen sind. Hierzu werden in einer Modell-Anlage im Labormaßstab mit einem Modellgas Screeningversuche an den verschiedenen Wabenkörpern durchgeführt, um dann aus dem Abbauverhalten des Modellgases auf Aktivitätsunterschiede ableiten zu können. Die Ergebnisse aus der Modell-Anlage werden anschließend in der RNV-Anlage überprüft. Dafür werden die Wabenkörper aus der RNV-Anlage komplett entnommen und die ursprüngliche Wabenkörperkonfiguration durch die aktivere Wabenkörperkonfiguration ersetzt. Zur Bewertung des Abbauverhaltens in der RNV-Anlage werden für beide Zustände zahlreiche Messdaten aufgenommen und miteinander verglichen.

1.3 Aufbau der Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile, den theoretischen und den experimentellen Teil.

Den theoretischen Teil bildet das Kapitel 2, das einen Überblick über die für die Bearbeitung der Fragestellung relevanten Themengebiete gibt. Hier wird neben der Einordnung der rechtlichen Relevanz von Emissionsminderungseinrichtungen auch die technische Relevanz unter Berücksichtigung der Einteilung nach Verfahren der Stoffrückgewinnung und Verfahren der Entsorgung erläutert. Der Stand der Technik und der Stand der Wissenschaft wird für RNV-Anlagen in separaten Abschnitten gesondert dargestellt. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden die chemischen Grundlagen der Totaloxidation von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen dargestellt.

Den experimentellen Teil bilden die Kapitel 3 bis 7. Nachdem im Kapitel 3 die Abluft der untersuchten MPS-Anlage charakterisiert und im Kapitel 4 das ausgewählte Modellgas vorgestellt wird, folgt im Kapitel 5 die Darstellung der relevanten Kenndaten der untersuchten keramischen Wabenkörper. Das Kapitel 6 beschreibt den experimentellen Versuchsaufbau sowie die Durchführung und Auswertung der Versuche für die Modell-Anlage im Labormaßstab und der RNV-Anlage im technischen Maßstab. Die Ergebnisse der Messungen an der Modell- und RNV-Anlage sowie die Ergebnisübertragung werden in dem Kapitel 7 detailliert vorgestellt und unter Berücksichtigung der zuvor gezeigten Beziehungen diskutiert. Der experimentelle Teile schließt mit dem Kapitel 8, in dem eine Gesamtzusammenfassung und ein Ausblick zu der untersuchten Fragestellung gegeben werden.

Details, wie spezifische Kenndaten und Berechnungsdetails, die den Lesefluss der Arbeit unterbrechen, sind dem Anhang zu entnehmen, der die Arbeit abschließt.

Teil I

Theoretischer Teil

KAPITEL 2

Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über den aktuellen Wissensstand auf dem Gebiet der thermischen Abluftreinigung mit regenerativer Abluftvorwärmung. Dabei wird eine Literaturübersicht zunächst den rechtlichen Kontext skizzieren, der es notwendig macht, Abfallbehandlungsanlagen mit Emissionsminderungseinrichtungen auszustatten. Neben einigen Ausführungen zu industriell relevanten Emissionsminderungsmaßnahmen und deren prinzipieller Beschreibung, wird im dritten und vierten Abschnitt auf die thermische Nachverbrennung mit regenerativer Abluftvorwärmung näher eingegangen. Dabei wird der für diese Arbeit relevante Stand der Technik und Stand des Wissens wiedergegeben. Abschließend erfolgt die Abgrenzung der eigenen Arbeit von bereits veröffentlichten Arbeiten.

2.1 Rechtliche Grundlagen

Das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) umfasst Regelungen „zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnlichen Vorgängen“ [1] und nimmt mit seinen zahlreichen Durchführungsverordnungen und allgemeinen Verwaltungsvorschriften eine zentrale Rolle im nationalen Umweltrecht ein.

Dabei werden nach Holz mit dem BImSchG die Aspekte der Gefahrenabwehr und der Vorsorge verfolgt. Denn der Zweck des Gesetzes ist es, „(...) Menschen, Tiere und Pflanzen, den Boden, das Wasser, die Atmosphäre sowie Kultur- und sonstige Sachgüter vor schädlichen Umwelteinwirkungen zu schützen und dem Entstehen schädlicher Umwelteinwirkungen vorzubeugen“ [1]. Die notwendigen Maßnahmen zur Umsetzung der im Gesetz festgelegten Ziele beziehen sich dabei hauptsächlich auf Anlagen. Diese sind wiederum im § 3 Abs. 5 BImSchG definiert. Weiter wird unterschieden, ob es sich um genehmigungsbedürftige oder nicht genehmigungsbedürftige Anlagen handelt. Diese Festlegung wird über eine Zuordnung der im Anhang der 4. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) genannten Anlagen getroffen [21]. Demnach sind die MPS-Anlagen den „Anlagen zur physikalisch-chemischen Behandlung, insbesondere

zum Destillieren, Trocknen oder Verdampfen, mit einer Durchsatzkapazität an Einsatzstoffen bei 50 Tonnen je Tag oder mehr“ zuzuordnen und nach 4. BImSchV Abs. 8.10.2.1 genehmigt. Die Pflichten der Betreiber genehmigungsbedürftiger Anlagen, die sich nach Holz in folgende fünf Pflichten bzw. Gebote zusammenfassen lassen, sind ebenfalls im BImSchG festgeschrieben:

- Schutz- bzw. Gefahrenabwehrpflicht (§ 5 Abs. 1 Nr. 1 BImSchG),
- Vorsorgepflicht (§ 5 Abs. 1 Nr. 2 BImSchG),
- Abfallvermeidungs-/ Abfallentsorgungsgebot (§ 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG),
- Energieeinspargebot (§ 5 Abs. 1 Nr. 4 BImSchG),
- Pflicht zur Nachsorge (§ 5 Abs. 3 BImSchG) [21].

Genehmigungsbedürftige Anlagen sind so zu errichten, zu betreiben und stillzulegen, dass ein hohes Schutzniveau für die Umwelt gewährleistet werden kann, damit schädliche Umwelteinwirkungen, erhebliche Nachteile und Belästigung sowie sonstige Gefahren für die Allgemeinheit und die Nachbarschaft nicht hervorgerufen werden. Um das zu gewährleisten, sind die Anlagenbetreiber verpflichtet, vorsorglich dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen zu ergreifen, um die oben genannten Gefahren nicht einzugehen. Soweit es technisch möglich und zumutbar ist, sind die Betreiber angehalten Abfälle in erster Linie zu vermeiden und ansonsten zu verwerten. Nur nicht verwertbare Abfälle sollen ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit beseitigt werden. Ebenso sollen die Anlagen energetisch sparsam und effizient betrieben werden [1, 21].

Die besondere Bedeutung des Standes der Technik wird in § 22 BImSchG [1] deutlich. Danach sind „nicht genehmigungsbedürftige Anlagen so zu errichten und zu betreiben, dass schädliche Umwelteinwirkungen verhindert werden, die nach dem Stand der Technik vermeidbar sind.“ Auch „genehmigungsbedürftige Anlagen sind so zu errichten und zu betreiben, dass (...) Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen (...) getroffen wird, insbesondere durch die dem Stand der Technik entsprechenden Maßnahmen“ (§ 5 BImSchG) [1]. Auf einzelne Abluftreinigungsverfahren, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

Die Luftreinhaltung wird neben dem BImSchG auch in den Technischen Regeln für Arbeitsstätten (ASR A3.6) geregelt. Demnach gilt es gemäß Abschnitt 4.1 (3) Maßnahmen zu ergreifen damit Lasten (Stoff-, Feuchte- oder Wärmelasten) in folgender Rangfolge beseitigt werden:

1. Lasten vermeiden,
2. Lasten minimieren,
3. Quellen kapseln und
4. Last quellennah abführen [41].

Da eine Lastenvermeidung bzw. -minderung nicht in jedem Fall möglich ist, entsteht zwangsläufig die Notwendigkeit des Quellenabzugs, was zu belasteten Abluftströmen führt. Neben arbeitsschutzrechtlichen Gründen können auch technische Gründe das Abführen von Produktionsabläften notwendig machen. Beispielsweise können bestimmte Produktionsprozesse es erforderlich machen Schadstoffe abzuziehen, damit keine explosionsfähigen Gemische entstehen oder die Produktqualität negativ beeinflusst wird.

In vielen Unternehmen des produzierenden und/oder verarbeitenden Gewerbes fallen Abluftströme an, die mit organischen Schadstoffen beladen sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die verwendeten Einsatzstoffe zu einem großen Anteil aus flüchtigen organischen Verbindungen bestehen, die aufgrund ihrer niedrigen Siedepunkte bei Umgebungstemperatur direkt in die Gasphase übergehen oder durch Wärmeeinwirkung freigesetzt werden. Als mögliche Emittenten, die VOC enthalten, seien z.B. Farben, Lacke, Imprägnierungen, Klebstoffe, Dichtmassen, Kunststoffe (z.B. Bodenbeläge), Holzwerkstoffe, Möbel, Pflege- und Reinigungsmittel, Weichmacher, Kältemittel, Flammenschutzmittel oder Duftstoffe genannt.

Die Auswahl einer geeigneten Emissionsminderungsmaßnahme hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab, die im folgenden Abschnitt kurz skizziert werden sollen.

2.2 Emissionsminderung

Wie im vorherigen Absatz beschrieben, sollen primär Lasten vermieden oder vermindert werden. Erst wenn das aus technischen und/oder wirtschaftlichen Gründen nicht umsetzbar ist, sind sekundäre Maßnahmen zu ergreifen.

Nach Reindorf können Primärmaßnahmen erstens durch die Verminderung der Emissionskonzentration und zweitens durch die Vergleichmäßigung der Emissionskonzentration erreicht werden. Die Verminderung der Emissionskonzentration kann durch folgende Maßnahmen erreicht werden:

- *Vermeiden von Roh- und Einsatzstoffen, Hilfs- und Betriebsmitteln, die schädliche Emissionen verursachen* durch bspw. Produktoptimierung und/oder Verwendung von lösemittelfreien und -armen Produkten,
- *Vermeiden der Entstehung oder Freisetzung schädlicher Emissionen* durch bspw. verbesserte Prozessführung und/oder Vermeiden von Produktionsschritten,

- *Vermeiden diffuser Emissionen* durch bspw. die Bevorratung von Mindestmengen, dem Verschluss von Gebinden und/oder der Abdichtung von Anlagen,
- *Reduktion der Zahl von Emissionsquellen* durch bspw. die zentrale Lagerung von Emittenten und/oder dem Quellenabzug und
- *Verbessertes Luftmanagement* durch bspw. automatischen hydraulischen Abgleich der Volumenströme und/oder Volumenstromregelung [51].

Die Vergleichmäßigung der Emissionskonzentration kann durch folgende Maßnahmen realisiert werden:

- *Optimierung von Produktions- und Maschinentakten*,
- *Verbesserung des Luftmanagements* und
- *Glättung von Emissionsspitzen* durch bspw. Adsorption [51].

Die sekundären Emissionsminderungsmaßnahmen für Abluftströme mit organischen Inhaltsstoffen können nach Carlowitz in zwei Kategorien unterteilt werden [14]:

- **Stoffrückgewinnungsverfahren:** Durch die Rückgewinnung von VOC aus der Abluft wird eine Wiederverwendung als Lösemittel möglich.
- **Entsorgungsverfahren:** Durch die irreversible Umwandlung von VOC aus der Abluft in umweltverträgliche Stoffe. Ergänzend können bei diesen Verfahren Maßnahmen zur Energierückgewinnung nachgeschaltet werden.

Die Abbildung 2.1 zeigt eine Übersicht über gängige Verfahren zur Minderung von VOC-Emissionen, die als Standardverfahren betrachtet werden können. Dabei sind die Verfahren zur Stoffrückgewinnung blau und die zur Entsorgung grün abgegrenzt.

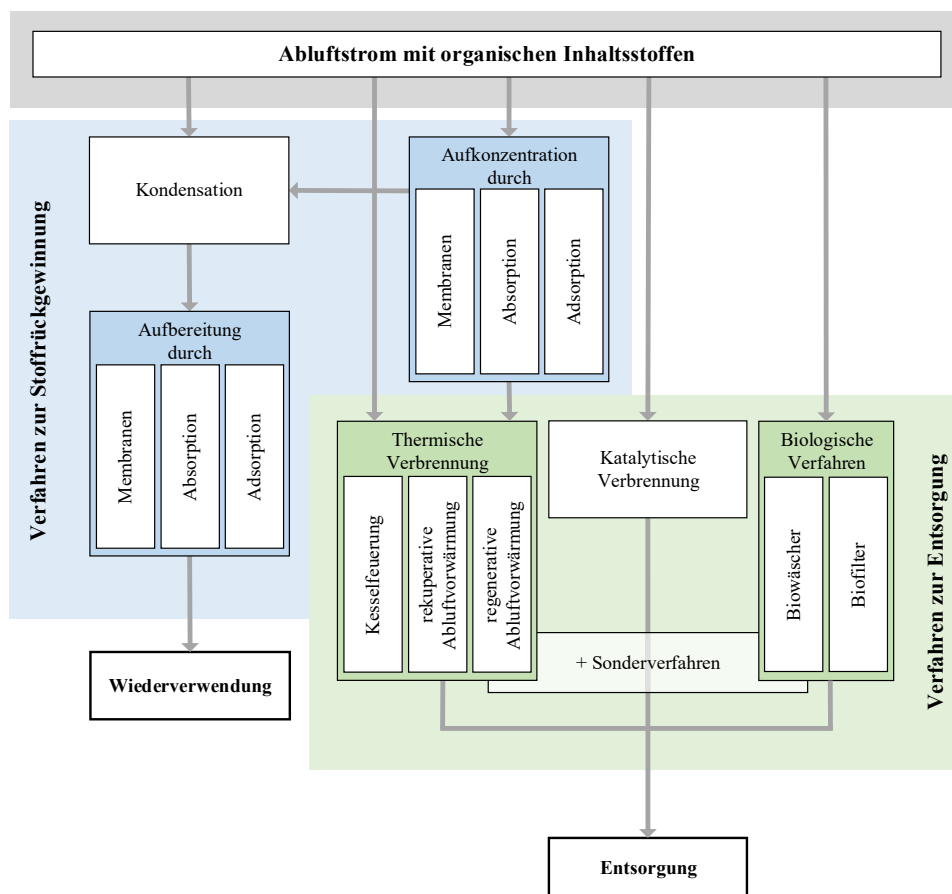


Abbildung 2.1: Verfahrensvarianten zur Emissionsminderung von Abluftströmen mit organischen Inhaltsstoffen (eigene Darstellung in Anlehnung an [14])

2.2.1 Verfahren der Stoffrückgewinnung

Nach Carlowitz durchlaufen die Verfahren der Stoffrückgewinnung immer eine Kondensationsstufe, sodass die organischen Kondensate aufbereitet und dem jeweiligen Prozess wieder zugeführt werden können [14].

Abluftkomponenten können immer dann durch **Kondensation** aus einem Abluftstrom abgeschieden werden, wenn deren Siedetemperatur deutlich höher ist als die der Ablufthauptkomponenten. Die Abtrennung erfolgt dabei entweder durch Temperaturabsenkung (bis zum Taupunkt) und/oder durch Druckerhöhung. Der Einsatz dieser einfachen Methoden zur Lösemittelrückgewinnung ist nur für hochbelastete Abluftströme geeignet, wie sie beispielsweise bei der Verladung in Tank- oder Kesselwagen und zur Reduzierung der Lösemittelbeladung im Kreislaufgas an einem Trockner anfallen [38]. Da die geforderten Grenzwerte gemäß der TA-Luft nicht alleine durch diese Maßnahme eingehalten werden, muss der Kondensationsstufe

eine weitere Reinigungsstufe durch Absorption, Adsorption oder Oxidation nachgeschaltet werden [38]. Eine selektive Abtrennung einzelner Abluftkomponenten aus einem Vielstoffgemisch ist oft nur mit erheblichem energetischen Aufwand möglich, weil die Dampfdruckkurven verschiedener Komponenten zu ähnliche Verläufe aufweisen [54]. Erst wenn die zu behandelnden Lösemittelmasseströme im Mittel größer als 100 kg/h sind und aus möglichst wenig Einzelkomponenten bestehen, ist eine wirtschaftliche Anwendung teurer Lösemittel sinnvoll [14]. Die skizzierte Problematik bleibt nach Reindorf vielfach auch dann erhalten, wenn der Kondensationsstufe eine Aufbereitungsstufe in Form von Aufkonzentration durch Adsorption, Absorption oder Membranen vorgeschaltet wird. Die Kondensationsstufe kann dann nur kleiner dimensioniert werden. [51]

Bei der Aufbereitungsstufe der **Absorption** werden die im Abluftstrom enthaltenen Bestandteile (Absorptiv) durch eine Waschflüssigkeit (Absorbens) aufgenommen und physikalisch oder chemisch gebunden. Erfolgt die Absorption über ein physikalisches Verfahren, ist eine Rückgewinnung des Absorptivs möglich, weil keine Reaktion zwischen Absorptiv und Absorbens stattfindet. Bei chemischen Verfahren ist eine Rückgewinnung des Absorbens hingegen nur dann möglich, wenn die chemische Reaktion reversibel ist, weshalb für die Abtrennung von organischen Bestandteilen vorwiegend nur die physikalische Absorption zum Einsatz kommt. Der Absorptionsprozess und die nachgeschaltete Regenerationsstufe werden oft kombiniert und laufen kontinuierlich ab. Da die Löslichkeit der Gase stark temperatur- und druckabhängig ist, erfolgt die Regeneration des Absorbens durch Temperaturerhöhung und/oder Druckerniedrigung [40]. Die Abluftaufbereitung durch eine Absorption ist besonders bei kleinen bis mittleren Abluftvolumenströmen mit hoher Schadstoffbeladung zu empfehlen. Für die Behandlung größerer Abluftvolumenströme müssen mehrere Absorber verwendet werden. Ein Vorteil ist, dass die Absorption auch bei schwankenden Abluftmengen oder Schwankungen in der Abluftqualität und –quantität der flüchtigen organischen Verbindungen zuverlässig arbeitet und auch hohe Abluftfeuchten die Reinigungsleistung nicht negativ beeinflussen. Allerdings besteht bei Mehrstoffgemischen aufgrund von unterschiedlichen Affinitäten zum Absorbens immer die Gefahr, dass auch unerwünschte Verdrängungseffekte auftreten können [40].

Die Abluftaufbereitung durch **Adsorption** erfolgt durch die selektive Anreicherung einzelner oder mehrerer im Abluftstrom enthaltener Gaskomponenten (Adsorptiv) an eine Festkörpergrenzfläche (Adsorptionsmittel). Die Anreicherung erfolgt dabei in der Regel aufgrund physikalischer und nicht chemischer Effekte. Auch für die Adsorption lässt sich feststellen, dass der Vorgang bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen bevorzugt abläuft, weil die Aufnahmekapazität bei diesen Bedingungen am höchsten ist. Für die Regeneration des Adsorptionsmittels sind entsprechend die entgegengesetzten Parameter zu wählen. Sollte die Rückgewinnung der adsorbierten Stoffe nicht sinnvoll sein, kann der durch die Regeneration erzeugte Stoffstrom einer thermischen Nachverbrennung zugeführt werden.

Das für die VOC-Abscheidung am häufigsten verwendete Adsorptionsmittel ist granuliert Aktivkohle. Die Verwendung von Aktivkohle ist dann begrenzt, wenn die Abluft eine höhere Temperatur als 30 °C und mehr als 60 % Luftfeuchtigkeit aufweist. In diesen Fällen kommen dann Zeolithe, vielschichtige Polymere oder Aktivkohlefasern zum Einsatz [40]. Da die Adsorbierbarkeit von VOC mit höherem Molekulargewicht und sinkender Siedetemperatur steigt und sich mit zunehmender Konzentration des Adsorptivs, die adsorbierte Menge bis zur Sättigung des Adsorptionsmittels erhöht, ist die Adsorption eine vielfach eingesetzte Aufbereitungsstufe, welche durch eine thermische oder katalytische Nachverbrennung ergänzt werden kann. Da höher beladene Abluftströme die Adsorptionszyklen verkürzen, ist die Adsorption besonders wirtschaftlich, wenn große Abluftvolumina (bis zu 800.000 m³_N/h) mit geringer Schadstoffbeladung behandelt werden müssen und anderweitige Verfahren (wie Thermische Nachverbrennung) ausgeschlossen werden [40].

Bei der Abluftaufbereitung durch **Membranen** (Gaspermetation) wird die Abluft unter hohem Überdruck in ein Membranmodul geleitet. Durch den Überdruck auf der Seite des Zulaufstromes und den Unterdruck auf der Permeatseite wird ein Diffusionsstrom durch die Membranschicht erzeugt. Der daraus resultierende Differenzdruck hat einen maßgeblichen Effekt auf die Wirksamkeit der Gastrennung. Weiteren Einfluss haben die Membrandicke und deren spezifische Oberfläche, die Lösungs- und Diffusionseigenschaften der Komponenten, die Temperatur und die Abluftgaskonzentration. Die Membranschicht ist oftmals aus einer porenfreien Trennschicht und einer mikroporösen Trägermembran aufgebaut. Die Selektivität der Gemischauftrennung hängt bei diesem Verfahren aber maßgeblich von der Trennschicht ab; die Diffusionseigenschaften werden auch vom Material der Trägermembran bestimmt. Für die Beschreibung der Stofftransporteigenschaften geht man davon aus, dass ein Gleichgewicht zwischen den aus dem Gaskern an die Membranoberfläche diffundierenden Gasmolekülen und der Konzentration in der porenfreien Membranschicht besteht. Die in der Membran gelösten Komponenten diffundieren zur Permeatseite und werden dort desorbiert. [54]

2.2.2 Verfahren der Entsorgung

Verfahren der Entsorgung haben das Ziel, die Abluftbestandteile durch Oxidation in weitestgehend unschädliche Verbindungen zu überführen und das dabei entstehende Kohlendioxid und den Wasserdampf in die Umgebung abzugeben. Bevor die Emissionsminderung durch ein Verfahren der Entsorgung vorgenommen wird, sollte immer geprüft werden, ob ein Verfahren der Stoffrückgewinnung eine wirtschaftliche und technische Alternative wäre. Für die Emissionsminderung durch ein Oxidationsverfahren wird sich vielfach entschieden, wenn

- zu niedrige Lösemittelmassenströme in der Abluft keinen wirtschaftlichen Betrieb der absorptiven oder adsorptiven Rückgewinnung ermöglichen,

- die Abluft neben den organischen Lösemitteln weitere Schadstoffe oder Stäube enthält, deren selektive Vorabscheidung einen hohen Aufwand erfordert und die zu einer irreversiblen Schädigung des zur Rückgewinnung verwendeten Sorptionsmittels führt,
- ein Gemisch aus zahlreichen organischen Komponenten vorliegt, dessen Zusammensetzung sich während des Adsorptions- und Desorptionsprozesses aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsaffinitäten der einzelnen Komponenten ändert,
- es sich ganz oder teilweise um Lösemittel handelt, dessen Trennung vom Desorptions- bzw. Absorptionsmittel nicht möglich oder wirtschaftlich nicht sinnvoll ist,
- beim Adsorptions- bzw. Desorptionsschritt durch unerwünschte Nebenreaktionen korrosive Produkte erzeugt werden, die eine korrosionsgeschützte Ausführung einzelner Bauteile der Rückgewinnungsanlage erforderlich machen oder
- gleichzeitig flüssige Abfälle beseitigt und nur eine Anlage zur Entsorgung errichtet werden soll [29].

Da dies vielfach nicht der Fall ist, kommen überwiegend Oxidationsverfahren für die Emissionsminderung zum Einsatz. Diese können nach der Art der Oxidation in drei Hauptverfahren (thermische, katalytische oder biologische Oxidation) und in Sonderverfahren klassifiziert werden.

Die **thermische Nachverbrennung** (TNV) stellt ein erprobtes Verfahren zur Entsorgung einer breiten Palette an VOC bei höheren Temperaturen (ab 800 °C) dar. Besteht der zu reinigende Abluftstrom aus flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffverbindungen, die neben den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch andere Elemente wie bspw. Stickstoff, Chlor und Schwefel enthalten, muss die TNV um eine weitere Reinigungsstufe ergänzt werden [13, 29]. Neben der zusätzlichen Reinigungsstufe wird, speziell bei der Anwesenheit von Chlorverbindungen, empfohlen die Verbrennung bei höheren Temperaturen ablaufen zu lassen um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten und die Gefahr der Bildung von Sekundärschadstoffe (z.B. Dioxine oder elementares Chlor) zu minimieren [13].

In Abhängigkeit von der jeweiligen Ausführung des Wärmetauschers kann die thermische Oxidation mit regenerativer oder rekuperativer Wärmenutzung realisiert werden. Die für die thermische Verbrennung notwendige Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen oberhalb von 800 °C und wird in der Regel mit Zusatzbrennstoffen erzeugt und/oder gehalten. Für den Anfahrbetrieb ist die Dosierung von Zusatzbrennstoff zwingend erforderlich. Wenn hingegen die Reaktionsenthalpie des zu reinigenden Abluftstromes ausreicht, kann auf die Verwendung von Zusatzbrennstoff im laufenden Betrieb verzichtet werden. Die Dosierung erfolgt vielfach über einen Stützbrenner oder durch die direkte Eindüsung des Brennstoffs in die Abluft oder den Brennraum. Als Zusatzbrennstoff werden häufig Erd- oder Stadtgas, aber auch Heizöl und

Lösemittelabfälle verwendet. Auch die Prozesswärmenutzung ist ein wichtiges Entscheidungskriterium, welches bei der Auswahl des Oxidationsverfahrens berücksichtigt werden sollte. Bei der Nutzung kommen direkte und indirekte Wege innerhalb und außerhalb der Anlage infrage. Die Nutzung des Reingasenthalpiestromes zum Vorwärmen der Abluft innerhalb des Abluftreinigungsprozesses oder zur Beheizung anderer Anlagenteile oder Gebäude wäre eine Möglichkeit. Ebenso kann der Reingasenthalpiestrom als Wärmeträger und als Ersatz für einen separat beheizten Heißgasstrom verwendet werden. Dabei sei vorausgesetzt, dass die geringe Restschadstoffbeladung des Reingases den jeweiligen Prozess nicht beeinflusst. Auch die Abgabe des Reingasenthalpiestromes an separate Wärmeträger (bspw. Thermalöl) ist möglich. Der Vorteil dieses Weges wäre die flexible Nutzung der gespeicherten Wärmeenergie und der Ausschluss der Gefahr von Produktverunreinigungen durch die Restschadstoffbeladung des Reingases. [13, 29, 51]

Wenn ein hoher Prozesswärmebedarf besteht, ist es sinnvoll eine TNV einzusetzen und diese in den Prozesswärmekreislauf einzubinden. Nach Reindorf kann die TNV die Grundlast decken und die Verbrennungsenthalpie der Schadstoffe gleichzeitig genutzt werden. In der Wesentlichen aus einem Brenner, einer Brennkammer und Wärmeüberträgern bestehenden TNV-Anlage wird bei ca. 750 °C Abluft eingeleitet und oxidiert. Da häufig der gesamte nutzbare Reingasenthalpiestrom als Prozesswärme abgeführt wird, wird meist ein Wärmeübertrager zur Abluftvorwärmung installiert, wodurch der Bedarf an Zusatzbrennstoff reduziert werden kann. Hierfür kommen Rekuperatoren, oft in Form von Rohrbündelwärmeübertragern, zum Einsatz.

Spielt der Prozesswärmebedarf eine untergeordnete Rolle, weil kein Bedarf besteht oder dieser sehr starken zeitlichen Schwankungen unterliegt, kommen häufig thermische Nachverbrennungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung (RNV-Anlagen) zum Einsatz. In diesen Fällen wird eine autotherme Fahrweise angestrebt, sodass nur ein Minimum an Zusatzbrennstoff erforderlich wird. Im Wesentlichen unterscheidet sich das Funktionsprinzip einer TNV-Anlage von einer RNV-Anlage dadurch, dass zur Abluftvorwärmung Regeneratoren statt Rekuperatoren eingesetzt werden. Diese besitzen einen deutlich höheren Wirkungsgrad. Ebenfalls unterscheidet sich die Brennkammertemperatur, die bei ca. 850 °C liegt.

Da dieses Nachverbrennungsverfahren eine Schlüsselrolle in dieser Arbeit einnimmt, wird auf detaillierte Erläuterungen an dieser Stelle verzichtet und auf den Abschnitt 2.3 verwiesen.

Aufgrund der Herabsetzung der Aktivierungsenergie erfolgt die Abluftoxidation bei der **katalytischen Nachverbrennung** (KNV) in Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Katalysator bei Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C. Die Oxidation verläuft dabei prinzipiell nach den in Abbildung 2.2 gekennzeichneten Teilschritten. Nach dem Transport der im Abluftstrom befindlichen Schadstoffkomponenten zur Grenzschicht diffundieren diese zunächst durch die Grenzschicht an die äußere Katalysatoroberfläche und im weiteren Verlauf in die Katalysatorpore. Dort finden dann die Teilschritte Adsorption, die chemische Umsetzung

der Schadstoffkomponenten und die Desorption der Oxidationsprodukte statt. Der Transport der Oxidationsprodukte aus der Katalysatorpore zurück in den Abluftstrom findet dann in umgekehrter Reihenfolge zu den soeben beschriebenen Transportvorgängen statt [13].

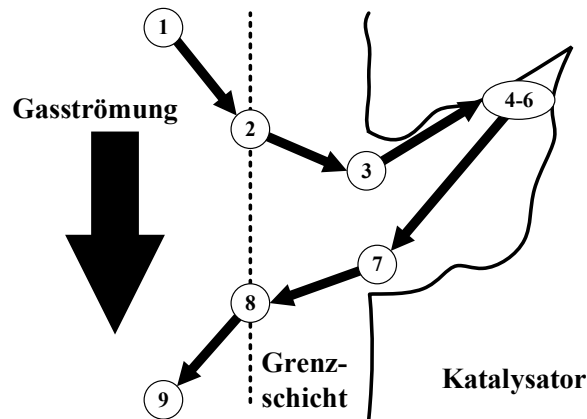


Abbildung 2.2: Prozessschritte der heterogenen Katalyse: 1. Transport der Schadstoffkomponenten an die Grenzschicht, 2. Diffusion der Schadstoffkomponenten durch die Grenzschicht, 3. Diffusion der Schadstoffkomponenten in die Katalysatorpore, 4. Adsorption der Schadstoffkomponenten an die Katalysatoroberfläche, 5. Schadstoffoxidation, 6. Desorption der Oxidationsprodukte von der Katalysatoroberfläche, 7. Diffusion der Oxidationsprodukte aus der Katalysatorpore zur Grenzschicht, 8. Diffusion der Oxidationsprodukte durch die Grenzschicht und 9. Abtransport der Oxidationsprodukte mit der Gasströmung (eigene Darstellung in Anlehnung an [13])

Ebenso wie bei der TNV wird bei der KNV die Abluft durch den Reingasenthalpiestrom erwärmt. Dafür können sowohl regenerative als auch rekuperative Wärmeüberträger verwendet werden. Die eingesetzten Katalysatoren können als Pellets oder als Wabenkörper verbaut werden, wobei diese entweder mit katalytisch aktiven Substanzen beschichtet werden (wash-coat) oder vollständig aus katalytisch aktivem Material bestehen (Vollkontakt). Als Katalysatormaterialien kommen Edelmetalle wie beispielsweise Platin, Palladium und Rhodium oder Mischoxide zum Einsatz.

Für den Einsatz von KNV-Anlagen sollte die Schadstoffmatrix des Abluftstromes bekannt sein, denn anderenfalls ist mit einer physikalischen oder chemischen Desaktivierung des Katalysators zu rechnen. Eine chemische oder physikalische Desaktivierung liegt vor, wenn sich Abluftinhaltsstoffe oder Reaktionsprodukte irreversibel mit der katalytisch aktiven Substanz verbinden oder die aktiven Zentren des Katalysators belegen. Schwefel-, Chlor- und Siliziumverbindungen können dieses Verhalten hervorrufen. Katalysatoren können auch thermisch desaktiviert werden, wenn diese zu hohen Temperaturen ausgesetzt werden, oder die Desaktivierung erfolgt mechanisch, wenn Beschichtungen durch abrasive Stäube, die im Abluftstrom vorhanden sind, oder Druckluft zum Reinigen verwendet wird. [3, 19, 51]

Nach Carlowitz ist die Gefahr der Katalysatordesaktivierung der Grund für den eingeschränkten Einsatz von KNV-Anlagen [13]. Im Gegensatz zu den klassischen Oxidationsverfahren ist die **biologische Oxidation** nur für kohlenstoffhaltige Verbindungen geeignet, wenn diese gut biologisch abbaubar sind. Dies liegt daran, dass die Schadstoffumsetzung durch Mikroorganismen erfolgt. Daher ist es die Hauptaufgabe der Betreiber bzw. der Anlagenbauer, für die jeweiligen Mikroorganismen die optimalen Lebensbedingungen zu schaffen, damit die biologische Abluftreinigung einen möglichst hohen Wirkungsgrad erzielt. Die biologische Oxidation kann dabei entweder in einem Biofilter oder einem Biowäscher erfolgen, wobei der Biofilter eher zur Reinigung von geringer belasteten Abluftströmen mit geruchsintensiven Verbindungen eingesetzt wird und der Biowäscher auch den Abbau höher konzentrierter Abluftströme ermöglicht. In beiden Fällen findet der Stofftransport aus der Gasphase an die Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche und durch den Flüssigkeitsfilm zum Biofilm statt, wo dann die mikrobielle Umsetzung erfolgt. Der schematische Verlauf der Abbauprozesse im Biofilter unter der Benennung und Kennzeichnung der einzelnen Transportschritte ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

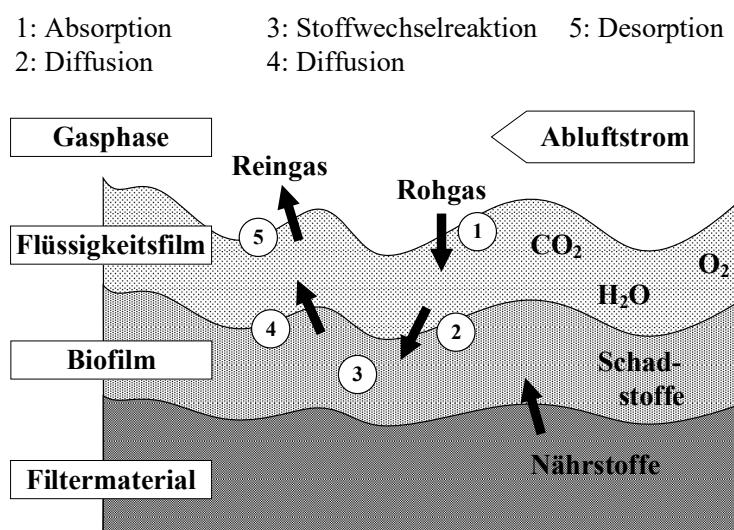


Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf der Abbauprozesse im Biofilter mit Kennzeichnung der einzelnen Transportschritte (eigene Darstellung in Anlehnung an [31])

Die Feuchtigkeit der Biomasse ist demnach ein wichtiger Faktor für die biologische Aktivität und damit für den Wirkungsgrad der biologischen Oxidationseinheit. Weitere wichtige Kontrollparameter, die nach Leven für eine optimale Reinigungsleistung während des Betriebes sicherzustellen sind, sind für beide System in der nachfolgenden Tabelle 2.1 zusammengefasst. [31, 54]

Tabelle 2.1: Kontrollparameter für einen optimalen Betrieb von Biofiltern und Biowäschern [31]

Kontrollparameter	Biofilter	Biowäscher
Temperatur		
Zulauf	10 - 60 °C	10 - 60 °C
Schüttung	$T_{\text{Filter}} < 45 \text{ °C}^a$	-
Waschwasser	-	optimiert für möglichst vollständige Absorption und effektiven mesophilen Mikroorganismenstoffwechsel
Trockensubstanzgehalt		
Schüttung	40 - 60 %	-
Waschsuspension	-	max. 15 g/l _{TS}
Zulauffeuchte	> 93 % _{rIF}	-
pH-Wert	6 - 8	
Salzgehalt des Wassers	-	Frischwasserzugabe
Druckabfall	$p_A/p_E > 95$	-
Schadstoffgehalt	Zu- und Ablauf	Zu- und Ablauf
Sauerstoffgehalt	Zulauf	optimiert auf das angewandte Verfahren
Kohlendioxidgehalt	Zu- und Ablauf	-
Volumenströme	-	Abluft

^a für mesophile und psychrophile Mikroorganismen

2.3 RNV-Anlagen - Stand der Technik

Nachdem im Abschnitt 2.1 auf die rechtliche Relevanz des Standes der Technik eingegangen wurde, soll nun der Fokus auf die technische und wissenschaftliche Darstellung einer RNV-Anlage gelegt werden. RNV-Anlagen liegt das Prinzip der Strömungsumkehrreaktoren zugrunde, als dessen Urheber Matros vielfach genannt wird und daher auch die Reaktoren teilweise als Matros-Reaktoren bezeichnet werden. Die Abluftoxidation durchläuft bei der thermischen Nachverbrennung mit regenerativer Abluftvorwärmung drei Phasen: die Abluftvorwärmung, die Schadstoffoxidation und die Reingasabkühlung.

Funktionsprinzip

Die Schadstoffe des Abluftstromes werden in den Reaktionsraum (auch als Brennkammer oder Brennraum bezeichnet) geleitet und dort bei Temperaturen von 800 °C bis 900 °C fast vollständig umgesetzt. Die Verweilzeit des Abluftstromes, bezogen auf den Normzustand, beträgt 1 s. Bevor das heiße Reingas die RNV-Anlage verlässt, gibt es einen Großteil seiner Energie an die durchströmte Speichermasse durch konvektive Wärmeübertragung ab. Diese wird dann durch Wärmeleitung in innenliegende Bereiche der Speichermasse transportiert, wodurch die Speichermasse aufgeheizt und das Reingas entsprechend abgekühlt wird. Da die Vorgänge der Wärmeübertragung und -leitung mit kleiner werdender Temperaturdifferenz abnehmen und sich nach genügend langer Zeit ein Gleichgewicht zwischen Reingas- und Speichermassentemperatur einstellen würde, wird die Strömungsrichtung vorher umgekehrt und die erwärmte Speichermasse mit kälterer Abluft beaufschlagt, welche somit wiederum erwärmt wird. Die Umschaltung der Strömungsrichtung erfolgt periodisch, wodurch quasi-kontinuierlich Wärme zwischen Rein- und Abluft übertragen wird. Da sich mit der Änderung der Strömungsrichtung auch alle anderen Parameter periodisch ändern, wird in RNV-Anlagen kein stationärer Zustand erreicht. Es kann aber von einem zyklisch-stationären Zustand gesprochen werden, weil in definierten Zeitabständen immer wieder die gleichen Zustandsänderungen durchlaufen werden und damit die zeitlichen Mittelwerte konstant sind.

Bauformen

Die regenerative Abluftvorwärmung, die durch die Umkehrung der Strömungsrichtung realisiert wird, soll als Kernpunkt der Anlagen herausgestellt werden. Durch dieses Detail sind die deutlichsten baulichen Unterschiede der auf dem Markt verfügbaren Anlagen begründet. Es gibt Bauformen, bei denen die Regeneratoren vertikal oder horizontal fest angeordnet sind und die Strömungsumkehr durch pneumatisch angetriebene Schwenklappen oder Tellerventile bzw. durch ein rotierendes Luftverteilsystem realisiert wird. Analog zum zuletzt genannten System kann die Strömungsumkehr aber auch durch einen rotierenden Regenerator mit einem festen Luftverteilsystem realisiert werden. Weiter gibt es Unterschiede in der Anzahl der verbauten Regeneratoren und in der Positionierung des Ventilators, welcher für die Durchströmung der RNV-Anlage sorgt. Ebenso wird zwischen 1-Turm-, 2-Turm- als auch 3-Turm-Anlagen unterschieden, die im Druckbetrieb (Ventilator auf der Abluftseite) als auch im Saugbetrieb (Ventilator auf Reingasseite) arbeiten.

Spülluftsystem

Für die sichere Einhaltung der Emissionsauflagen stellt der Spülvorgang bei der RNV einen wichtigen Teilschritt im Gesamtprozess dar, weil ohne diesen unvollständig oxidierte Abluft mit

dem nächsten Reingastakt ausgetragen werden würde. Um das zu verhindern, wird vor einem Reingastakt der Regenerator mit Umgebungsluft oder mit Reingas gespült. Der Spülvorgang ist für RNV-Anlagen in dieser Form realisierbar, wenn diese aus drei Regeneratoren bestehen. Die Spülung mit Umgebungsluft hat den Nachteil, dass ein zusätzlicher kalter Luftstrom in das System eingebracht wird, der aufgeheizt und, sofern die RNV-Anlage im Druckbetrieb arbeitet, über einen separaten Ventilator gefördert werden muss. Wenn die Spülung mit Reingas erfolgt, ist ein zusätzlicher Ventilator notwendig, sofern die RNV-Anlage im Saugbetrieb arbeitet. Der zusätzlich notwendige Energieaufwand, der benötigt wird, um den Luftstrom auf Betriebstemperatur aufzuheizen, entfällt bei der Spülung mit Reingas, ebenso wie das Einbringen eines zusätzlichen Luftvolumenstromes, da hier ein Teilstrom im Kreislauf geführt wird. Für Anlagen mit weniger Regeneratoren ist die Nutzung eines Puffertanks möglich. In diesen kann der verunreinigte Anteil an unvollständig umgesetzter Abluft bei der Umschaltung auf den Reingastakt eingeleitet, zwischengepuffert und vor dem nächsten Ablufttakt wieder entnommen werden.

Energieeintrag

Bevor die RNV-Anlage mit Abluft beaufschlagt werden kann, muss diese angefahren werden, d.h. die Anlage muss über ein geeignetes System auf Betriebstemperatur gebracht werden. Dafür werden vielfach mit erdgas-, stadtgas- oder ölbefeuerte Brenner eingesetzt, die über einen separaten Ventilator mit Verbrennungsluft gespeist werden. Kleine RNV-Anlagen können auch ohne Brenner auskommen, wenn diese über elektrische Einrichtungen angefahren und über einen sogenannten Flammenlosbetrieb auf Betriebstemperatur gehalten werden. Der Flammenlosbetrieb beschreibt dabei einen Vorgang, der durch die Dosierung von Brennstoff zur Abluft erzeugt wird. Damit wird der Energiegehalt der Abluft künstlich erhöht und die Verbrennung der Abluftschadstoffe erfolgt ohne sichtbare Brennerflamme. Sobald die Betriebstemperatur der mit einem Brenner angefahrenen RNV-Anlage erreicht ist und die Anlage mit Abluft beaufschlagt wird, kann der Energieeintrag zum Halten der Betriebstemperatur anderweitig erfolgen. Dies kann durch den soeben beschriebenen Flammenlosbetrieb erfolgen oder dadurch, dass der Schadstoffgehalt der Abluft so hoch ist, dass über die Verbrennungsenthalpie des Abluftstromes der notwendige Energieeintrag ins System eingebracht und aufrechterhalten wird. Dadurch lässt sich das Betriebsverhalten, je nach Beitrag des Energieeintrags durch die Schadstoffe an dem Gesamtwärmebedarf einer RNV-Anlage, in drei Bereiche einteilen [47]:

- **unterautotherm:** Die Energie des Abluftstromes ist zu gering um den Oxidationsprozess aufrecht zu erhalten. Es muss zusätzlich Energie zugeführt werden.
- **autotherm:** Die Energie des Abluftstromes ist hoch genug um den Oxidationsprozess aufrecht zu erhalten. Die Zufuhr von zusätzlicher Energie ist nicht erforderlich.
- **überautotherm:** Die Energie des Abluftstromes ist höher als es für den Oxidationsprozess notwendig ist.

Als Kenngröße für den Energieeintrag über den Abluftpfad wird oft die adiabate Temperaturerhöhung (ΔT_{ad}) gewählt.

Somit kann die theoretisch mögliche Temperaturerhöhung des Luftstromes, unter der Voraussetzung des vollständigen Schadstoffumsatzes und unter der Annahme das keine Wärmeverluste auftreten, berechnet werden.

Speichermassen für Regeneratoren

In den Regeneratoren von RNV-Anlagen kommen als Wärmeübertrager unbehandelte keramische Speichermassen entweder in Form von losen Schüttungen (Sattelkörper oder Kugeln) oder als feste Packung aus Wabenkörpern zum Einsatz. Diese sind kostengünstig in der Herstellung und weisen eine hohe Beständigkeit gegenüber chemischen, mechanischen und thermischen Einflüssen auf. Das eingesetzte keramische Material ist von der jeweiligen Anwendung abhängig und wird im Zuge der Anlagenauslegung gewählt. Dabei werden primär folgende Kriterien berücksichtigt: spezifische Oberfläche, Druckverlust, maximale Anwendungstemperatur und der finanzielle Aufwand. Für den Einsatz in RNV-Anlagen werden häufig dichte Tonerdeporzellane empfohlen. In vielen Anlagen sind feste Packungen aus Wabenkörpern verbaut, weil diese gegenüber den losen Schüttungen den Vorteil haben, dass durch die höhere spezifische Oberfläche bessere Wärmerückgewinnungsgrade bei gleichzeitig geringerem Druckverlust erzielt werden können. [22, 39]

Durch die gerichtete Strömungsführung bei den Wabenkörpern besteht speziell bei kleinen Kanalweiten die Gefahr, dass sich diese zusetzen und aufgrund der Blockierung der nachgelagerte Strömungsweg nicht mehr zugänglich ist, wodurch die Wärmeaustauschfläche drastisch verkleinert wird. Bei losen Schüttungen sind lokale Blockierungen weniger relevant, weil der Regenerator für den Luftstrom weiterhin durchlässig bleibt. Ein weiterer Vorteil ist der geringere Arbeitsaufwand beim Ein- und Ausbringen der Sattelkörper, da der Regenerator nicht einzeln mit jedem Wabenkörper bestückt werden muss. Da in dieser Arbeit nur der Einfluss von keramischen Wabenkörpern und nicht der von losen Schüttungen verglichend untersucht wurde, werden diese auch nicht weiter berücksichtigt.

2.4 RNV-Anlagen - Stand der Wissenschaft

Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit nicht der vollständige Stand der Wissenschaft unter Berücksichtigung aller angrenzenden Disziplinen wiedergegeben werden kann. Es wird nur auf den für diese Arbeit relevanten Teil eingegangen. Für detaillierte Ausführungen wird auf weiterführende Literatur (z.B. [51]) verwiesen.

Regenerative Nachverbrennungsanlagen mit Abluftvorwärmung sind als Reaktoren beschreibbar, die mit Regeneratoren zur Wärmerückgewinnung bestückt sind. Der chemische Umsatz und die Wärmeübertragung müssen dabei nicht streng getrennt voneinander ablaufen, da die Schadstoffoxidation teilweise bereits in dem mit Abluft beladenen Regenerator stattfindet.

Klassische Anwendungsgebiete für Regeneratoren sind Winderhitzer in der Stahlindustrie, die zur Vorwärmung der Prozessluft in Hochöfen genutzt werden. Neben dem Einsatz in thermischen Nachverbrennungsanlagen kommen Regeneratoren in Wärme- und Schmelzöfen der Metall-, Keramik-, Chemie- und Glasindustrie zur Wärmerückgewinnung und Vorwärmung der Brennerzuluft zum Einsatz [23]. Neben der Wärmerückgewinnung bzw. Vorwärmung von Stoffströmen sind wärmeintegrierte Reaktorkonzepte, mit ihren drei möglichen Betriebsweisen (simultan-autotherm, rekuperativ oder regenerativ), auch in der chemischen Industrie ein kommerziell etabliertes Verfahren mit einem breiten Anwendungsfeld. Die regenerativ betriebenen Reaktoren ermöglichen die zeitlich getrennte Durchführung einer exothermen und einer endothermen Reaktion. Dazu wurden zahlreiche Untersuchungen am Beispiel der Dehydrierung von Alkanen, der Styrolsynthese und der Synthesegasherstellung durch Dampfreforming durchgeführt. Der Vorteil der regenerativen Betriebsweise ist die effiziente Wärmenutzung, wodurch Nutzungsgrade von bis zu 90 % erzielt werden können. Ein Nachteil dieser Betriebsweise ist, dass aufgrund von unerwünschten Produktkontaminationen die exotherme und endotherme Reaktion getrennt voneinander ablaufen muss und daraus ein instationärer Betrieb mit entsprechend hohem Regelungsaufwand und längeren Produktionszeiten resultiert. Bedingt durch die genannten Nachteile, konnte sich diese Betriebsweise von wärmeintegrierten Reaktorkonzepten nur für spezielle Anwendungen (z.B. der Houdry-Catofin-Prozess der Firma ABB Lummus) durchsetzen. [24]

Durch die Umschaltung der Strömungsrichtung ist das Zeitverhalten in einer RNV-Anlage immer instationär. Dadurch, dass sich die Umschaltung regelmäßig wiederholt, kann das Zeitverhalten aber als zyklisch-stationär bezeichnet werden, weil nach ausreichend langer Zeit ein Betriebszustand erreicht wird, bei dem sich die zeitabhängigen Veränderungen zyklisch wiederholen. Nach Reindorf lässt sich der zyklisch-stationäre Zustand in einen stationären Zustand überführen, wenn die Zykluszeit gegen Null geht. In diesem Grenzfall kann dann der instationär arbeitende Regenerator als stationär arbeitender Rekuperator im Gegenstrom beschrieben werden. [20, 36, 47]

Setzt man die Gültigkeit der Rekuperator-Regenerator-Analogie voraus, kann der Regenerator einer RNV-Anlage in einen Rekuperator überführt werden. Die für die Berechnung des Regenerators relevanten Größen sind in der Abbildung 2.4 dargestellt. Für die Berechnung der Wärmeübertragung wird in der Regel vereinfachend angenommen, dass die Reaktion und damit auch die Freisetzung der Reaktionsenthalpie punktuell am Regeneratorausgang erfolgt. Deshalb werden bei der Auslegung von RNV-Anlagen Abluftmassenstrom, Ablufttemperatur sowie Brennraumtemperatur festgelegt und entweder bei einem vorgegebenen Abluftvorwärmegrad (η_{AL}) die notwendige Wärmeübertragungsfläche (A_T) bestimmt, oder bei einer festgelegten Fläche der Abluftvorwärmegrad berechnet. Daraus kann dann wiederum die Temperatur am Regeneratorausgang bestimmt werden, die zusammen mit den Wärmeverlusten und dem Enthalpiestrom der Abluftinhaltsstoffe den Bedarf an Zusatzbrennstoff festlegen. [47]

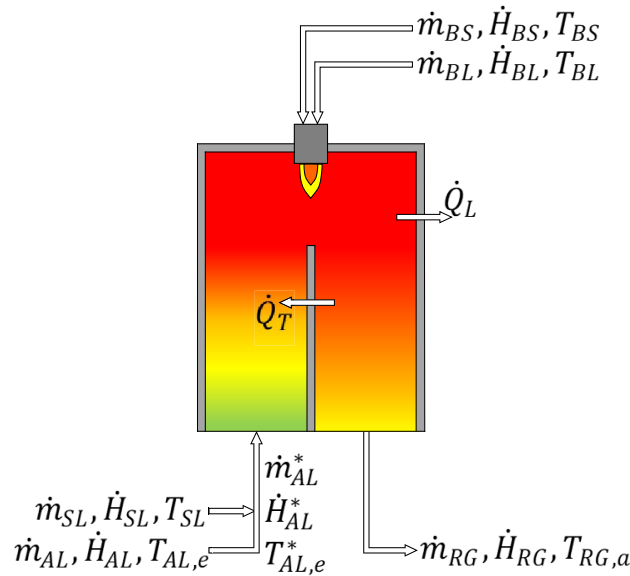


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des überführten Regeneratorsystems in ein analoges Rekuperatorsystem mit Kennzeichnung der relevanten Temperaturen (T_i), Massen-, Wärme- und Energieströmen ($\dot{m}_i$, $\dot{Q}_i$ und $\dot{H}_i$)

Die Effizienz der Wärmenutzung einer RNV-Anlage wird vielfach über den Abluftvorwärmegrad bewertet. Nach aktuellem Stand der Technik sind Vorwärmegrade von 95 % möglich [29]. Für den Betrieb von RNV-Anlagen bedeutet dies, dass die fehlenden 5 % durch Zusatzbrennstoff aufgebracht werden müssen, sofern die Abluft nicht genug brennbare Bestandteile enthält. Daher sind der Abluftvorwärmegrad und die daraus resultierende Größe der Wärmeaustauschfläche relevante Betriebskennzahlen für eine effiziente energetische Betriebsweise der RNV-Anlagen.

Für die Berechnung des Abluftvorwärmegrades ist die Bilanzierung der Wärmeströme im Regenerator notwendig, wofür wiederum die von Hausen hergeleitete Rekuperator-Regenerator-Analogie angewandt wird. Daher basieren die nachfolgenden Berechnungsgrundlagen auf einem rekuperativen Gegenstromwärmeübertrager. Die dafür berücksichtigten Einflussgrößen sind in den drei Teilbildern der Abbildung 2.5 dargestellt.

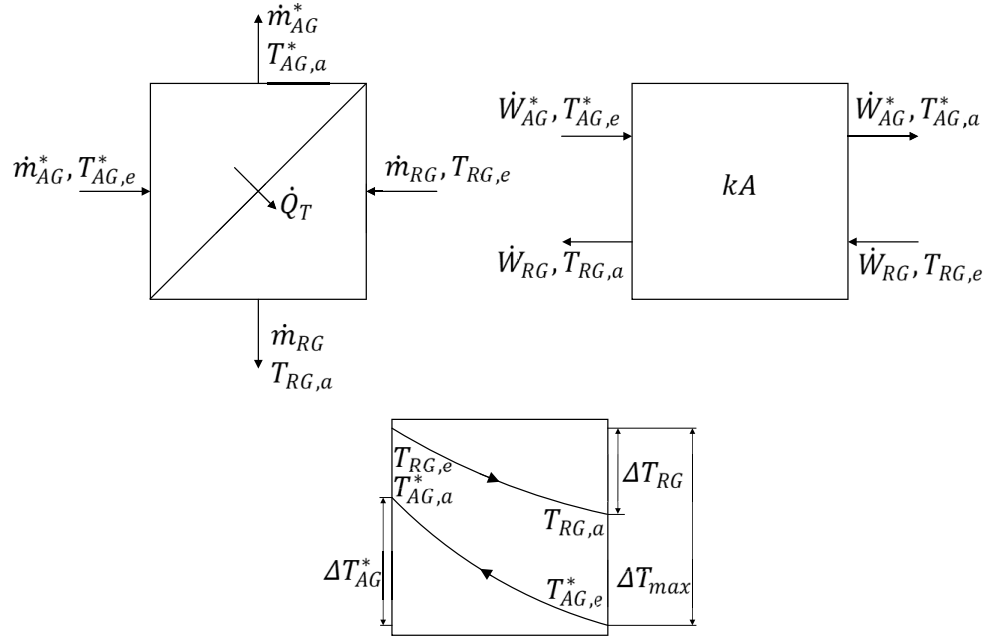


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Gegenstromwärmeübertragers mit Kennzeichnung der relevanten Massenströme ($\dot{m}_i$) und Temperaturen (T_i) (oben links), der sieben Einflussgrößen (oben rechts) und der resultierenden Temperaturdifferenzen (ΔT_i) (unten mittig)

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass alle spezifischen Größen wie folgt indiziert sind: $i = AL$ für Abluftstrom und $i = RG$ für Reingasstrom; e = Regeneratoreingang und a = Regeneratorausgang; weiter wird durch das Superskript $*$ darauf hingewiesen, dass eine rechnerische Größe aus Abluftstrom und Spülluftstrom berücksichtigt wird. Alle Berechnungsgrundlagen folgen dieser Nomenklatur. Für einen besseren Lesefluss wird im Text weitestgehend auf diese Differenzierung verzichtet.

Weiter sollen durch die schematischen Darstellungen in den Abbildungen 2.5, 2.6 und 2.7 die Systemgrenzen der angestellten Berechnungen verdeutlicht werden. Für die Berechnung der vom Reingas- an den Abluftstrom übertragenen Wärmemenge, in Abhängigkeit vom Rekuperator und der Temperatur, wurde die im oberen linken Teilbild der Abbildungen 2.5 und 2.6 dargestellte Grenze gesetzt. Die im unteren mittigen Teilbild der Abbildungen 2.5 und 2.7 angedeutete Grenze gilt für die vom Abluftstrom aufgenommene und die durch die

Reaktion freigesetzte Wärmemenge. Im oberen rechten Teilbild der Abbildung 2.5 werden die bei der Berechnung berücksichtigten Einflussgrößen benannt. Für die nachfolgenden Betrachtungen sind zunächst die im der Abbildung 2.7 gekennzeichneten Systemgrenzen maßgeblich.

Ausgehend von einem adiabaten Gegenstromwärmeübertrager und den Vereinfachungen, dass sowohl im Abluft- als auch im Reingasstrom keine Phasenänderung während der Durchströmung auftreten und die Druckabhängigkeit der spezifischen Enthalpie vernachlässigt werden kann, kann die von der Abluft aufgenommene bzw. die vom Reingas abgegebene Wärmemenge, also der übertragene Wärmestrom ($\dot{Q}_T$) nach Gleichung 2.1 berechnet werden [7]. Dabei geht mit $\dot{m}_i$ der Massenstrom, mit $c_{p,i}$ die spezifische Wärmekapazität und mit $T_{i,e}$ bzw. $T_{i,a}$ die relevanten Temperaturen in die Berechnung mit ein.

$$\dot{Q}_T = \dot{m}_{AL}^* c_{p,AL} (T_{AL,a}^* - T_{AL,e}^*) = \dot{m}_{RG} c_{p,RG} (T_{RG,e} - T_{RG,a}) \quad (2.1)$$

Durch die Einführung der Wärmekapazitätsströme ($\dot{W}_i$) vereinfacht sich die Gleichung 2.1 zu Gleichung 2.2:

$$\dot{Q}_T = \dot{W}_{AL}^* (T_{AL,a}^* - T_{AL,e}^*) = \dot{W}_{RG} (T_{RG,e} - T_{RG,a}). \quad (2.2)$$

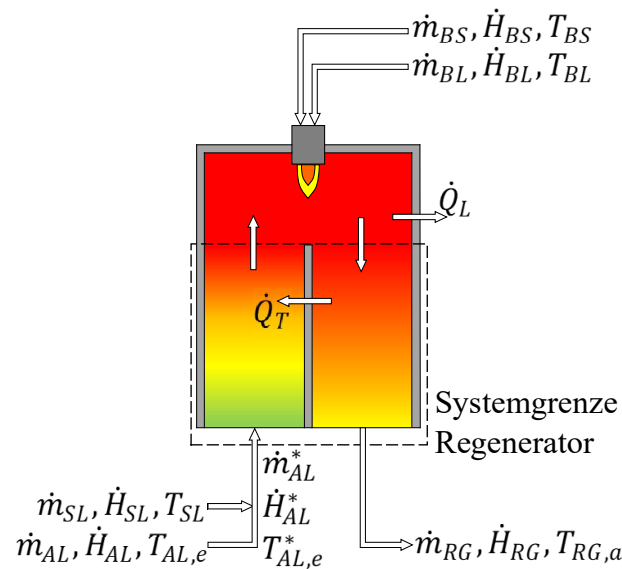


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Systemgrenzen der von der Speichermasse an den Abluftstrom übertragenen Wärmemenge

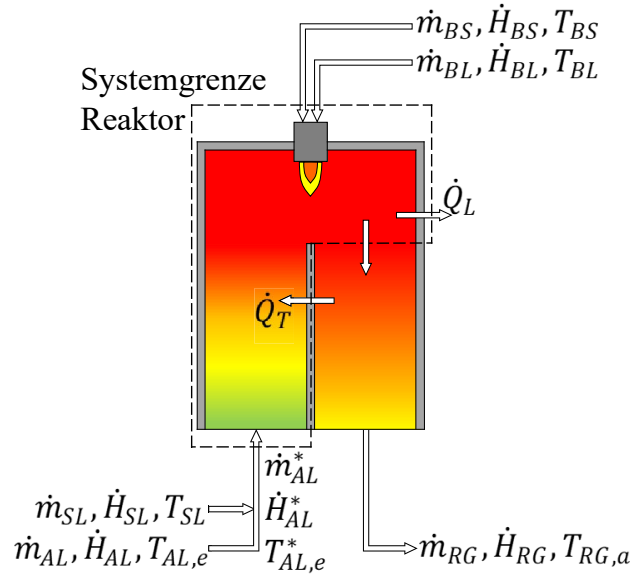


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Systemgrenzen der durch Reaktion freigesetzten Wärmemenge

Weiter empfiehlt Baehr die Definition von dimensionslosen Kennzahlen um die relevanten Beziehungen zur Berechnung des Wärmeübertragers darzustellen und die Anzahl der Einflussgrößen, aus denen sie entstanden sind, zu reduzieren. Insgesamt kann ein Wärmestromübertrager durch die folgenden sieben Einflussgrößen beschrieben werden: $\dot{W}_i$ = Wärmekapazitätsströme des Abluft- und Reingasstromes, $T_{i,e}$ = Regeneratoreintrittstemperaturen des Abluft- und Reingasstromes, $T_{i,a}$ = Regeneratoraustrittstemperaturen des Abluft- und Reingasstromes und kA = Übertragungsfähigkeit, welche die Wirksamkeit eines Wärmeübertragers bewertet. [7]

Da die Temperaturdifferenzen für die weiteren Berechnungen relevant sind und nicht die Größen der absoluten Temperaturen, kann der Satz an Einflussgrößen auf die folgenden sechs reduziert werden: $(T_{RG,e} - T_{AL,e}^*)$ = Temperaturänderung des Abluft- und Reingasstromes am jeweiligen Regeneratoreingang, also die maximale Temperaturänderung, $(T_{AL,a}^* - T_{AL,e}^*)$ = Temperaturänderung des Abluftstromes, $(T_{RG,e} - T_{RG,a})$ = Temperaturänderung des Reingasstromes, $\dot{W}_i$ = Wärmekapazitätsströme des Abluft- und Reingasstromes und kA = Übertragungsfähigkeit.

Diese sechs Einflussgrößen sind durch zwei Dimensionen (K und J/Ks) definiert, woraus sich ergibt, dass die Fragestellung durch vier Kenngrößen beschrieben werden kann. Die

dimensionslosen Temperaturänderungen des Abluft- und Reingasstromes ergeben sich aus

$$\eta_{AL}^* = \frac{(T_{AL,a}^* - T_{AL,e}^*)}{(T_{RG,e} - T_{AL,e}^*)} = \frac{\Delta T_{AL}^*}{\Delta T_{\max}} \quad (2.3)$$

und

$$\eta_{RG} = \frac{(T_{RG,e} - T_{RG,a})}{(T_{RG,e} - T_{AL,e}^*)} = \frac{\Delta T_{RG}}{\Delta T_{\max}} \quad (2.4)$$

und können auch als Abluftvorwärmegrad (η_{AL}^*) bzw. als Reingasabkühlungsgrad (η_{RG}) bezeichnet werden. Die Anzahl der Übertragungseinheiten (NTU) des Abluft- und Reingasstromes ergeben sich aus

$$NTU_{AL}^* = \frac{k A}{\dot{W}_{AL}^*} \quad (2.5)$$

und

$$NTU_{RG} = \frac{k A}{\dot{W}_{RG}}. \quad (2.6)$$

Nach Baehr wird die NTU_i oft durch die Verwendung des Wärmekapazitätsstromverhältnisses (μ_i) ersetzt. Dieses kann für den Abluftstrom aus

$$\mu_{AL}^* = \frac{\dot{W}_{AL}^*}{\dot{W}_{RG}} = \frac{NTU_{RG}}{NTU_{AL}^*} \quad (2.7)$$

und für den Reingasstrom aus seinem Kehrwert

$$\mu_{RG} = \frac{1}{\mu_{AL}^*} = \frac{\dot{W}_{RG}}{\dot{W}_{AL}^*} = \frac{NTU_{AL}^*}{NTU_{RG}} \quad (2.8)$$

gebildet werden.

Durch die dargestellten vier dimensionslosen Kenngrößen (Gleichungen 2.3 bis 2.6) lässt sich die vom Reingas- an den Abluftstrom übertragene Wärmemenge vollständig beschreiben. Da bei RNV-Anlagen meist nur die Regeneratoreintrittstemperatur des Abluftstromes und die Regeneratöraustrittstemperatur des Reingases und deren jeweilige Massenströme in den Auslegungsparametern bekannt sind, ist eine direkte Zugänglichkeit des Abluftvorwärmegrades bzw. des Reingasabkühlungsgrades aus den Gleichungen 2.3 und 2.4 aufgrund der fehlenden Temperaturen nicht möglich. Deshalb wird das Wärmestromkapazitätsverhältnis und die Anzahl der Wärmeübertragungseinheiten in den Gleichungen 2.3 und 2.4 eingeführt, wodurch sich die Gleichungen 2.9 und 2.10 ergeben. Zusätzlich muss an dieser Stelle unterschieden

werden, ob die Wärmekapazitätsströme des Abluft- und Reingasstromes gleich sind ($\mu_{AL}^* = 1$) oder ob sie sich unterscheiden ($\mu_{AL}^* \neq 1$).

$$\eta_{AL} = \begin{cases} \frac{NTU_{AL}^*}{(1+NTU_{AL}^*)} & \text{für } \mu_{AL}^* = 1 \\ \frac{1-e^{[(\mu_{AL}^*-1)NTU_{AL}^*]}}{1-\mu_{AL}^*e^{[(\mu_{AL}^*-1)NTU_{AL}^*]}} & \text{für } \mu_{AL}^* \neq 1 \end{cases} \quad (2.9)$$

$$\eta_{RG} = \begin{cases} \frac{NTU_{RG}}{(1+NTU_{RG})} & \text{für } \mu_{AL}^* = 1 \\ \frac{1-e^{[(\mu_{RG}-1)NTU_{RG}]}}{1-\mu_{RG}e^{[(\mu_{RG}-1)NTU_{RG}]}} & \text{für } \mu_{AL}^* \neq 1 \end{cases} \quad (2.10)$$

Weiter ist es nach Bender und Hausen in der Regel nicht notwendig für Auslegungsberechnungen der Regeneratoren den örtlichen und zeitlichen Temperaturverlauf zu kennen, weil die wichtigen Auslegungsparameter über den Wärmedurchgangskoeffizienten (k) zugänglich sind [55]. Da die Vorgänge im Regenerator im Vergleich zum Rekuperator nicht nur orts- sondern auch zeitabhängig sind, muss dies bei der Berechnung berücksichtigt werden. Dafür wurden von Hausen folgende Vereinfachungen vorgeschlagen [20]:

- Die beiden parallel fließenden Ströme im Rekuperator werden mit den sich abwechselnden Strömen der Kalt- und Warmperiode ersetzt.
- Die jeweilige Periodendauer t wird eingeführt und berücksichtigt.
- Die eigentlich schwankenden Austrittstemperaturen an den Regeneratoren werden als zeitlicher Mittelwert verwendet und somit als konstant angenommen.

Die Warmperiode beschreibt den zeitlichen Vorgang in dem die Speichermasse Wärme vorübergehend aufnimmt, der Regenerator also mit Reingas beaufschlagt wird. Die Kaltperiode beschreibt den zeitlichen Vorgang in dem die Speichermasse Wärme an die kältere Abluft abgibt, der Regenerator also mit Abluft beaufschlagt wird. Beide Vorgänge bilden eine sogenannte Vollperiode ab. Durch die Einführung der jeweiligen Periodendauer (t) in die Gleichung 2.2 wird der aufgenommene bzw. abgegebene Wärmestrom in einer Warm- bzw. Kaltperiode definiert, was zu Gleichung 2.11 führt. Ebenso sind nun die in der Abbildung 2.6 dargestellten Systemgrenzen maßgeblich.

$$\dot{Q}_T = \dot{W}_{AL}^* t_{AL} (\bar{T}_{AL,a}^* - T_{AL,e}^*) = \dot{W}_{RG} t_{RG} (T_{RG,e} - \bar{T}_{RG,a}) \quad (2.11)$$

Unter der Annahme, dass die spezifische Wärmekapazität beider Ströme gleich ist, gilt bei gleichen Massenströmen $\dot{W}_{AL}^* = \dot{W}_{RG}$. Die in einer Vollperiode übertragene Wärmemenge in

einem Regenerator wird über Gleichung 2.12 berechnet:

$$\dot{Q}_T = k A_T (t_{AL} + t_{RG}) \Delta T_M \quad (2.12)$$

Dabei wird mit A_T die Fläche des Regenerators, mit t_i die jeweilige Periodendauer der Warm- und Kaltperiode und mit k der Wärmedurchgangskoeffizient in der Berechnung berücksichtigt. Die ebenfalls berücksichtigte Temperaturdifferenz ΔT_M wird aus dem logarithmischen Mittelwert der mittleren Temperaturdifferenzen am Regeneratoreingang und -ausgang wie folgt bestimmt:

$$\Delta T_M = \frac{(T_{RG,e} - \bar{T}_{AL,a}^*) - (T_{AL,e}^* - \bar{T}_{RG,a})}{\ln \frac{(T_{RG,e} - \bar{T}_{AL,a}^*)}{(T_{AL,e}^* - \bar{T}_{RG,a})}}. \quad (2.13)$$

Hausen hat ein Berechnungsverfahren entwickelt, mit dessen Hilfe sich der Wärmedurchgangskoeffizient in zwei Teilschritten hinreichend genau berechnen lässt, allerdings gilt dieses nur unter der Voraussetzung konstant angenommener Stoffwerte. Dafür muss die nachfolgend benannte Beziehung für k_0 , dem Wärmedurchgangskoeffizienten der Grundschiwingung, berechnet werden [10, 20]:

$$\frac{1}{k_0} = (t_{AL} + t_{RG}) \left[\frac{1}{\alpha_{AL} t_{AL}} + \frac{1}{\alpha_{RG} t_{RG}} + \left(\frac{1}{t_{AL}} + \frac{1}{t_{RG}} \right) \frac{\delta_{gl}}{\lambda_{WK}} \phi \right]. \quad (2.14)$$

Die in die Gleichung 2.14 eingehende Hilfsfunktion ϕ kann nach Berechnung des Abzissenwertes (vgl. Gleichung 2.15) aus der Abbildung 2.8 abgelesen werden.

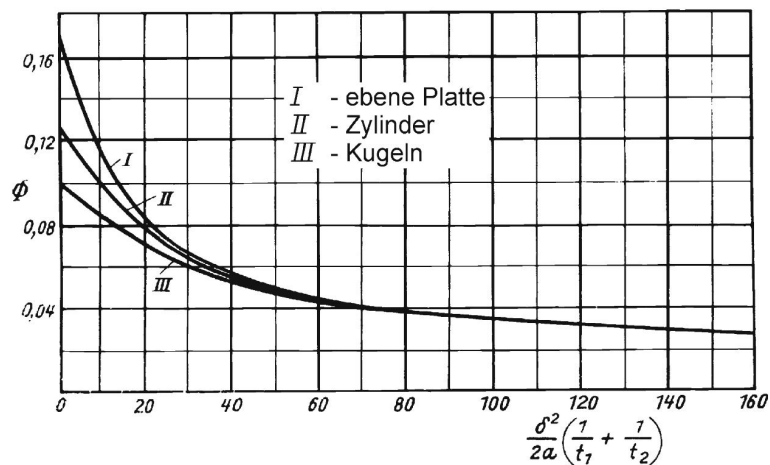


Abbildung 2.8: Hilfsfunktion ϕ zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten k_0 nach Gleichung 2.14 [10]

Da die Speichermasse in der RNV-Anlage von den in der Abbildung benannten Arten abweicht, wird empfohlen, die Plattendicke δ durch die gleichwertige Plattendicke $\delta_{\text{gl}} = \frac{\delta}{2} + \frac{V_{\text{WK}}}{A_{\text{WK}}}$ zu ersetzen und dann ϕ nach Kurve I aus Abbildung 2.8 zu bestimmen [10]. In die Berechnung der gleichwertigen Plattendicke wird mit δ der mittlere Durchmesser der Speichermassenelemente berücksichtigt, ebenso wie das Verhältnis von Volumen V_{WK} zur Fläche A_{WK} der Speichermasse im Regenerator.

$$\frac{\delta_{\text{gl}}^2}{2 \alpha_{\text{WK}}} \left(\frac{1}{t_{\text{AL}}} + \frac{1}{t_{\text{RG}}} \right) \quad (2.15)$$

Weiter wird sowohl in Gleichung 2.14 als auch in Abbildung 2.8 mit t_i die jeweilige Periodendauer der Warm- und Kaltperiode berücksichtigt. Ebenso geht in die Gleichung 2.15 die Wärmeleitfähigkeit λ_{WK} und die Temperaturleitfähigkeit α_{WK} der Speichermasse mit ein. Die für die Gleichung 2.14 zu berücksichtigenden Wärmeübergangskoeffizienten α_{AL} und α_{RG} werden nach dem Ansatz für einen Rohrbündelwärmeaustauscher berechnet [55]. Dies ist gerechtfertigt, da der Aufbau der Wabenkörper mit einer Vielzahl von parallel durchströmten Kanälen vergleichbar ist und somit das Anwenden der Formel erlaubt. Der erhaltene Wärmedurchgangskoeffizient k_0 berücksichtigt allerdings nur die Grundschrwingungen. Die Oberschrwingungen verringern den Wärmeübergang, womit der wahre Wärmedurchgangskoeffizient k etwas geringer ist. Das Verhältnis $\frac{k}{k_0}$ hängt von zwei dimensionslosen Kennzahlen ab: der reduzierte Regeneratorlänge $\Lambda = 4 \frac{k(t_{\text{AL}} + t_{\text{RG}}) A_{\text{T}}}{\dot{W}_{\text{AL}}^* t_{\text{AL}} + \dot{W}_{\text{RG}} t_{\text{RG}}}$, und der reduzierte Periodendauer $\Pi = 2 \frac{k(t_{\text{AL}} + t_{\text{RG}}) A_{\text{T}}}{\dot{W}_{\text{WK}}}$. Nach Berechnung der Kennzahlen kann anschließend aus der Abbildung 2.9 das resultierende Verhältnis von $\frac{k}{k_0}$ abgelesen werden. [10]

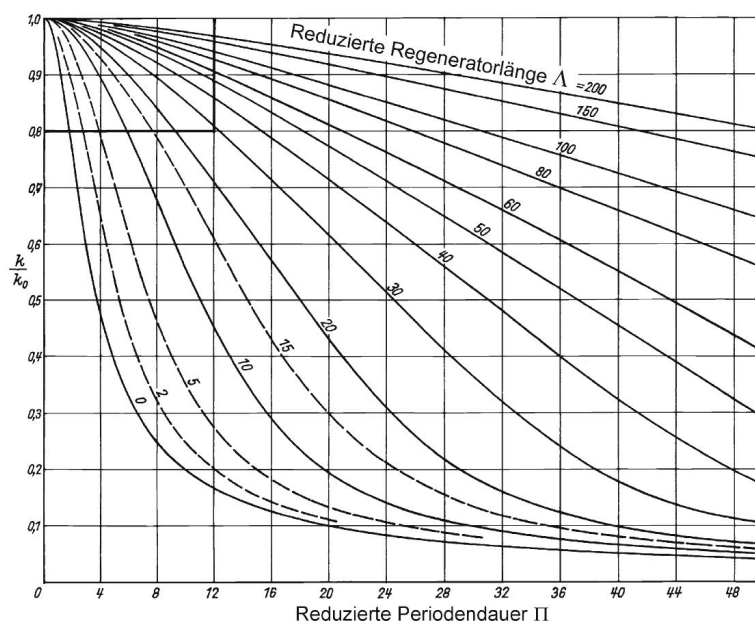


Abbildung 2.9: Verhältnis $\frac{k}{k_0}$ in Abhängigkeit von Λ und II [55]

Aus dem ermittelten Verhältnis und k_0 ergibt sich dann der wahre Wärmedurchgangskoeffizient. Damit lässt sich die Wärmemenge, die in einem Regenerator in einer Periode vom warmen an den kalten Strom übertragen wird, berechnen. Dieser Ansatz ist für eine Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten nur dann gültig, wenn die Parameter konstant und nicht temperaturabhängig sind und $\dot{W}_{AL}^* t_{AL} = \dot{W}_{RG} t_{RG}$ erfüllt ist. Nach Hausen ist die Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen Λ und II auch für den Fall, dass $\dot{W}_{AL}^* t_{AL} \neq \dot{W}_{RG} t_{RG}$ ist in sehr guter Näherung anwendbar und für den industriellen Rahmen hinreichend genau [20]. Neben der effizienten Wärmenutzung stellt der davon abhängige Brennstoffverbrauch, dieser wird auch als Verbrennungswärmestrom bezeichnet, ein wichtiges Charakteristika für einen wirtschaftlichen Betrieb einer RNV-Anlage dar. Da dafür die Schadstoffumsetzung der im Abluftstrom vorhandenen Komponenten berücksichtigt werden muss, ist die vereinfachte Darstellung, dass in einer RNV-Anlage der Regenerator ein reiner Wärmeübertrager ist und die Reaktion im Brennraum (Reaktor) stattfindet, nicht mehr ausreichend. Dass die Abgrenzung des Reaktionsraumes nicht so eindeutig ist, wurde bereits durch andere Autoren beschrieben [17, 36, 51, 59, 60]. Ein Ansatz dafür ist die Abgrenzung des Reaktionsraumes über die genutzte Wärmeübertragungsfläche (A_Z), der aus den modellierten Temperaturprofilen zahlreicher Arbeiten hervorgeht. Die damit verbundene Verschiebung der Reaktionszone in den Regenerator wird im rechten Teilbild der Abbildung 2.10 für hohe Schadstoffbeladungen gezeigt. Zusätzlich wird im linken Teilbild der Abbildung 2.10 die Reaktionszone gezeigt, die bei niedrigen Schadstoffbeladungen eingenommen wird.

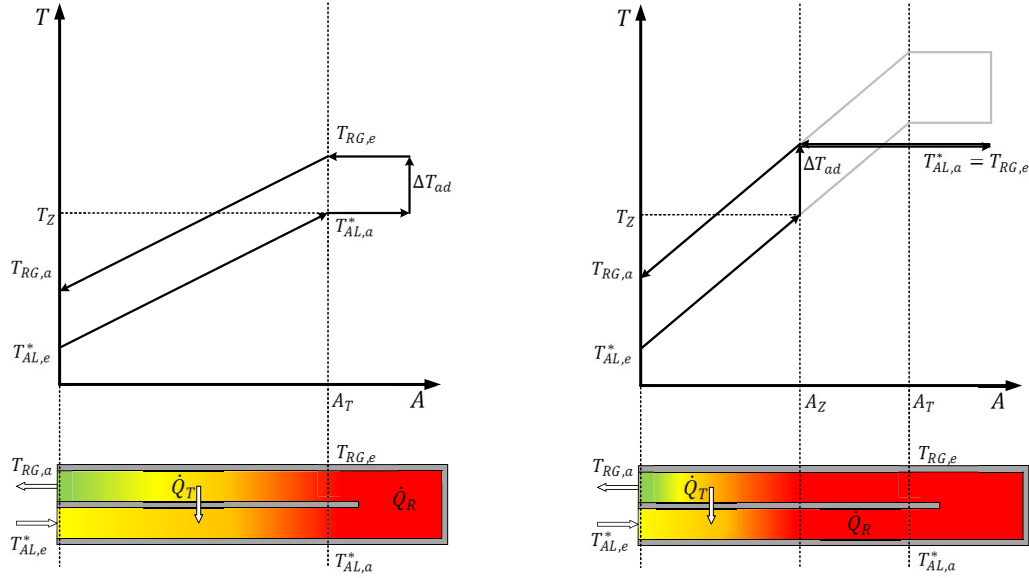


Abbildung 2.10: Theoretische Temperaturprofile bei niedriger (links) und hoher (rechts) Schadstoffbeladung (eigene Darstellung in Anlehnung an [51])

Dabei wird deutlich, dass sich A_Z gegenüber A_T mit zunehmender Schadstoffbeladung deutlich reduziert. Für die Anwendung dieses Ansatzes wird vorausgesetzt, dass sich die RNV-Anlage im autothermen Betriebsbereich befindet, der unter zwei Bedingungen erfüllt ist. Erstens muss die Reaktionstemperatur hoch genug sein, sodass die Reaktion in Gang gesetzt wird, damit die zugeführte Energie entsprechend freigesetzt wird. Zweitens muss der mit dem Abluftstrom zugeführte Enthalpiestrom groß genug sein, um den Verbrennungsprozess aufrecht zu erhalten. Die Grenztemperatur, bei der diese beiden Vorgänge eintreten, wird als Zündtemperatur bezeichnet. Dabei ist jedoch anzumerken, dass die Zündtemperatur eine anlagenspezifische Größe ist, da sie von verschiedenen Faktoren (Anlagenaufbau, Abluftzusammensetzung und -massenstrom) beeinflusst wird. Sie ist daher nicht mit den tabellierten Zündtemperaturen der Einzelkomponenten des Schadstoffgemisches gleichzusetzen, weil diese nach einem festgelegten Prüfverfahren ermittelt werden. Demzufolge entspricht die für den autothermen Betrieb erforderliche adiabate Temperaturerhöhung genau der Differenz bei der $T_{AL,a}^* = T_Z$ erfüllt ist (vgl. Abbildung 2.10) [47]. Die genutzte Wärmeübertragungsfläche lässt sich für diesen Fall nach Reindorf [51] wie folgt berechnen:

$$A_Z = (T_Z - T_{AL,e}^*) \frac{\dot{W}_{AL}^*}{k \Delta T_{ad}}. \quad (2.16)$$

Durch das rechte Teilbild der Abbildung 2.10 wird deutlich, dass bei höherer Schadstoffbeladung die Bedingung $T_{AL,a}^* = T_Z$ bereits im Regenerator erfüllt ist. Die Vorwärmung der Abluft reicht somit aus, um die mit dem Abluftstrom transportierte Reaktionswärme ($\dot{Q}_R^*$) freizusetzen. Sobald dies erfolgt, wird im restlichen Regenerator keine Wärme mehr übertragen.

2.5 Oxidationschemie von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen

Die katalytische Oxidation ist eine Redoxreaktion, die in Gegenwart von geeigneten Übergangsmetalloxiden und -salzen sowie Metallen und Metalllegierungen abläuft (homolytische Reaktion). Die katalytische Aktivität ist darauf zurückzuführen, dass sowohl die Metalle als auch die Übergangsmetallverbindungen aufgrund ihres d-Charakters fähig sind koordinative Bindungen mit ihren Reaktionspartnern einzugehen.

Es gibt zwei Arten der katalytischen Oxidation: die Selektivoxidation und die Totaloxidation. Da sich diese Arbeit mit der Totaloxidation von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen befasst, beziehen sich die nachfolgenden Ausführungen auch ausschließlich auf die Totaloxidation. Dabei ist die Bildung von CO_2 und H_2O gegenüber anderen Reaktionen (z.B. partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren) thermodynamisch begünstigt. Die Oxidationskatalysatoren müssen daher keine besonderen Anforderungen hinsichtlich der Selektivität erfüllen, da vielmehr die Vollständigkeit der Oxidation für einen Schadstoffstrom, der aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen besteht, maßgeblich ist.

Nach Reschetilowski [53] werden dafür Edelmetall-Katalysatoren (Pt, Pd, Rh) sowie Katalysatoren auf Basis von Spinellen (CoCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 u.a.) und Perowskiten (CoLaO_3 , $\text{Co}_y\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_3$ u.a.) eingesetzt. Als Alternative zu den Edelmetall-Katalysatoren können auch Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetalloxiden der 4. Periode des Periodensystems der Elemente (PSE) (Mn, Cr, Fe, Co u.a.) verwendet werden. Dabei sind die Verbindungen Cr_2O_3 und Co_3O_4 hervorzuheben, da diese bei verschiedenartigen Reaktionen eine besonders hohe katalytische Aktivität, im Vergleich zu den anderen Übergangsmetalloxiden der 4. Periode des PSE, aufweisen [53].

Die Übergangsmetalloxid-Katalysatoren sind im Vergleich zu den Edelmetall-Katalysatoren preiswerter und robuster gegenüber Katalysatorgiften. Die aktiven Substanzen werden, sofern es sich bei den Katalysatoren nicht um Vollkontaktkatalysatoren handelt, oft als *wash coat* auf keramische oder metallische Monolithträger aufgebracht oder es wird eine homogene Mischung aus dem Trägermaterial (Metalloxid) und der aktiven Komponente erzeugt. Dies erfolgt nach [53] um die katalytisch aktive Oberfläche zu erhöhen.

Weiter muss gewährleistet sein, dass die eingesetzten Katalysatoren in der Sauerstoffatmosphäre unter den Reaktionsbedingungen beständig sind, damit die Oxidation rückstandsfrei

erfolgt und keine Reaktion mit CO und/oder CO₂ initiiert wird, die zu stabilen Zwischenprodukten führt und somit die Totaloxidation beeinträchtigen. Wie eingangs bereits genannt können Katalysatoren in Form von binären Oxiden mit Spinell- oder Perowskit-Struktur ebenfalls für die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen zum Einsatz kommen. Nach Reschetilowski [53] können Spinelle durch die allgemeinen Formel $M^{(1)}M_2^{(2)}O_4$ mit $M^{(1)} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ und $M^{(2)} = Al^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}$ gebildet werden. Perowskite können durch die allgemeine Formel $M^{(1)}M_2^{(2)}O_3$ mit $M^{(1)} = Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}$ und $M^{(2)} = Ti^{4+}, Ce^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{4+}, Th^{4+}, Pb^{4+}, Mn^{4+}$ beschrieben werden [53]. In beiden binären Oxiden richten sich dabei die Ionen so aus, dass sie eine kubisch-dichteste Kugelpackung bilden. Bei der Spinell-Struktur wird diese durch die O²⁻-Ionen gebildet, bei der Perowskit-Struktur bilden M⁽¹⁾ und O²⁻-Ionen zusammen die Kristallstruktur aus. Zur Besetzung der Gitterplätze führt Reschetilowski aus, dass die Hälfte der Oktaederlücken in den Spinellen durch M⁽²⁾-Ionen und ein Achtel aller Tetraederlücken durch M⁽¹⁾-Ionen besetzt werden. Bei den Perowskiten nehmen die M⁽²⁾-Ionen die Oktaederlücken ein. Dadurch, dass nur jede zweite Oktaederlücke bei den Spinellen besetzt ist, ist ein Platz- und Ladungswechsel zwischen den Metall-Ionen möglich. Folglich ändert sich die Position der Ionen im Gitter, was die Änderung der Bindungsenergie des Metall-Sauerstoffes und der Koordinationsfähigkeit der Oberflächen-Metallionen zur Folge hat und das katalytische Verhalten der Spinelle ändert. Gegenüber Metalloxiden (z.B. Co₃O₄) zeigen sowohl Spinelle (z.B. CoCr₂O₄) als auch Perowskite (z.B. Ln_{1-x}Pb_xMnO₃ mit Ln = La, Pr oder Nd) eine hohe thermische und chemische Beständigkeit. Durch eine Dotierung der Perowskite mit Edelmetallen kann die katalytische Aktivität noch erhöht werden. [53]

„Die Art der Oxidation wird gemäß dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus vorrangig durch die Bindungsenergie des Oberflächensauerstoffes bestimmt. Dieser kann in unterschiedlich aktiver Form auf der Katalysatoroberfläche vorliegen. Die Chemisorption von Sauerstoff kann an Übergangsmetallen und deren Oxiden sowohl molekular als auch dissoziativ erfolgen, die schließlich aufgrund der Elektronenübertragung vom Festkörper zum Sauerstoff zur Bildung oberflächengebundener, reaktiver Sauerstoffspezies führt. (...) Generell ist festzustellen, dass das atomar chemisorbierte Sauerstoffanionradial eine außerordentlich hohe Oxidationsfähigkeit besitzt. Das molekular chemisorbierte Sauerstoffanionradial weist eine etwas verminderte Reaktivität auf. (...) Beide Formen (reaktionsfähige Sauerstoffspezies vom Typ I, die sich zu Sauerstoffspezies vom Typ II mit einer geringeren Reaktivität umwandeln können) zeichnen sich durch relativ schwache Bindungsenergien (Adsorptionswärme liegt bei 50-80 kJ/mol) aus und sind katalytisch aktiv bei der Totaloxidation organischer Verbindungen. (...) Der Anteil einzelner reaktiver Oberflächen-Sauerstoffspezies unter stationären Bedingungen hängt von der Natur des festen Katalysators, der Temperatur und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ab.“ [53]

Der Reaktionsverlauf bei der katalytischen Totaloxidation von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen verläuft nach Reschetilowski über die Bildung von reaktiven Oberflächen-Intermediaten (vgl. Abbildung 2.11). Die Reaktion wird über die schwächste C-H-Bindung mit dem Oberflächen- O^{2-} -Anion initiiert, wobei sich eine Alkoxy-Gruppe ausbildet. Aus dieser wird im nächsten Schritt eine Carbonyl- und im übernächsten Schritt eine Carboxylat-Verbindung, die schließlich zu CO_2 und H_2O umgewandelt werden [53].

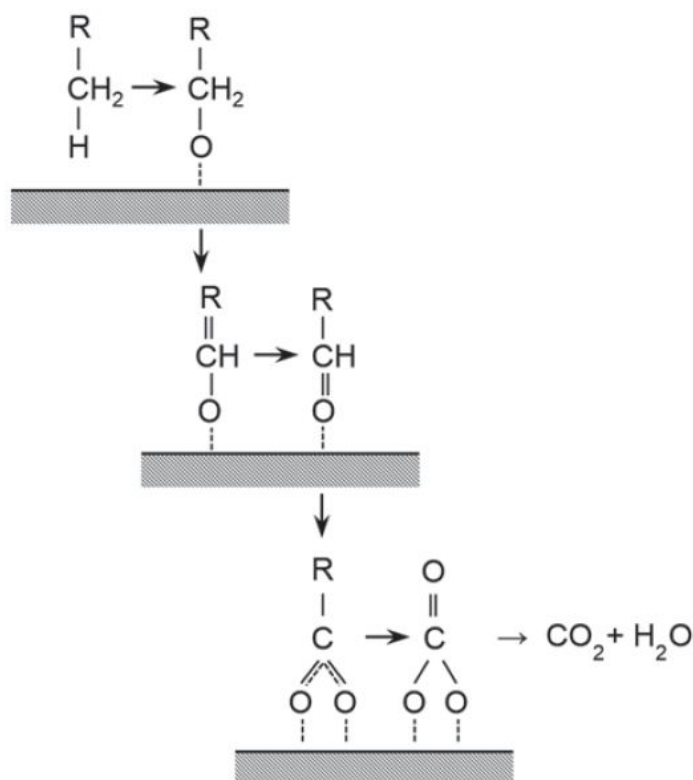


Abbildung 2.11: Bildung von Oberflächen-Intermediaten bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen [53]

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wabenkörper sind der Gruppe der Alkali-Aluminiumsilikaten und der Aluminium-Magnesiumsilikaten zuzuordnen. Die Hauptbestandteile aller untersuchten Wabenkörper sind daher Al_2O_3 und SiO_2 . Nach Reschetilowski wird Al_2O_3 in der katalytischen Praxis häufig als Katalysatorträger und selten direkt als Katalysatoren verwendet [53]. Aufgrund der Oberflächenacidität werden aber Reaktionen, wie z.B. die Dehydratisierung von Alkoholen, katalysiert. Die vollständig hydratisierte Form des Al_2O_3 weist protonische Zentren auf (Brönsted-Acidität), die bei Temperaturen oberhalb von $500\text{ }^\circ\text{C}$ durch partielle Dehydroxylierung in nicht protonische Zentren (Lewis-Zentren) übergehen [19, 53]. Ab $900\text{ }^\circ\text{C}$ liegt das Al_2O_3 vollständig dehydroxyliert vor und weist nur noch Lewis-saure und -basische Stellen auf (vgl. Abbildung 2.12) [19].

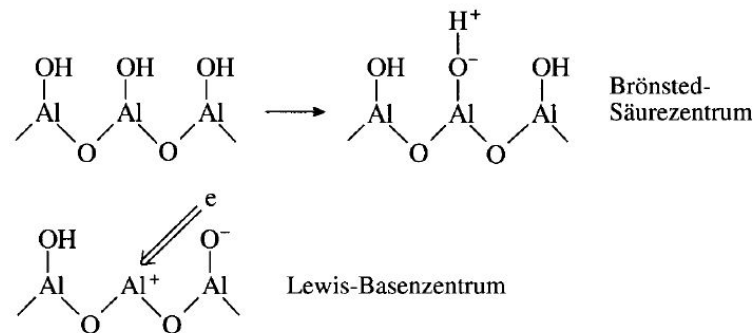


Abbildung 2.12: Säure- und Basenzentren bei Al_2O_3 [19]

Im Gegensatz zu Al_2O_3 sind auf den SiO_2 -Oberflächen überwiegend protonische Zentren vorhanden, da Lewis-Zentren weniger leicht gebildet werden können. Dies liegt daran, dass die OH -Gruppen auf der Oberflächen von SiO_2 -Derivaten sehr fest gebunden sind [19].

2.6 Abgrenzung der eigenen Arbeit

Wie in Abschnitt 2.4 erwähnt und insbesondere in der aktuellen Arbeit von Reindorf beschrieben [51] war das Verhalten von Strömungsumkehr- und Wärmeübertragungsreaktoren sowie deren Einflussgrößen Gegenstand vieler wissenschaftlicher Fragestellungen. Dabei wurde der Fokus der Arbeiten oft auf die Entwicklung von Prozessmodellen gelegt. Die zugrunde gelegten Daten wurden teilweise experimentell an einer Technikumsanlage mit Modellschubstoffen oder Erdgas erhoben und die Auswirkungen von verschiedenen Einflussfaktoren bewertet.

Die vorliegende Arbeit grenzt sich von den bisher gemachten Untersuchungen dadurch ab, dass im Zuge eines Wabenkörperscreenings mit einem Modellgas an einer Modell-Anlage im Labormaßstab die Aktivität der Wabenkörper ermittelt wird. Die Wirksamkeit des aktivsten Wabenkörpers wird durch die Einleitung des realen Abluftstromes, dies erfolgt über einen Bypass vor der technischen RNV-Anlage in die Modell-Anlage, durch Untersuchungen zum Abbauverhalten überprüft. In einem weiteren Schritt erfolgt die Übertragung und Überprüfung der Ergebnisse in einer RNV-Anlage im technischen Maßstab. Bewertet werden die Ergebnisse durch die Auswertung der parallel aufgenommenen TOC-Messdaten in Abhängigkeit von den Betriebsdaten der RNV-Anlage und des vorgeschalteten Trocknungsprozesses einer Abfallbehandlungsanlage.

Teil II

Experimenteller Teil

KAPITEL 3

Charakterisierung des Abluftstromes

In Abgrenzung zu anderen mechanischen Aufbereitungsanlagen weist die Abluft der MPS-Anlagen aufgrund des vorgeschalteten Trocknungsprozesses eine veränderte Kohlenwasserstoffbeladung gegenüber MBA- und MBS-Anlagen auf, die in der RNV-Anlage die Abluft aus Rotteprozessen behandeln. Da bei bestimmten Betriebszuständen der Energiegehalt der Abluft ausreicht um den nachgelagerten Oxidationsprozess in der RNV-Anlage autotherm ablaufen zu lassen, wurde diese umfassend untersucht. Dafür wird im ersten Abschnitt die verwendete Messtechnik erläutert; im zweiten Abschnitt wird auf die Zusammensetzung des untersuchten Abluftstromes eingegangen und im letzten Abschnitt des Kapitels werden die Kenngrößen für den untersuchten Abluftstrom abgeleitet und zusammengefasst.

3.1 Messmethodik

Dieser Abschnitt geht auf relevante Besonderheiten und Grenzen der zur Abluftcharakterisierung eingesetzten Messtechnik ein. Dafür wurden an aufeinander folgenden Messtagen bei konstantem Betrieb des Trockners, der sich über eine Mindestdrehzahl der Speiseschnecke von 20 % definiert, kontinuierlich die Schadstoffbeladung des Abluftstromes und dessen Wasserdampfgehalt erfasst. Für die Bestimmung des Gehaltes an organischen Substanzen wurde ein Flammen-Ionisations-Detektor (FID) verwendet. Die qualitative Bestimmung erfolgte ergänzend zum FID mittels eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIRs). Die Bestimmung des Feuchtegehaltes des Abluftstromes erfolgt über ein Psychrometer. Die so erfassten Messdaten wurden mit den kontinuierlich aufgenommenen Daten aus dem Prozessleitsystem (PLS) zusammengeführt und ausgewertet. Als relevante Prozessdaten für die Abluftcharakterisierung wurden die Ablufttemperatur (T_{AL}) und der Volumenstrom ($\dot{V}$) berücksichtigt. Aufgrund einer Verzögerung in der Datenübertragung der Ausgabesignale der Anlagensteuerung an das PLS, erfolgt die Datenerfassung in einem Zeitintervall von 5 s.

Die Daten des PLSs und der Messgeräte wurden, sofern von Rohdaten gesprochen wird, als Momentanwerte alle 5 s zusammengeführt.

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Im FTIR (Gerätespezifikationen im Anhang (vgl. Tabelle A.5)) wird das Messgas mit Infrarotstrahlung (Wellenzahl: $50 - 12.500 \text{ cm}^{-1}$) durchleuchtet. In einem Interferometer wird die polyfrequente Infrarotstrahlung der Lichtquelle in ein Interferogramm als Funktion der Zeit umgewandelt. Aus dem Interferogramm kann dann über Fouriertransformation eine Funktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge erstellt werden. Die quantitative Analyse der Gasspektren beruht bei dem verwendeten FTIR auf dem Classical Least Squares Analysealgorithmus. Dieser bildet das gemessene Spektrum durch einen Satz von Spektren einzelner Komponenten nach. Die Basislinie des Messspektrums wird berechnet um Störungen zu korrigieren [18]. Die Güte der Signalauswertung des FTIRs hängt dabei maßgeblich von zwei Faktoren ab. Zum einen wird eine möglichst vollständige Messbibliothek benötigt, in der die Referenzspektren der erwarteten Komponenten der Schadstoffmatrix hinterlegt sind. Zum anderen müssen für die Signalauswertung sinnvolle Wellenlängenbereiche für jede Referenzkomponente hinterlegt werden. Für den Abgleich des Messspektrums der Schadstoffmatrix mit dem Spektrum der hinterlegten Referenzprobe können drei aktive Wellenlängenbereiche für die Auswertung herangezogen werden. Zusätzlich kommt bei der hier untersuchten Schadstoffmatrix hinzu, dass aufgrund des hohen Wasserpeaks Signalüberlagerungen auftreten. Die für die Auswertung hinterlegten Schadstoffkomponenten und die jeweiligen aktiven Wellenlängenbereiche sind in Tabelle 3.1 hinterlegt.

Flammen-Ionisations-Detektor

Das mobile FID (Gerätespezifikationen im Anhang (vgl. Tabelle A.6)) arbeitet, wie stationäre Labordetektoren, nach dem Vergleichsprinzip. Die gemessene Kohlenwasserstoffkonzentration im Messgas wird in ein Signal umgewandelt und über den resultierenden Ionenstrom ausgewertet. Neben Messungen der Konzentration an Gesamtkohlenstoff (TOC) wird das FID eingesetzt um die FTIR-Messergebnisse zu überprüfen. Dazu wurden Parallelmessungen mit dem FTIR und dem FID durchgeführt. Durch einen Abgleich der summierten TOC-Konzentration des FTIR-Spektrums ($\sum C_{\text{FTIR}}$) mit der korrigierten TOC-Konzentration des FID-Stromes ($\sum C_{\text{FID}}$) wurde die Plausibilität der ausgewählten Komponenten überprüft.

Die Korrektur der FID-Messwerte ist notwendig, weil das Messgas und das zur Nullpunktjustierung verwendete Kalibriergas nicht miteinander übereinstimmen. Die vorgenommene Korrektur erfolgt nach Gleichung 3.1 unter der Berücksichtigung der relativen Empfindlichkeit der jeweiligen Schadstoffkomponente gegenüber dem zur Kalibrierung verwendeten Gas. Für die Kalibrierung wurde eine Prüfgasmischung aus Propan in Stickstoff mit einer Konzentration

von $128,0 \pm 2,6 \text{ mg/m}^3$ verwendet. Der Responsefaktor von Propan beträgt 1,00. Bei Kenntnis der Abluftzusammensetzung kann demnach der vom FID ausgegebene Volumengehalt (angegeben als Propanäquivalent ($y_{\text{TOC}_{\text{Pä}}}$)) über Gleichung 3.1 durch die Berücksichtigung der Volumenanteile (y_i) der Schadstoffkomponenten, der Anzahl der Kohlenstoffatome ($n_{\text{c},i}$) und der jeweiligen Responsefaktoren ($r_{\text{c},i}$) umgerechnet werden [4]. Die für die Umrechnung benötigten Responsefaktoren wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt, da es sich um gerätespezifische Kenngrößen handelt.

$$y_{\text{TOC}} = y_{\text{TOC}_{\text{Pä}}} \frac{n_{\text{c,Kalibriergas}}}{\sum_{i=1}^k y_i n_{\text{c},i} r_{\text{c},i}} \quad (3.1)$$

Psychrometer

Für die kontinuierliche Bestimmung des Wasserdampfgehaltes in der Abluft wurde das HYGROPHIL[®] (Gerätespezifikationen im Anhang (vgl. Tabelle A.7)) eingesetzt. Dabei wird nach dem Prinzip der psychrometrischen Gasfeuchtemessung die gemessene Temperaturdifferenz des Feucht- und Trockentemperaturfühlers ausgewertet und verschiedene Feuchtemessgrößen intern im Gerät berechnet [5, 30]. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden speziell die Berechnungsgrößen Volumenanteil des Wasserdampfes ($y_{\text{H}_2\text{O},\text{D}}$) und die spezifische Enthalpie (h) berücksichtigt. Der Volumenanteil des Wasserdampfes ergibt sich aus dem Verhältnis des Volumens des Wasserdampfes ($V_{\text{H}_2\text{O},\text{D}}$) zum Gesamtvolumen (V) des feuchten Gases nach Gleichung 3.2.

$$y_{\text{H}_2\text{O},\text{D}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O},\text{D}}}{V} \quad (3.2)$$

Die spezifische Enthalpie ist eine geräteintern berechnete Zustandsgröße, die sich nach [30] aus den spezifischen Enthalpien der Komponenten des Gemisches zusammensetzt und auf die Massenanteile des trockenen Gases bezogen ist. Die Berechnung wertet die Trockentemperatur (ϑ_{tr}) aus und berücksichtigt dabei die spezifische Wärmekapazität des trockenen Gases ($c_{\text{p H}_2\text{O},\text{tr}}$), die spezifische Wärmekapazität von Wasserdampf ($c_{\text{p H}_2\text{O},\text{D}}$) bei konstantem Druck, die Verdampfungswärme von Wasser bei 0 °C ($Q_{\text{V,H}_2\text{O}}$) und das Mischungsverhältnis (m) über das Verhältnis der Masse von Wasserdampf zu der Masse des trockenen Gases (Gleichung 3.3).

$$h = c_{\text{p H}_2\text{O},\text{tr}} \vartheta_{\text{tr}} + (Q_{\text{V,H}_2\text{O}} + c_{\text{p H}_2\text{O},\text{D}} \vartheta_{\text{tr}}) m \quad (3.3)$$

3.2 Abluftinhaltsstoffe

Die Kenntnis der stofflichen Zusammensetzung des Abluftstromes ist neben der Kenntnis der TOC-Beladung insofern relevant, dass darüber Aussagen über den Heizwert, die Wärme-

kapazität und andere Stoffeigenschaften des Abluftstromes gemacht werden können. Denn die mit der Abluft zugeführte Reaktionswärme bestimmt bei RNV-Anlagen mit festgelegter Solltemperatur des Brenners den Bedarf an Zusatzbrennstoff. Die eingetragene Reaktionswärme wird über die Zusammensetzung und die Konzentration der Inhaltsstoffe bestimmt. Daher ist die reine Kenntnis des Summenparameters TOC nicht ausreichend um eine Aussage über den Energiegehalt des Abluftstromes zu machen. Deshalb wurde zusätzlich zum FID die Schadstoffbeladung mit einem FTIR bestimmt, damit nicht nur die Quantität, sondern auch die Qualität des Abluftstromes definiert werden kann. Die dafür in der Messbibliothek hinterlegten Schadstoffkomponenten wurden zum Teil durch Literaturrecherche (z.B. [47]) und zum Teil durch Messungen von externen Laboren ermittelt, die dann durch eigene Voruntersuchungen (z.B. [26, 58]) bestätigt wurden. Die identifizierten Komponenten und die bei der FTIR-Auswertung berücksichtigten Wellenlängenbereiche sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Adsorptionsbereiche der in der Anwendung hinterlegten Schadstoffkomponenten

Komponente		Wellenzahl $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$		
Name	Summeformel	Bereich 1	Bereich 2	Bereich 3
Methan	CH_4	-	-	2700-3200
n-Heptan	C_7H_{16}	2550-3200	-	-
Benzol	C_6H_6	-	2600-2995	3030-3300
Formaldehyd	CH_2O	2550-2850	-	-
Acetaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	-	-	2550-2900
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	895-1250	-	-
Methylethylketon	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1120-1250	-	2600-2700
Ameisensäure	CH_2O_2	895-1200	-	-
Methanol	CH_4O	966-1250	-	-
Ethylacetat	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	900-1280	-	-
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	895-1130	-	2600-3200
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1000-1270	-	-

Die Güte der Signalauswertung kann durch die gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe der rechnerisch ermittelten und summierten TOC-Gehalte, dargestellt als $\sum C_{\text{FTIR}}$ und $\sum C_{\text{FID}}$, belegt werden (vgl. Abbildung 3.1). Gezeigt wird dies durch den zeitlichen Verlauf der qualitativen und quantitativen Schadstoffbeladung über die Anzahl an 15-Minuten-Mittelwerten. Es wird verdeutlicht, dass die Schadstoffkomponenten Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Methanol (CH_4O), Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), n-Heptan (C_7H_{16}) und Methylethylketon ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) den grundsätzlichen Verlauf der Schadstoffbeladung gut wiedergeben. Deshalb werden diese

in den weiteren Ausführungen als Hauptkomponenten für die Schadstoffzusammensetzung des Abluftstromes berücksichtigt.

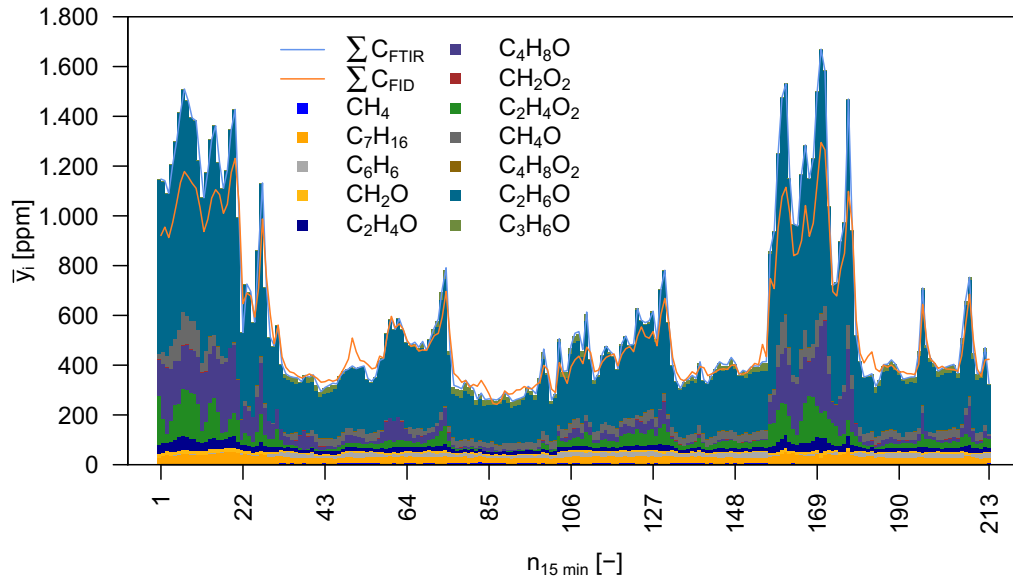


Abbildung 3.1: Zeitlicher Verlauf der qualitativen und quantitativen Abluftzusammensetzung

Außerdem ist hervorzuheben, dass die $\sum C_{\text{FID}}$ -Kurve speziell in den Bereichen, in denen die Schadstoffbelastung höherer ist ($y_{\text{TOC}} > 1.000 \text{ ppm}$) einen Unterbefund gegenüber den mit dem FTIR ermittelten TOC-Beladungen ($\sum C_{\text{FTIR}}$) aufweisen. Als weiteren Beleg dafür, wird neben der Abbildung 3.1 auf die Abbildung 3.2 verwiesen, in der der TOC-Gehalt beider Messmethoden vergleichend auf der primären Ordinate und die relative Abweichung des TOC-Gehaltes des FIDs vom FTIR auf der sekundären Ordinate über die Anzahl der 15-Minuten-Mittelwerte dargestellt wurde. Unter Berücksichtigung der Messdatenstreuung (Q1 und Q3) weist das FID im TOC-Gehalt einen Unterbefund von $-11,8 \%$ (Q1) bis $+5,2 \%$ (Q3) aus. Der Median der Abweichung liegt bei $-1,2 \%$. Um den Fehlereintrag genauer bewerten und die TOC-Gehalte des FIDs gegebenenfalls korrigieren zu können, wurde die relative Summenhäufigkeit auf der primären Ordinate und die relative Abweichung der durch das FID ermittelten TOC-Gehalte über die ermittelten TOC-Klassen aufgetragen (vgl. Abbildung 3.3). Damit wird deutlich, dass 90 % der Messwerte einen TOC-Gehalt zwischen 300 ppm und 1.200 ppm aufweisen und gleichzeitig die relative Abweichung der Messmethodiken zwischen -8% und 11% schwankt. Eine TOC-klassenabhängige Korrektur der FID-Messwerte ist damit in guter Näherung möglich.

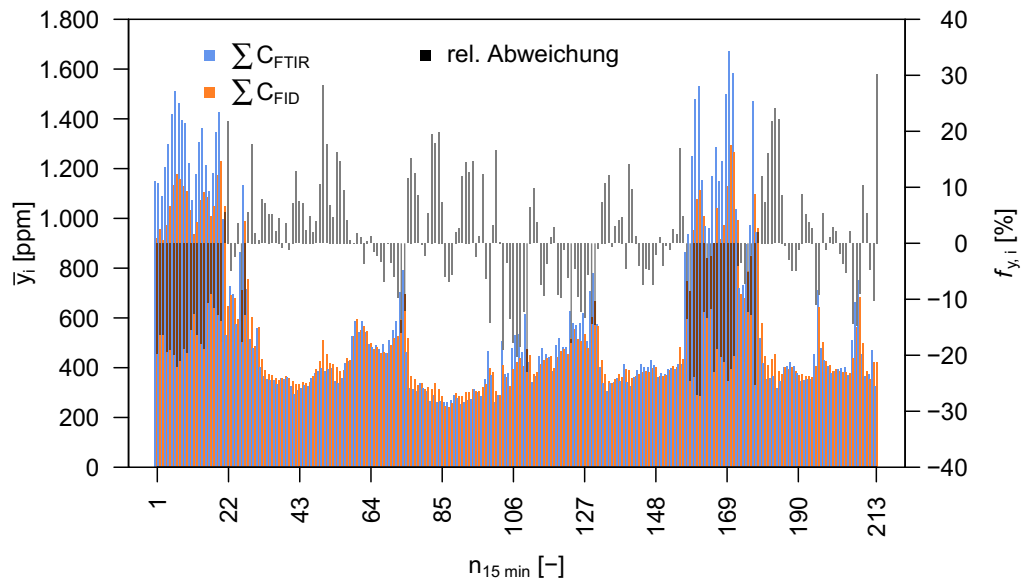


Abbildung 3.2: Zeitlicher Verlauf der qualitativen und quantitativen Abluftzusammensetzung mit Darstellung der relativen Abweichung

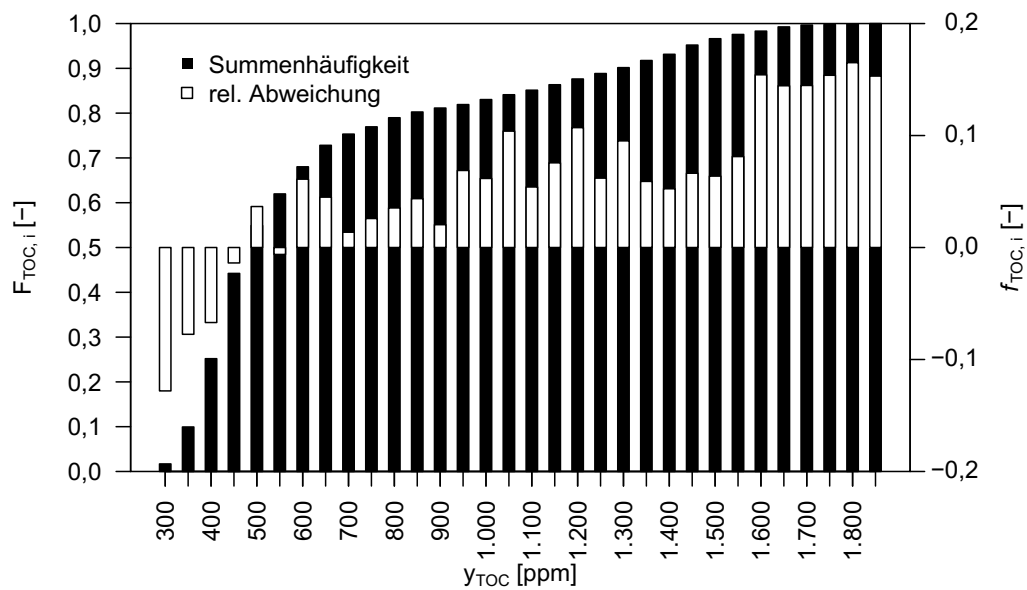


Abbildung 3.3: relative Summenhäufigkeit und relative Abweichung über die ermittelten TOC-Klassen

Da die Reaktionswärme bei gegebener Abluftzusammensetzung sowohl von der Schadstoffkonzentration als auch vom Heizwert der jeweiligen Komponente abhängt, wurde die adiabate Temperaturerhöhung bei vollständiger Oxidation der Schadstoffmatrix als Maß für den Energiegehalt der jeweiligen Schadstoffklasse eingeführt.

Die adiabate Temperaturerhöhung (ΔT_{ad}) ergibt sich nach Gleichung 3.4 aus dem Massenanteil der jeweiligen Schadstoffkomponente (w_i), deren Heizwert und der spezifischen Wärmekapazität des Gases ($c_{p,i}$):

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i H_{u,i}}{c_{p,i}}. \quad (3.4)$$

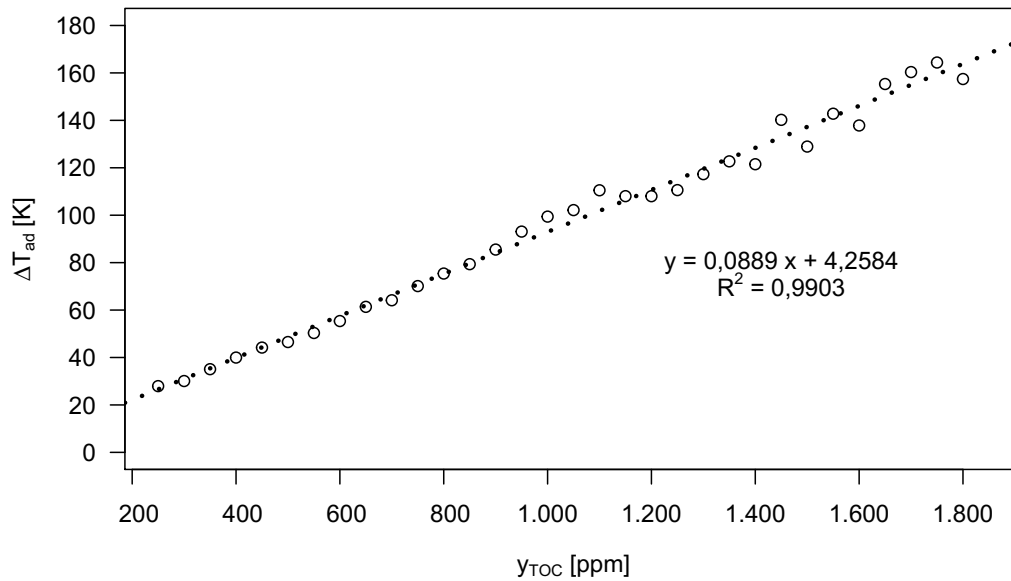


Abbildung 3.4: Adiabate Temperaturerhöhung über die ermittelten TOC-Klassen

Aus der in Abbildung 3.4 vorgenommenen Auftragung der adiabaten Temperaturerhöhungen über die TOC-Klassen ergibt sich ein linearer Verlauf, der den Energiegehalt des Schadstoffstromes im Zulauf der RNV-Anlage der untersuchten MPS-Anlage beschreibt. Auffällig ist, dass speziell im Bereich der höheren TOC-Klassen die Abweichung vom linearen Kurvenverlauf stärker ausgeprägt ist. Dies wird mit der Datenhäufigkeit innerhalb der dargestellten TOC-Klassen begründet. Wie bereits in Abbildung 3.3 gezeigt, weisen 90 % der Messwerte einen TOC-Gehalt von weniger als 1.250 ppm auf. Da die an der technischen RNV-Anlage erhobenen Messdaten aufgrund des realen Anlagenbetriebes prozessbedingt sehr stark streuen können, wurde entschieden, für die Bewertung der Messdaten immer nur die Daten zu verwenden, die innerhalb des jeweiligen Interquantilsabstandes liegen. Dadurch werden Extremwerte nicht berücksichtigt und eine bessere Vergleichbarkeit der Messdaten ist gegeben, denn der Interquantilsabstand deckt den Messbereich ab, in dessen Intervall die mittleren 50 % der Messdaten liegen. Unter Anwendung dieser Vereinfachung werden daher nur die TOC-Gehalte von 350 ppm bis 650 ppm für die Bewertung berücksichtigt, deren relative Abweichung vom linear interpolierten Wert um ± 3 % schwankt.

3.3 Kenngrößen

Zusammenfassend sind in Tabelle 3.2 die ermittelten schadstoffspezifischen Charakteristika des in der RNV-Anlage der MPS-Anlage behandelten Abluftstromes dargestellt. Dabei ist sowohl der relevante Summenparameter TOC über die beiden Summenbildungsmethoden ($\sum C_{\text{FID}}$ und $\sum C_{\text{FTIR}}$), die relative Abweichung (f) und die Beladung der identifizierten Hauptkomponenten (y_i) dargestellt, als auch die daraus abgeleiteten Kenngrößen des unteren Heizwertes ($H_{\text{u,AL}}^*$), des Wärmestromes (Q_{AL}^*) und die adiabaten Temperaturerhöhung (ΔT_{ad}) als Mittelwerte der jeweiligen TOC-Klasse angegeben. Die Datengrundlage bilden FID- und FTIR-Messungen, die über einen Zeitraum von vier Tagen (31.10. bis 3.11.2016) parallel und kontinuierlich aufgenommen wurden. Zusätzlich sind in der Tabelle Feuchtemessdaten des Psychrometers berücksichtigt, die nicht parallel mit den FID- und FTIR-Messungen erfolgten. Daher ist darauf hinzuweisen, dass die dargestellten Messdaten Volumenanteil des Wasserdampfes ($y_{\text{H}_2\text{O,D}}$), spezifische Enthalpie (h) und Volumenstrom ($\dot{V}$) über die TOC-Klassen zugeordnet worden sind.

Tabelle 3.2: Schadstoffspezifische Charakteristika der Hauptkomponenten

Mess-/Rechengröße	TOC Klasse [ppm]						
	350	400	450	500	550	600	650
$\sum C_{\text{FID}}$ [ppm]	344,9	381,0	412,4	469,1	499,8	560,0	607,4
$\sum C_{\text{FTIR}}$ [ppm]	327,0	374,9	419,6	474,5	523,6	574,1	621,1
f [%]	-0,06	-0,02	0,02	0,01	0,05	0,02	0,02
$y_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$ [ppm]	23,7	24,0	25,1	26,8	27,9	29,6	31,9
$y_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}$ [ppm]	11,9	18,8	25,3	30,0	36,2	39,4	51,7
$y_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}}$ [ppm]	12,5	16,8	21,6	32,0	46,4	63,4	69,5
$y_{\text{CH}_4\text{O}}$ [ppm]	26,2	29,6	27,8	23,5	18,5	16,1	10,3
$y_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$ [ppm]	197,5	225,8	258,3	307,2	336,9	373,7	407,3
y_{Rest} [ppm]	55,3	59,8	61,4	55,1	57,7	51,9	50,3
$H_{\text{u,AL}}^*$ [kJ/m ³ N]	46	52	58	61	66	72	80
Q_{AL}^* [MJ/h]	640	730	807	849	919	1011	1120
ΔT_{ad} [K]	35	40	44	47	50	55	61
$\varphi_{\text{H}_2\text{O,D}}$ [Vol. %]	30,1	30,7	31,0	31,3	31,5	31,8	31,9
h [kJ/kg]	819,7	839,7	851,8	861,1	869,5	878,9	884,2
$\dot{V}$ [m ³ B/h]	31.145	31.299	31.329	31.429	31.645	31.593	31.602

Über die Bewertung des Parameters „Drehzahl der Speiseschnecke“ wurde außerdem sichergestellt, dass nur Daten für die Auswertung berücksichtigt werden, in denen sich der Trockner im Regelbetrieb befand. Dafür muss die Drehzahl mindestens 20 % betragen. In dem berücksichtigten Zeitraum streut der benannte Prozessparameter von 24 % (Q1) bis 27 % (Q3).

Ergänzend zur Tabelle 3.2 wird in der Abbildung 3.5 die Verteilung der identifizierten Hauptkomponenten abgebildet. Dabei wird deutlich, dass Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) in jeder der gebildeten TOC-Klassen mindestens 60 % der Schadstoffbeladung ausmacht und damit als Leitkomponente des Abluftstromes bezeichnet werden kann. Die weiteren identifizierten Hauptkomponenten Methanol (CH_4O), Heptan (C_7H_{16}), Methylethylketon ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) und Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) nehmen maximal einen Anteil von 7 % bis 11 % der Schadstoffbeladung ein. Der als Rest bezeichnete Schadstoffanteil wurde den Komponenten Methan, Heptan, Benzol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Ethylacetat und Aceton zugeordnet und nimmt klassenabhängig einen Anteil zwischen 8 % und 17 % ein.

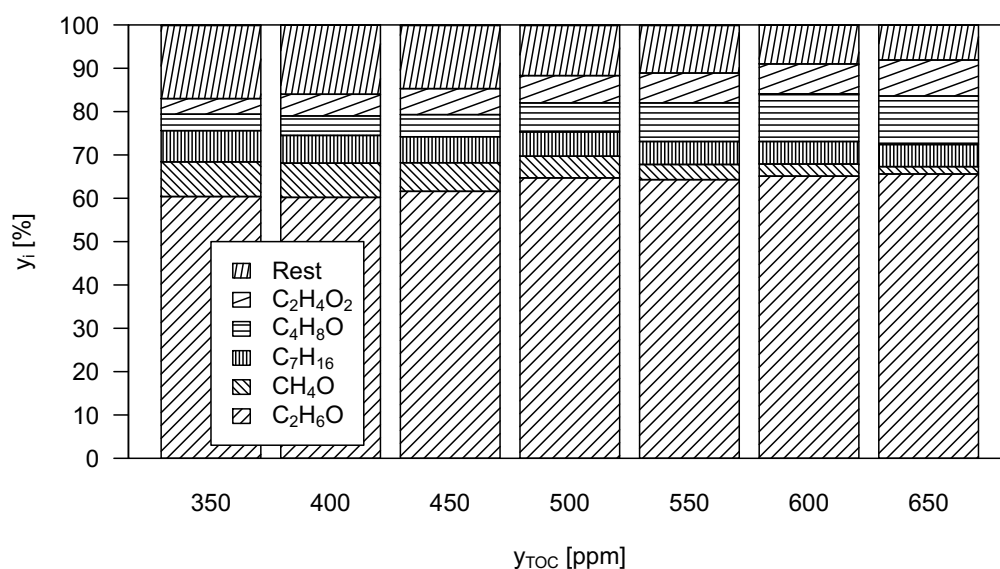


Abbildung 3.5: Darstellung der klassenabhängigen Verteilung der mit dem FTIR identifizierten Schadstoffkomponenten

Neben der Darstellung der schadstoffspezifischen Charakteristika des untersuchten Abluftstromes sollen in der Tabelle 3.3 die zugrunde gelegten physikalischen Randbedingungen zusammengefasst werden. Die Datengrundlage bilden Mittelwerte aus dem Jahr 2016, die im Zuge der jährlichen behördlichen Emissionsmessung durch ein akkreditiertes Messinstitut erhoben werden [56].

Abschließend ist darauf hinzuweisen, dass im weiteren Verlauf der Arbeit die Deutung und Diskussion der Ergebnisse auf Basis der klassierten TOC-Messdaten erfolgt, damit eine bessere

Tabelle 3.3: Randbedingungen und Volumenstrom des Ab- und Reingasstromes der Hauptanlage [56]

Parameter	Abluft	Reingas
Luftdruck [hPa]	1.015	1.014
Ablufttemperatur [K] ^a	387	427
Abluftzusammensetzung		
O ₂ [Vol%]	20,40	14,80
CO ₂ [Vol%]	0,50	3,85
N ₂ [Vol%]	79,10	81,40
Abluftfeuchte [kg/m ³ _{N,tr}]	0,39	0,39
Dichte [kg/m ³ _{N,tr}]	1,30	1,31
Volumenstrom		
im Betriebszustand [m ³ _B /h]	29.400	32.600
im Normzustand [m ³ _{N,f} /h]	20.800	20.900
im Normzustand [m ³ _{N,tr} /h]	14.000	14.000
Faktor Feuchtekorrektur	1,49	1,49

^a Ablufttemperatur des trockenen Thermometers

Vergleichbarkeit der Messdaten geschaffen wird. Ohne Aufbereitung der zeitlichen Rohmessdaten ist die Ableitung von Erkenntnissen aufgrund der prozessbedingten Schwankungen nicht möglich.

Weiter wird die Abluftzusammensetzung und -feuchte nicht kontinuierlich über das PLS erfasst, sodass zum Teil feste Variablen in die Berechnung eingeführt werden müssen, die zuvor aus Messreihen gebildet wurden, denen klassierte TOC-Messdaten zugrunde liegen.

KAPITEL 4

Modellgas

Um den Einfluss der keramischen Wabenkörper auf den Schadstoffabbau in der RNV-Anlage bewerten zu können, wurde zunächst das Oxidationsverhalten der verschiedenen Wabenkörper in einer Modell-Anlage mit einem Modellgas untersucht.

Dafür musste ein geeignetes Modellgas ausgewählt werden, damit die Ergebnisse aus der Modell-Anlage im Labormaßstab auf die RNV-Anlage im technischen Maßstab übertragen werden können. Als Modellgas wurde Propan gewählt, denn nach Koger [28] vereint der Oxidationsmechanismus von Propan alle wichtigen Charakteristika der Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe. Propan reagiert zunächst durch thermische Zersetzung und Wasserstoffabstraktionen zu einem Gemisch von Ethan (C_2H_6), Ethen (C_2H_4), Methan (CH_4), Methylradikalen ($\cdot CH_3$), Formaldehyd (CH_2O), Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO), welche dann weiter reagieren. Folglich wird aufgrund der schwächeren C-C-Bindung gegenüber der C-H-Bindung die thermische Zersetzung in Kohlenwasserstoffreste im Gegensatz zur Wasserstoffabstraktion bevorzugt [28]. In der Abbildung 4.1 ist ein typischer Kurvenverlauf für die Totaloxidation von Propan dargestellt, der die mit dem FTIR detektierten Zwischen- und Endprodukte beim Abbau des Propan-Luft-Gemisches über die Reaktionstemperatur zeigt. Dafür wurde bei einer Reaktoreingangstemperatur von 400 °C das Propan-Luft-Gemisch, bestehend aus 0,7 % Propan und 99,3 % Luft, mit einer Heizrate von 2,5 °C/min auf 850 °C aufgeheizt und die Entstehung von Zwischen- und Endprodukte detektiert. Wobei die Endprodukte der Totaloxidation CO_2 und H_2O sind und CH_4 , C_3H_6 , C_2H_4 und CH_2O , als Zwischenprodukte bezeichnet werden. Über die Abnahme der Kohlenmonoxidkonzentration und dem gleichzeitigen Anstieg der Kohlendioxidkonzentration kann gezeigt werden, dass der organische Kohlenstoff abgebaut und damit Propan unter den gewählten Versuchsbedingungen vollständig oxidiert werden kann.

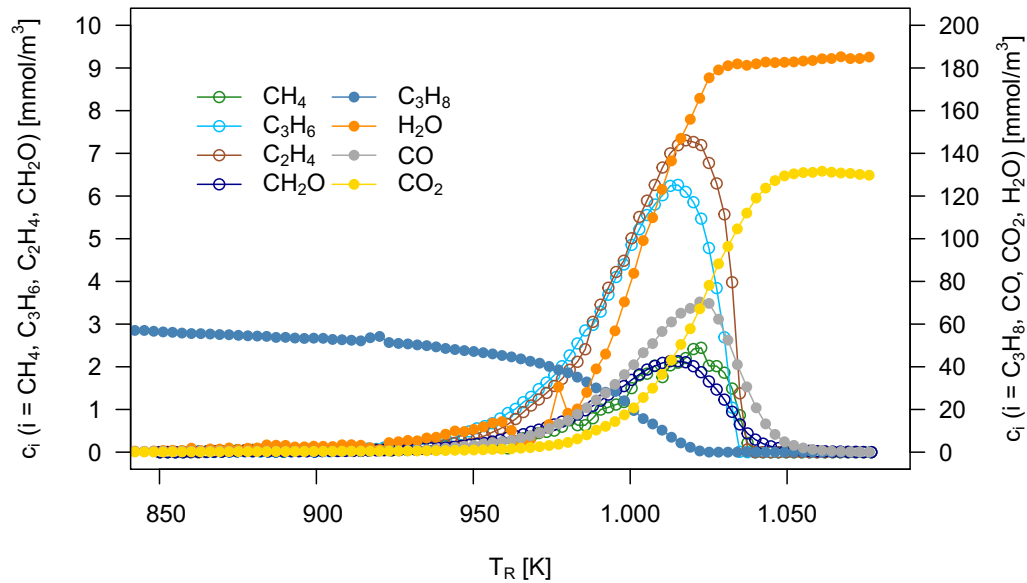


Abbildung 4.1: Verlauf der Schadstoffkonzentration über die Reaktionstemperatur bei der Propanoxidation im Hochtemperaturofen

Die 0,4%ige Propanbeladung der Luft wurde gewählt, weil in Voruntersuchungen festgestellt wurde, dass es zu Schwankungen im Propanvolumenstrom aufgrund von Druckschwankungen im Vordruck des Flaschendruckreglers der Propangasflasche auftreten. Die Schwankungen im Vordruck werden darauf zurückgeführt, dass die Nennweite des Druckminderers an die vorhandene Rohrführung angepasst und nicht vorrangig auf die Durchflussgeschwindigkeit des Fluids ausgelegt wurde. Folglich besteht die Gefahr, dass der Druckminderer zu groß für die zu fördernde Durchflussmenge dimensioniert wurde. Da dann das Regelventil im Schließbereich arbeiten muss, kann es zu Instabilität kommen.

Durch die so definierte Propanbeladung ($y_{\text{Propan,Soll}} = 4.000 \pm 500$ ppm) konnte jederzeit sichergestellt werden, dass die dosierte Propanmenge immer 50 % unterhalb der unteren Explosionsgrenze (UEG) liegt. Die $\text{UEG}_{\text{Propan}}$ beträgt unter der Voraussetzung, dass das Propan-Luft-Gemisch bei $p = 1013,25$ hPa und $\vartheta = 20$ °C vorliegt, 1,7 % [11].

Insgesamt werden die Schwankungen innerhalb der Abluftbeladungen als unkritisch bewertet, weil die Beladung des in der RNV-Anlage zu behandelnden Abluftstromes ebenfalls starken Schwankungen unterliegt. Außerdem ist für die Bewertung des jeweils untersuchten Wabenkörpers der Propanumsatz maßgeblich, der wiederum relativ zur Eingangsbeladung gebildet wird.

Obwohl Propan im Zuge der Abluftcharakterisierung des Abluftstromes der RNV-Anlage nicht in relevanten Größenordnungen identifiziert wurde, ist es als Modellgas ausgewählt worden, weil es deutlich reaktionsträger ist als die identifizierte Hauptkomponente Ethanol. Damit ist davon auszugehen, dass der keramische Wabenkörper, an dem am besten Propan

abgebaut werden kann, auch für den Schadstoffabbau an der technischen RNV-Anlage am geeignetsten ist. Um dies zu belegen, wurde der Schadstoffabbau der Abluftkomponenten, die im Trocknungsprozess freigesetzt werden, am aktivsten Wabenkörper untersucht und in Abbildung 7.10 dargestellt.

KAPITEL 5

Charakterisierung der keramischen Wabenkörper

Es wurden 27 handelsübliche keramische Wabenkörper untersucht, auf die in diesem Kapitel näher eingegangen werden soll (siehe auch Auflistung in A.1). Dabei liegt der Fokus darauf, die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der untersuchten Wabenkörper herauszustellen. Begonnen wird mit der Benennung der mineralogischen beziehungsweise chemischen Zusammensetzung. Im zweiten Abschnitt werden kurz die relevanten materialspezifischen Unterschiede herausgearbeitet und über physikalische Kenngrößen verglichen. Das Kapitel schließt mit einer Gegenüberstellung der für die weiteren Berechnungen notwendigen geometrischen Kenndaten.

5.1 Mineralogische bzw. chemische Zusammensetzung

Die untersuchten keramischen Wabenkörper sind entsprechend ihrer mineralogischen chemischen Zusammensetzung der Gruppe der Silikatkeramiken zuzuordnen. Untersucht wurden Alkali-Aluminiumsilikate: C120 (Tonerdeporzellan) und C130 (Tonerdeporzellan, hochfest) sowie Aluminium-Magnesiumsilikate: C520 (Cordieritbais)[2]. Neben der Materialabhängigkeit wurden die Abhängigkeit des Schadstoffabbaus vom Nutzungsgrad der Wabenkörper (neue oder eingefahrene¹ Wabenkörper), von der Zellzahl (25^2 , 32^2 , 40^2 , 43^2 oder 50^2 Kanäle pro Querschnittsfläche²) und von der Zellgeometrie (quadratische oder hexagonale Kanäle) untersucht. Sofern die Wabenkörper nicht weiter spezifiziert sind, handelt es sich um unbehandelte Wabenkörper. Davon abweichend wurde ein glasierter und ein getauchter Wabenkörper ins Untersuchungsprogramm mit aufgenommen. Außerdem wurde der ursprüngliche Regenerataraufbau der RNV-Anlage in der Modell-Anlage untersucht, dieser wurde durch fünf Wabenkörperscheiben von je 60 mm nachgebildet.

1 Ein Wabenkörper wird dann als eingefahren bezeichnet, wenn dieser bereits in der RNV-Anlage verbaut war, gereinigt wurde und erneut eingesetzt wird.

2 Alle Angaben der Zellzahl pro Querschnittsfläche beziehen sich auf eine Fläche von $0,0225 \text{ m}^2$.

Das Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen und das SGS INSTITUT FRESENIUS wurden mit der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen keramischen Wabenkörper beauftragt. Zusätzlich hat die RWTH Aachen die Mineralphasen mittels Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. [34, 57] Diese bestätigte, dass die verwendeten C130-Materialien in der Hauptphase aus Korund und in den Nebenphasen aus Mullit und Quarz, die verwendeten C520-Materialien hingegen in der Hauptphase aus Cordierit und in der Nebenphase aus Andalusit bestehen [57]. Da zum Zeitpunkt der Röntgenbeugungsanalyse die Wabenkörper aus dem C120-Material noch nicht im Messprogramm mit aufgenommen waren, kann für diese die Mineralphase nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse sind in der Abbildung 5.1 und ergänzend dazu in Tabelle 5.1 gegenübergestellt, wobei darauf hingewiesen wird, dass in beiden Darstellungen die Ergebnisse der Messinstitute nicht separat ausgewiesen sind, weil keine signifikanten Unterschiede in den Analyseergebnissen festgestellt wurden.

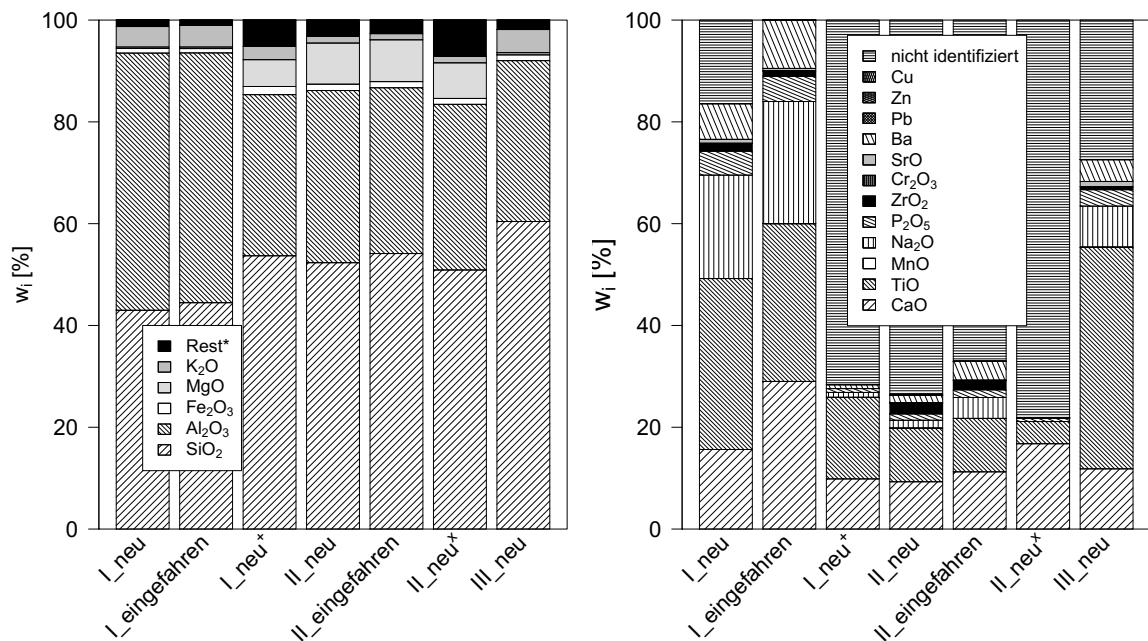


Abbildung 5.1: Chemische Zusammensetzung der mittels Röntgenfluoreszenzanalyse identifizierten Hauptbestandteile (links) und der Restbestandteile (rechts)

Legende: I = Tonerdeporzellan C130, II = Cordierit C520, III = Tonerdeporzellan C120, + glasierter Wabenkörper, * getauchter Wabenkörper

Neben den beiden Hauptbestandteilen Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumdioxid (SiO_2) konnten noch nennenswerte Anteile von Kaliumoxid (K_2O) in den Alkali-Aluminiumsilikat-Proben und Magnesiumoxid (MgO) in den Aluminium-Magnesiumsilikat-Proben nachgewiesen werden. Alle Proben wiesen ebenfalls geringe Mengen Eisenoxid (Fe_2O_3) auf, wobei der Anteil in der glasierten Alkali-Aluminiumsilikat-Probe am höchsten ist. In allen Proben konnten

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersuchten keramischen Wabenkörper

Zusammensetzung [%]	C130			C520			C120
	neu	eingefahren	neu ⁺	neu	eingefahren	neu ^x	neu
SiO ₂	43,0	44,5	53,7	52,3	54,1	50,9	60,4
Al ₂ O ₃	50,5	49,1	31,7	33,8	32,6	32,5	31,6
Fe ₂ O ₃	0,9	0,9	1,6	1,2	1,2	1,2	1,1
MgO	0,3	0,3	5,3	8,1	8,2	7,0	0,4
K ₂ O	4,0	4,3	2,6	1,3	1,2	1,3	4,6
Rest ^a	1,3	1,0	5,2	3,2	2,7	7,1	1,9

^a Rest: CaO, TiO, MnO, Na₂O, P₂O₅, ZrO₂, Cr₂O₃, SrO, Ba, Pb, Zn, Cu und nicht identifizierte Substanzen

⁺ glasierter Wabenkörper

^x getauchter Wabenkörper

weiter geringe Mengen Fremdoxide: Calcium- (CaO), Titan- (TiO), Mangan- (MnO), Natrium- (Na₂O), Phosphorpent- (P₂O₅), Zirkonium- (ZrO₂), Chrom- (Cr₂O₃) und Strontiumoxid (SrO), sowie die Elemente Barium, Blei, Zink und Kupfer nachgewiesen werden. Die Fremdoxide sind im rechten Teilbild der Abbildung 5.1 genauer spezifiziert und im linken Teilbild der Abbildung 5.1 und in der Tabelle 5.1 als Rest zusammengefasst worden. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse haben ebenfalls gezeigt, dass in der chemischen Zusammensetzung keine signifikanten Unterschiede zwischen den neuen und den eingefahrenen Materialien vorliegen.

5.2 Physikalische Kenngrößen

Der Einsatz von keramischen Wärmespeichern in Form von Wabenkörpern ist in regenerativen thermischen Prozessen wie z.B. in der Abluftreinigung weit verbreitet. In der Tabelle 5.2 sind die relevanten physikalischen Kenndaten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten keramischen Speichermassen zusammengestellt. Die jeweiligen Herstellerangaben (vgl. Tabellen A.8 bis A.10 im Anhang) zu den in Tabelle 5.2 benannten Kenngrößen liegen innerhalb der angegebenen Grenzen und werden für weiterführende Berechnungen verwendet.

Die untersuchten Tonerdeporzellane zeigen keine offene Porosität und sind damit gasdicht, wohingegen die Cordierit-Keramik eine offene Porosität von 20 Vol-% aufweist. Dies hat den Vorteil, dass für Cordierit-Keramiken thermische Belastungen besser beherrschbar sind. Weiter weisen sie im Vergleich zu den gasdichten Tonerdeporzellanen durch die Zugänglichkeit der Poren eine größere Oberfläche auf.

Tabelle 5.2: Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen [2]

physikalische Eigenschaften	Tonerdeporzellan		Cordierit
Bezeichnung nach DIN EN 60 672	C120	C130	C520
Rohdichte [kg/m ³]	2,4	2,6	1,9
spezifische Wärmekapazität ^a [J/kg K]	750 - 900	800 - 900	750 - 900
Wärmeleitfähigkeit ^b [W/m K]	1,2 - 2,6	1,5 - 4,0	1,3 - 1,8
max. Einsatztemperatur [°C]	-	-	1.200
Temperaturwechselbeständigkeit	gut	gut	sehr gut
mittlerer Längenausdehnungskoeffizient ^a [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	4 - 7	5 - 7	2 - 4
offene Porosität [Vol-%]	0	0	20

^a bei 30 - 600°C^b bei 30 - 100 °C

Die bessere Temperaturwechselbeständigkeit der Cordierit-Keramik gegenüber den Tonerdeporzellanen ist mit der niedrigeren mittleren Längenausdehnung zu begründen. Der Einfluss der Porosität auf die Wärmekapazität der Keramik ist groß, weil die Masse der Wabenkörper ausgehend vom gleichen Volumen mit zunehmendem Porenanteil abnimmt. Daher muss bei der Cordierit-Keramik weniger Energie zur gewünschten Temperaturerhöhung aufgebracht werden als bei den dichten Tonerdeporzellanen. Die Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Keramiken unterscheidet sich nur geringfügig und liegen insgesamt auf einem niedrigen Niveau, was die Begründung dafür ist, dass sich keramische Wabenkörper gut als Wärmespeicher eignen. Die materialabhängige Kenngröße der spezifischen Wärmekapazität nimmt im gleichem Maße zu wie die Rohdichte vom C520-Material zum C130-Material.

5.3 Geometrische Kenngrößen

Für die Berechnung von verfahrenstechnischen Auslegungsdaten (z.B. spezifische Oberfläche und Druckverlust) sind die nachfolgend benannten geometrischen Kenngrößen der jeweiligen Speichermassen relevant. Diese sind entweder direkt aus den Herstellerangaben zu entnehmen oder aus den vom Hersteller angegebenen Standardabmessungen der Kantenbreite (b) und -länge (l) eines Kanals und der Wandstärke (d_W) zu berechnen.

Eine relevante Kenngröße zur Beschreibung von Strömungsverhältnissen ist der hydraulische Durchmesser (d_h), der sich nach Gleichung 5.1 aus dem Verhältnis der durchströmten Querschnittsfläche ($A_{G,K}$) zum benetzten Umfang ergibt:

$$d_h = \frac{4 A_{G,K}}{u_K}. \quad (5.1)$$

Für die Höhe des Wärmerückgewinnungsgrades ist die spezifische Oberfläche (a_v) der keramischen Wabenkörper (vgl. Gleichung 5.2) entscheidend. Diese gibt an, wie hoch die Wärmeübertragungsfläche im Verhältnis zum vom Wabenkörper eingenommenen Volumen (V_{WK}) ist. Dabei wurde für die in die Berechnung eingehende Wärmeübertragungsfläche die gesamte Materialfläche der Kanäle berücksichtigt. Diese setzt sich aus der Oberfläche des Wabenkörpers ($A_{O,WK}$) und der Mantelfläche aller Kanäle ($A_{M,WK}$) unter Abzug der durchströmten Querschnittsfläche zusammen:

$$a_v = \frac{A_{Ma}}{V_{WK}} = \frac{A_{O,WK} + n A_{M,K} - 2 n A_{G,K}}{V_{WK}}. \quad (5.2)$$

Für die Berechnung des zu erwartenden Druckverlustes ist der Lückengrad (ε) relevant. Dieser ergibt sich nach Gleichung 5.3 aus dem Verhältnis des Leervolumens zum Gesamtvolumen des Wabenkörpers:

$$\varepsilon = \frac{A_{G,K} l}{A_K l} = \frac{d_h^2}{a^2}. \quad (5.3)$$

Die relevanten geometrischen Kenngrößen der keramischen Wabenkörper, der hydraulische Durchmesser, die spezifische Oberfläche und der Lückengrad sind nach den Gleichungen 5.1 bis 5.3 berechnet worden und in Tabelle 5.3 zusammengefasst, ebenso wie die Angabe der Kanäle pro Querschnitt (n). Für die Berechnung der zugrunde gelegten geometrischen Größen der Kanalgeometrie wurden die Kantenbreite eines Kanals (a) und die einer Kanalwand (b) sowie die Wandstärke (d_W) berücksichtigt, dies ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

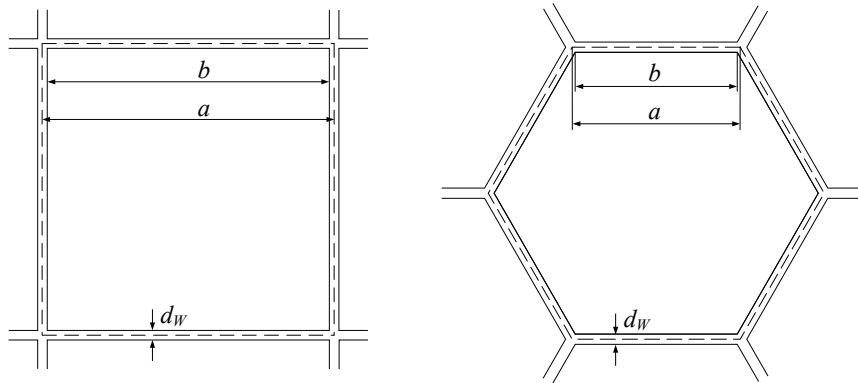


Abbildung 5.2: Geometrische Größen zur Bestimmung der Kanalgeometrie bei quadratischen (links) und hexagonalen (rechts) Waben

Da wie oben beschrieben die eingesetzten Wabenkörper keine klassischen Katalysatoren sind, wurde auf die Bestimmung der spezifischen inneren Katalysatoroberfläche des porösen Gefüges durch Gasadsorption nach der BET-Methode verzichtet.

Tabelle 5.3: Vergleich der geometrischen Kenngrößen von keramischen Wabenkörpern mit quadratischen und hexagonalen Waben

Kenngröße	quadratische Waben					hexagonale Waben		
	25-Zeller	32-Zeller	40-Zeller	43-Zeller	50-Zeller	25-Zeller	32-Zeller	43-Zeller
n [-]	625	1.024	1.600	1.849	2.500	738	1.168	2.172
a [m] [39, 43]	0,0058	0,0046	0,0036	0,0034	0,0030	0,0037	0,0030	0,0022
b [m] [43]	0,0049	0,0038	0,0029	0,0029	0,0024	0,0028	0,0022	0,0017
d_h [m]	0,0049	0,0038	0,0029	0,0029	0,0024	0,0049	0,0038	0,0029
d_w [m] [39, 43]	0,0009	0,0008	0,0007	0,0005	0,0006	0,0009	0,0008	0,0006
a_v [m ² /m ³]	573	721	854	982	1.096	585	711	996
ε [-]	0,67	0,66	0,60	0,69	0,64	0,68	0,65	0,70

Die berechneten Kenndaten für den Lückengrad und für die spezifische Oberfläche weichen geringfügig von den Herstellerangaben ab. Diese Abweichungen lassen sich damit begründen, dass die vom Hersteller gemachten technischen Angaben zu den Standardabmessungen und -gewichten, ebenso wie die Angaben zur chemischen Zusammensetzung, rohstoffspezifisch und produktionsbedingt schwanken. Die detaillierte Berechnung und der Ergebnisabgleich mit den Herstellerangaben ist der Abbildung A.3 im Anhang zu entnehmen. Für die spezifische Oberfläche schwanken die Abweichungen zwischen ± 3 % und für den Lückengrad zwischen -5 % und 3 %. Neben den produktionsbedingten Schwankungen, die sich nach Herstellerangaben auf bis zu ± 10 % belaufen können [44], kann die Abweichung auch auf die unzureichende Berücksichtigung der äußeren Wandstärken der Wabenkörper zurückgeführt werden. Denn die Wandstärke der äußeren Kanäle ist aus Stabilitätsgründen zum Teil stärker ausgeprägt als dies in den Herstellerangaben benannt wird. Weiter kommen speziell für die Wabenkörper mit hexagonalen Kanälen die nicht genau bestimmbar Zellzahlen hinzu. Dadurch, dass diese Wabenkörper im Randbereich ganze und halbe Kanäle aufweisen, ist die Auszählung der Waben ungenau. Insgesamt werden die berechneten Kenndaten jedoch als hinreichend genau bewertet und für die weiteren Berechnungen verwendet.

Neben der generellen Berechnung der geometrischen Kenndaten sollen in Tabelle 5.3 die durch die quadratischen und hexagonalen Kanalstrukturen hervorgerufen Unterschiede herausgestellt werden. Nach dem aktuellen Stand der Technik sind vorwiegend keramische Wabenkörper mit quadratischen Kanalstrukturen in RNV-Anlagen verbaut.

Tabelle 5.4: Darstellung der Steigerung der Zellzahlen pro Wabenkörperfläche und der Kontaktpunkte für den Wärmeaustausch bei hexagonalen Kanalstrukturen im Vergleich zu quadratischen Kanalstrukturen

Kenngröße	Wabenform	25-Zeller	32-Zeller	43-Zeller
Zellzahl n [-]	quadratisch	625	1.024	1.849
	hexagonal	738	1.168	2.172
	Vergleich	+18%	+14%	+17%
Kontaktpunkte n [-]	quadratisch	2.500	4.096	7.396
	hexagonal	4.425	7.008	13.029
	Vergleich	+77%	+71%	+76%

Die neu auf dem Markt verfügbaren Wabenkörper mit hexagonalen Kanälen sind, zumindest bei RNV-Anlagen im Bereich der Abfallbehandlungsanlagen, weniger häufig im Einsatz. Durch die dichtere Anordnung bei den hexagonalen Kanalstrukturen weisen diese bei gleichem hydraulischen Durchmesser zwischen 14 % und 18 % mehr Kanäle pro Wabenkörperfläche auf (vgl. Tabelle 5.4). Nach Herstellerangaben erhöht sich dadurch im gleichen Maß die aktive Durchflussfläche, was wiederum bei gleichen Durchflussraten zu einem entsprechend niedrigerem Druckverlust führt. Ebenso soll durch die mit 71 % bis 77 % signifikant höhere Anzahl an Kontaktpunkten, der Wärmeaustausch deutlich begünstigt werden, wodurch höhere thermische Wirkungsgrade erzielt werden können [43]. Die signifikant höhere Anzahl an Kontaktpunkten bei den hexagonalen Wabenstrukturen liegt in der höheren Anzahl der Mantelflächen begründet.

KAPITEL 6

Experimentelle Untersuchungen

Um fundierte Aussagen über die katalytische Aktivität der verschiedenen Wabenkörper treffen zu können, wurde eine RNV-Anlage modellhaft nachgebildet und daran umfangreiche Messungen vorgenommen, worauf in diesem Kapitel eingegangen werden soll. Im ersten Abschnitt wird nach der Beschreibung der Modell-Anlage im Labormaßstab die Versuchsdurchführung und -auswertung skizziert. Der zweite Abschnitt beginnt mit der Beschreibung der RNV-Anlage im technischen Maßstab und geht dann auf die Versuchsdurchführung und -auswertung ein. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden die wesentlichen Unterschiede und Vereinfachungen der beiden Anlagen herausgestellt.

6.1 Modell-Anlage im Labormaßstab

6.1.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage (vgl. Abbildung 6.1) besteht aus einem auswechselbaren keramischen Wabenkörper (150 x 150 x 300 mm), der in einem zweizonigen, elektrisch beheizten Klappofen (HTM Reetz GmbH LK 1150-250-600-2) eingesetzt wurde. Der Wabenkörper wird an den Stirnseiten durch zwei Kammerkammern abgedichtet, welche aus einem Keramikring (Mullitkeramik) und zwei Keramikscheiben (Cordieritkeramik) bestehen. Nach Herstellerangaben werden der Zusammenhalt und die Dichtigkeit der Kammerkammern durch das Schleifen der Berührungsflächen und durch die Verwendung eines Hochtemperaturkits gewährleistet. In die jeweils äußere Keramikscheibe sind mittig ein Gaszuführungs- bzw. Gasabführungsrohr und ein Führungsrohr für Thermoelemente eingelassen. Die jeweils innere Keramikscheibe ist mit einer Aussparung von 140 x 140 mm versehen, sodass das eingeleitete Rohgas gezwungen wird durch den Wabenkörper zu strömen. Zur Homogenisierung des Rohgasstromes ist in der oberen Kammerkammer am Ende des Gaszuführungsrohres ein keramisches Töpfchen zur Strömungsverteilung angebracht. Die Wände des keramischen Wabenkörpers dichten somit

den gasdurchströmten vom gasundurchströmten Raum ab. Die Keramikbauteile sind von einer KVS¹-Isolierung umgeben. Die Heizwendeln sind für jede Heizzone separat gewickelt und in die Isolierung eingelegt. Durch eine externe Steuereinheit mit PID-Reglern wird die Temperatur der beiden Heizzonen reguliert und mit Thermoelementen überwacht. Über die Steuereinheit kann die Temperatur der Heizwendeln auf bis zu 1.000 °C geregelt werden (bei Dauerbetrieb 950 °C). Von der oberen Heizzone werden die Soll- und Ist-Temperaturen sowie die relative Heizleistung aufgezeichnet. Von der unteren Heizzone werden nur die Ist- und Soll-Temperaturen an der Steuereinheit des PID-Reglers angezeigt [27].

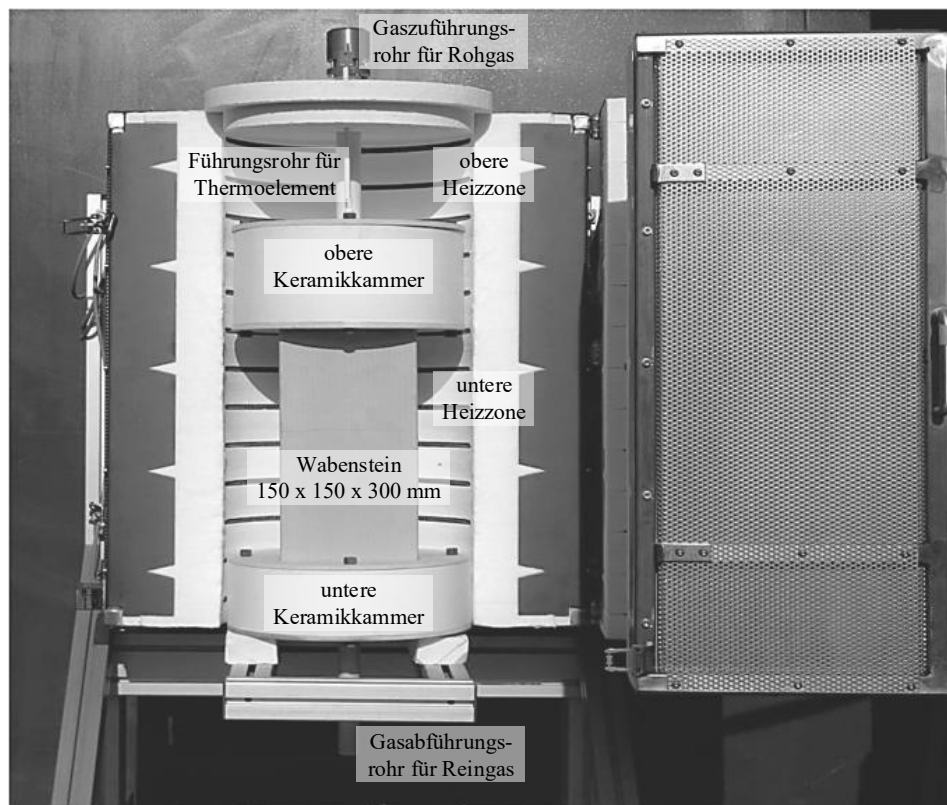


Abbildung 6.1: Aufbau des Hochtemperaturklappofens [27]

6.1.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Für die Screeningversuche zur Bewertung des Aktivitätsverhaltens wurde das Oxidationsverhalten des zugeführten Modellgases (Propan) an einem einzelnen keramischen Wabenkörper untersucht. Das Ziel des Wabenkörperscreenings ist es, aus der Vielzahl der auf dem Markt

¹ Produktbezeichnung der Rath AG: Altara® KVS 124

verfügbaren Wabenkörper, den für die individuelle Anwendung geeignetsten Wabenkörper auszuwählen, um dann dessen Wirkungsweise genauer zu untersuchen. Der dafür gewählte Versuchsaufbau (Abbildung 6.2) besteht im Wesentlichen aus einem Lüfter, aus dem Hochtemperaturofen (Abbildung 6.1) und den beiden Analysegeräten: FID und FTIR.

Für die Oxidation wird über einen Lüfter Umgebungsluft angesaugt und druckseitig mit technischem Propan aus einer Druckgasflasche beladen. Über einen Frequenzumrichter wird die Drehzahl des Lüfters und damit der zugeführte Luftvolumenstrom geregelt. Der Propanvolumenstrom wird über ein Nadelventil am Einlass des Schwebekörperdurchflussmessers dosiert ($y_{C_3H_8} = 4.000 \pm 500 \text{ ppm}$). Das Propan-Luft-Gemisch wird über das Gaszuführungsrohr in den Hochtemperaturofen eingeleitet, durchströmt die Kanäle des keramischen Wabenkörpers und wird über das Gasabführungsrohr wieder hinausgeleitet. Der Roh- und Reingasstrom des Hochtemperaturofens wird kontinuierlich qualitativ analysiert und registriert. Die Propanbeladung am Eingang der Versuchsanlage wird über ein FID (QIR 012) analysiert; die Abbauprodukte am Ausgang der Versuchsanlage über ein FTIR (QIR 013). Für eine möglichst isotherme Temperaturführung wurden beide Heizzonen des Hochtemperaturofens von 400°C auf 850°C (Heizrate: $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$) aufgeheizt. Zeitgleich wurde über den gesamten Zeitraum des Aufheizvorganges, durch die axiale Verschiebung eines Thermoelementes (TI 011 in Abbildung 6.2) über die gesamte Höhe der Keramikeinbauten im Hochtemperaturofen, ein axiales Temperaturprofil der Fluidtemperatur (T_F) aufgenommen. Die aufgenommenen

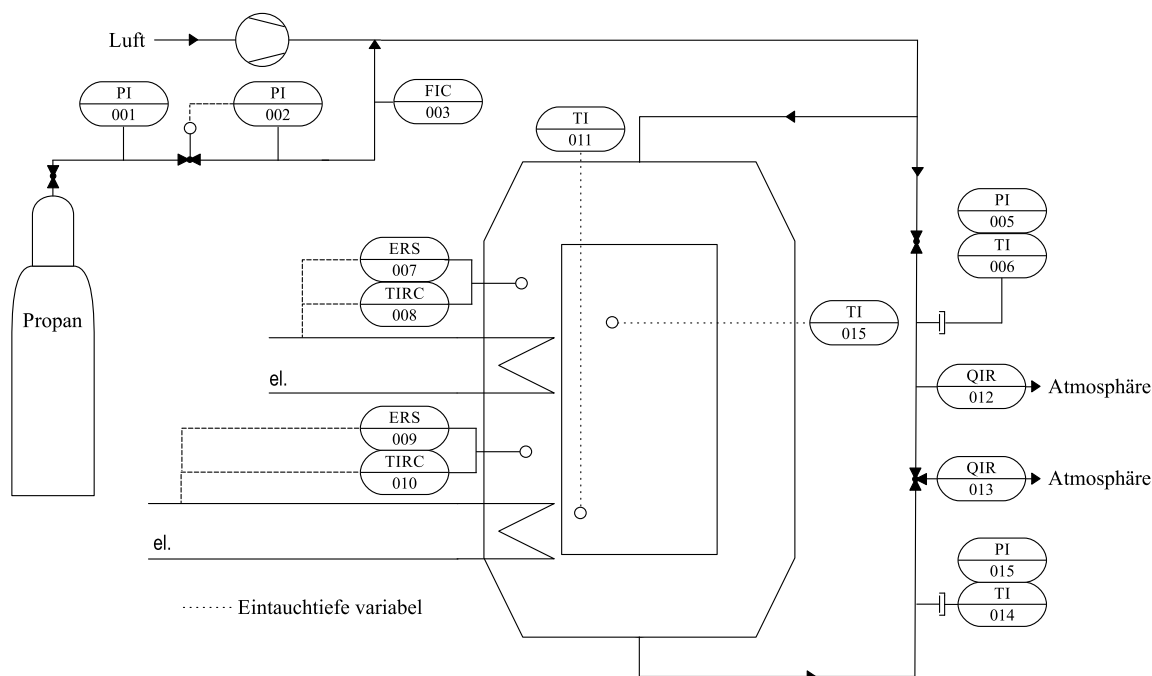


Abbildung 6.2: Verfahrensfließbild des Versuchsaufbaus der Modell-Anlage

Messpunkte sind in Abbildung 6.3 als ET_{WK} gekennzeichnet, aus denen nach der Identifikation des quasiisothermen Bereiches die Reaktionstemperatur (T_R) abgeleitet wurde. Die oben beschriebene Datenaufnahme wurde unter Verschiebung eines Thermoelementes in radialer Richtung (TI 015 in Abbildung 6.2) wiederholt. Die zusätzliche Aufnahme und Auswertung des radialen Temperaturprofils hat folgenden Hintergrund: zum einen soll überprüft werden, ob der Wabenkörper, dessen Reaktionstemperatur aus der Datengrundlage des axialen Temperaturprofils ermittelt wurde, auch bei Zugrundelegung des radialen Temperaturprofils der Beste ist und zum anderen werden beide Temperaturprofile zur Festlegung des quasiisothermen Bereiches herangezogen, der dann die relevante Reaktionsfläche für die Übertragungsfläche angibt.

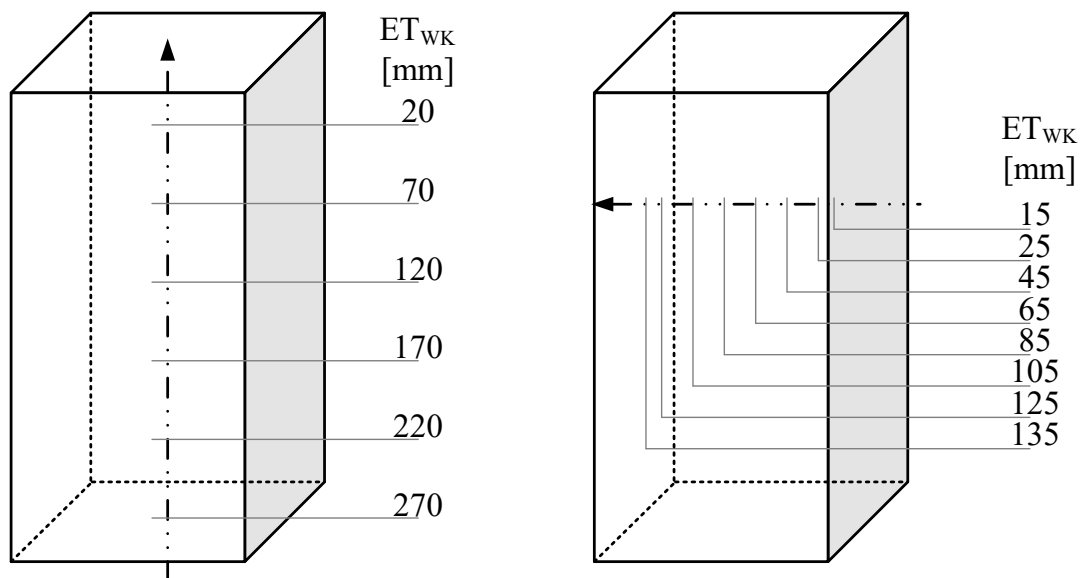


Abbildung 6.3: Messstellen des axialen (links) und radialen (rechts) Temperaturprofils mit Kennzeichnung der Eintauchtiefe im Wabenkörper (ET_{WK})

Da für die Aufnahme des axialen und radialen Temperaturprofils jeweils nur eine Messöffnung vorgesehen war, wurde die Fluidtemperatur minütig über die gesamte Versuchsdauer aufgenommen und der zeitliche Temperaturverlauf im Zuge des Aufheizvorganges mathematisch nachgebildet. Dafür wurde über eine multiple lineare Regression nach Gleichung 6.1 eine Ausgleichsgrade berechnet:

$$T_F = b_0 + b_1 t + b_2 t^2. \quad (6.1)$$

Die Reaktionstemperatur ergibt sich nach Gleichung 6.2 als logarithmischer Mittelwert aus den lokalen Temperaturunterschieden der Fluidtemperatur unter Berücksichtigung der Messpositionen des quasiisothermen Bereiches im keramischen Wabenkörper:

$$\bar{T}_R = \frac{(T_{F,\max} - T_{F,\min})}{\ln \frac{T_{F,\max}}{T_{F,\min}}}. \quad (6.2)$$

Der quasiisotherme Bereich leitet sich aus der Auftragung der experimentell aufgenommenen Fluidtemperaturen über die Eintauchtiefe im Wabenkörper ab. Der resultierende Kurvenverlauf sollte im Idealfall in diesem Bereich eine Steigung von Null aufweisen. Der so festgelegte quasiisotherme Bereich im Wabenkörper definiert nicht nur die Grenzen für die Ermittlung der Reaktionstemperatur, sondern auch den Reaktionsraum für alle weiteren reaktionstechnischen Berechnungen.

Neben dem axialen Temperaturprofil wurden die folgenden Bezugsvariablen dokumentiert: Temperatur des Roh- und Reingases, Druck des Roh- und Reingases und der Volumenstrom.

Die Bewertung der Wabenkörperaktivität wurde aus der Auftragung des Umsatzgrades über die Reaktionstemperatur abgeleitet. Dabei ist der Wabenkörper, der den höchsten Umsatz bei der niedrigsten Reaktionstemperatur erbringt, der Aktivste.

Für die Darstellung des aufgenommenen Aufheizprofils und der weitergehenden Auswertungen wurden die Messwerte der Propanbeladung ($y_{C_3H_8}$) geglättet und Ausreißer somit minimiert. Die Glättung der Messreihen erfolgt durch die Berücksichtigung des Medians anstelle des Mittelwertes mit einer Spannweite (n) von elf Messwerten (vgl. Gleichung 6.3).

$$\tilde{y}_{C_3H_8,n} = y_{C_3H_8 \frac{n+1}{2}} \quad (6.3)$$

Aus der geglätteten Propanbeladung am Reaktoreintritt ($\tilde{y}_{C_3H_8,e}$) und -austritt ($\tilde{y}_{C_3H_8,a}$) wird der temperaturabhängig gemittelte Propanumsatz berechnet (vgl. Gleichung 6.4):

$$\bar{X} = \frac{\tilde{y}_{C_3H_8,e} - \tilde{y}_{C_3H_8,a}}{\tilde{y}_{C_3H_8,e}}. \quad (6.4)$$

Die formalkinetische Bewertung der Messreihen erfolgt über die erste DAMKÖHLER-Zahl (vgl. Gleichung 6.5). Dafür wurden folgende Vereinfachungen angenommen:

- die Reaktion findet unter stationären und isobaren Bedingungen im quasiisothermen Bereich des Wabenkörpers statt,
- ein Temperaturgradient in radialer Richtung wird vernachlässigt und
- die Verweilzeit ist von der Temperatur unabhängig. [16, 27]

Da die Umsetzung von Propan mit ungefähr 8-fachen Luftüberschuss (vgl. Berechnungsdetails im Unterabschnitt B.1) erfolgt, wird die Konzentrationsänderung des Luftsauerstoffes vernachlässigt, weshalb für die Auswertungen ein formalkinetischer Ansatz 1. Ordnung gerechtfertigt ist.

$$Da_I = k_I \tau = -\ln(1 - \bar{X}) \quad (6.5)$$

Unter der Voraussetzung einer konstanten Verweilzeit kann die Aktivierungsenergie nach grafischer Auftragung von $\ln(Da_I)$ gegen $1/T_R$ (ARRHENIUS-Methode) aus der Steigung der Geraden bestimmt werden. Der Stoßfaktor (k_∞) ergibt sich aus dem Achsenabschnitt. Die Berechnungsgrundlage der kinetischen Auswertung wird wie folgt gebildet Gleichung 6.6.

$$\ln Da_I = \ln(k_I \tau) = \ln k_\infty - \frac{E}{RT_R} + \ln \tau. \quad (6.6)$$

6.2 RNV-Anlage im technischen Maßstab

6.2.1 Beschreibung der Hauptanlage

Bei der untersuchten RNV-Anlage (Abbildungen 6.4 und 6.5) handelt es sich um eine 3 – Turm – Anlage, die in der Kompaktbauweise mit Frischluftspülung und Unterdruckbetrieb für die Behandlung eines Abluftvolumenstroms von $14.000 \text{ m}^3_{\text{N, tr}}/\text{h}$ ausgelegt ist. Die drei Regeneratoren sind durch Mauern voneinander getrennt und über den darüber liegenden Brennraum verbunden. Die Regelung der Strömungswege innerhalb eines Prozesszyklus erfolgt durch Umschaltung der Schwenklappen. Diese befinden sich in den Klappenkästen unter den Regeneratoren. Das Edelstahlgehäuse der Anlage ist horizontal in drei aneinander geflanschte Segmente unterteilt: den Klappenkästen, den Regeneratorraum und den Brennraum. Dabei wurde der Regeneratorraum aus hochkorrosionsbeständigem Edelstahl (Werkstoff: 1.4529) und die weiteren Segmente aus korrosionsbeständigem Edelstahl (Werkstoff: 1.4571) gefertigt. Da das Regeneratorsegment den größten Temperaturschwankungen ausgesetzt ist und damit die Gefahr von Korrosion durch Kondensation von wasserlöslichen Bestandteilen aus dem Rauchgas aufgrund von Taupunktunterschreitungen in diesem Bereich am höchsten ist, wurde neben dem qualitativ höherwertigem Edelstahl auch die Außenisolierung angepasst. Die Stärke der Mineralwolle nimmt in diesem Bereich mit abnehmender Temperatur von 19 auf 200 mm zu. Neben der Außenisolierung ist die Anlage innen mit einer Wärmedämmung aus keramischen Fasermodule versehen. Im Regeneratorraum sind diese 200 mm und im Bereich des Brennraums 240 mm stark ausgeführt.

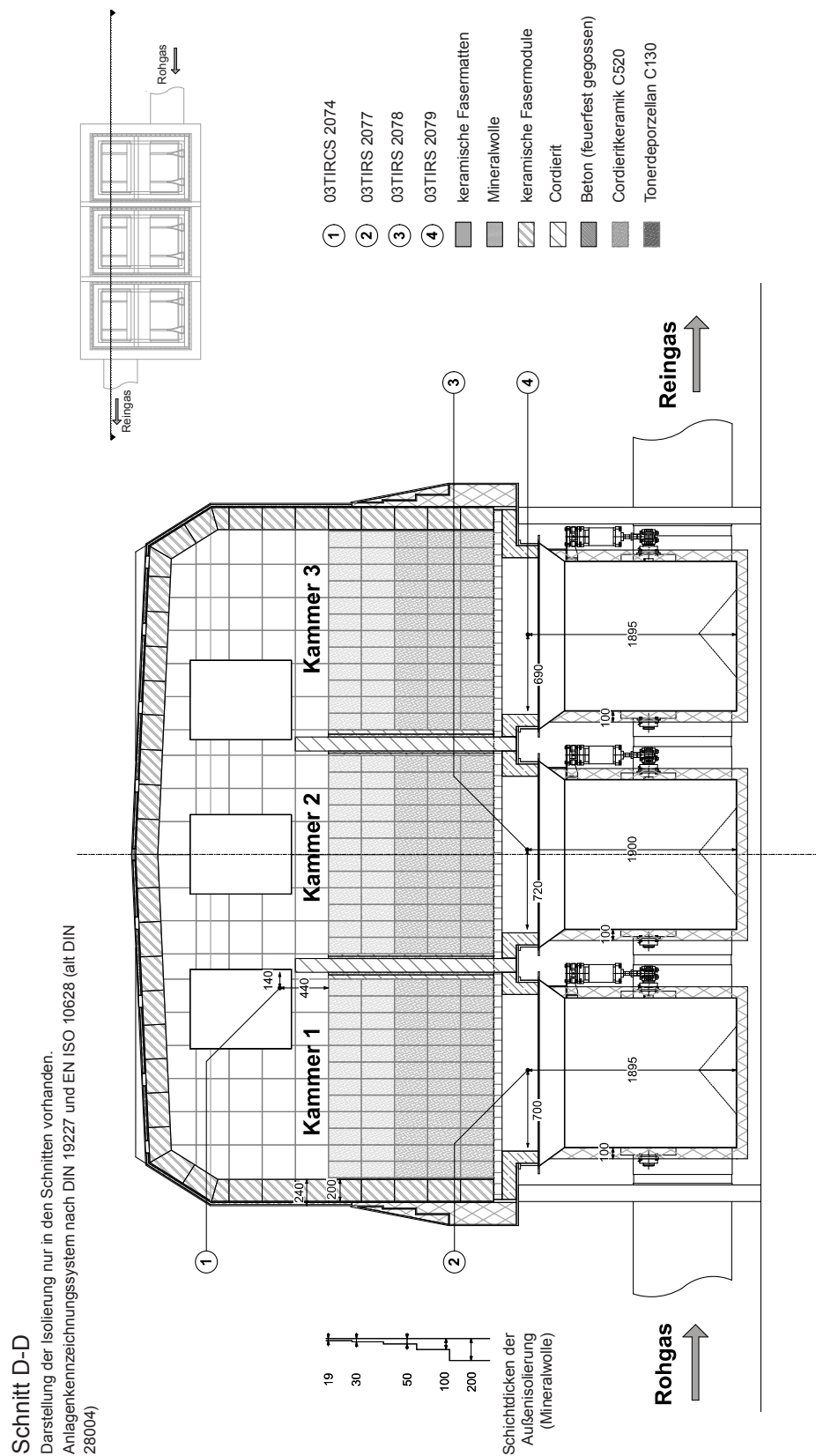


Abbildung 6.4: Schnittzeichnung D-D der RNV-Anlage

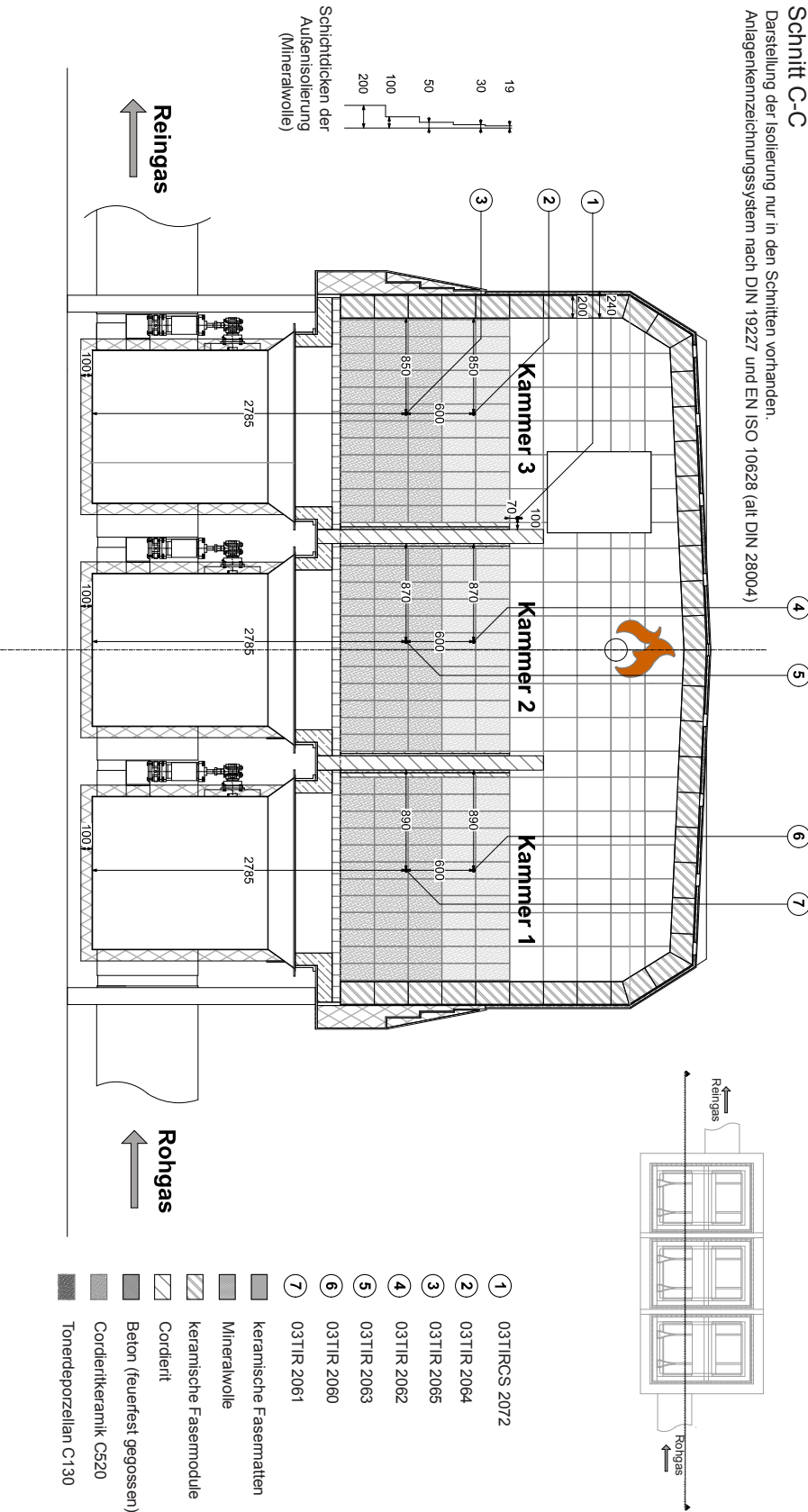


Abbildung 6.5: Schnittzeichnung C-C der RNV-Anlage

Die aus Cordieritsteinen gemauerten Trennwände, die die drei Regeneratoren voneinander separieren, sind auf Stahlträgern im unteren Bereich des Regeneratorraums errichtet. Diese dienen als Ankerpunkte für die Fundamente, die wiederum die Auflagefläche für die Gitterroste, auf denen dann die keramische Speichermasse eingestapelt wird, bilden. Pro Regenerator sind auf einer Fläche von $1.800 \times 2.700 \text{ mm}^2$ fünf Lagen keramische Speichermasse in einer Gesamthöhe von 1.500 mm verbaut. Da die Überwachung der Regeneratortemperaturen innerhalb der Speichermasse nicht standardmäßig vorgesehen ist, sind für die Aufnahme des axialen Temperaturprofils zusätzliche Temperaturfühler in die Speichermasse eingebracht und an den entsprechenden Positionen im Speichermassebett die herkömmlichen Wabenkörper durch Bogenwabenkörper ersetzt worden (vgl. Abbildung 6.6). Die Temperaturfühler sind jeweils in einer Höhe von 600 mm und 1.200 mm mittig im Speichermassebett positioniert worden und ragen ungefähr 1.200 mm weit ins Bett hinein. Für die Temperaturmessung werden Thermoelemente Typ K in einem Inconel® Schutzrohr (Werkstoff: 2.4816) mit einem Außendurchmesser von 12,7 mm und einer Außenrohlänge von 1.500 mm verwendet.

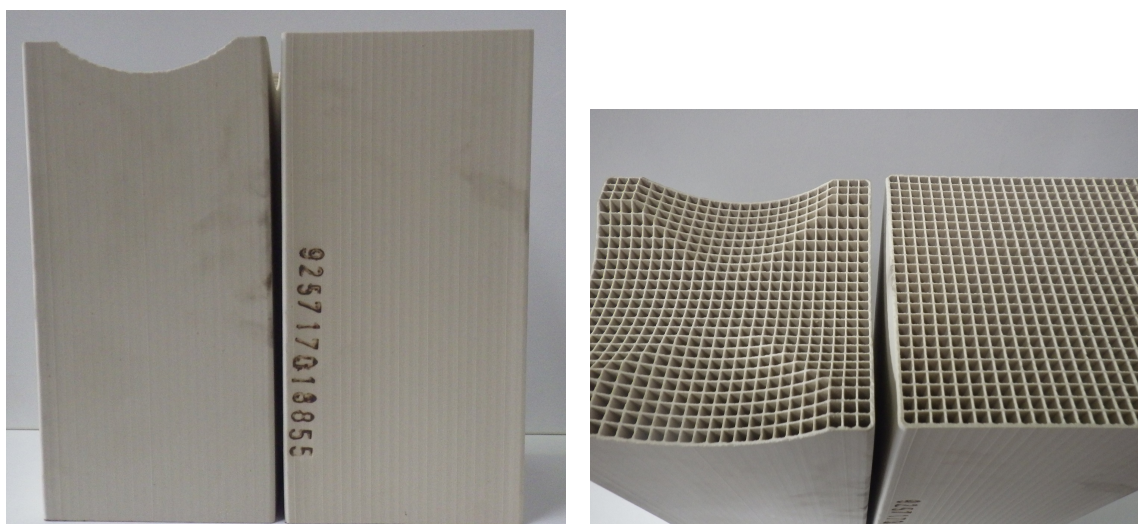


Abbildung 6.6: Vergleich der An- und Draufsicht eines herkömmlichen Wabenkörpers mit einem Bogenwabenkörper

Beheizt wird die RNV-Anlage über einen Erdgasbrenner (Krom Schröder ZIC 165), der an der hinteren Seitenwand über dem mittleren Regenerator verbaut ist. Die Regelung des Brenners erfolgt in Abhängigkeit von der Brennkammertemperatur. Die Zuführung der Erdgasmenge wird dabei über eine Regelklappe im mechanischen Verbund mit der Verbrennungsluftmenge realisiert. Für die Ermittlung der Brennkammertemperatur sind zwei Thermoelemente Typ K in einem Edelstahlschutzrohr (Werkstoff: 1.451) mit einem Außendurchmesser von 9 mm und einer Außenrohlänge von 600 mm im Brennerraum positioniert, sodass die Temperaturen in einer Tiefe von ungefähr 260 mm aufgenommen werden. Für die Ermittlung des Gasvolumenstroms wurde ein Durchflussmengenähler mit einem elektrischen

Zählwerkskopf (Krom Schröder DE 40R40-40B) nachgerüstet. Weiter ist in der RNV-Anlage vorgesehen, die Temperatur unterhalb der drei Regeneratoren zu messen. Für die Ermittlung der sogenannten Unterbetttemperaturen sind ebenfalls Thermoelemente Typ K in einem Edelstahlschutzrohr (Werkstoff: 1.451) mit einem Außendurchmesser von 9 mm und einer Außenrohlänge von 600 mm im unteren Ende des Regeneratorraums positioniert, sodass die Temperaturen in einer Tiefe von ungefähr 400 mm aufgenommen werden. Die Klappenkästen, in denen sich die Schwenklappen zur Umschaltung der Strömungsrichtung befinden, sind unterhalb des Regeneratorraumes angeflanscht. Darin befinden sich die sechs entgegen der Strömungsrichtung gelagerte Schwenklappen, die über pneumatische Stellantriebe angesteuert werden. Um zu verhindern, dass Abluft ins Reingas übertritt, sind die Schwenklappen mit Doppelwulstdichtungen (Hendricks SR860) versehen. Diese haben einen Edelstahlmantel aus Drahtgewebe und bestehen im Kern aus hitzebeständigen Dichtungsmaterial. Da in der hier untersuchten RNV-Anlage die Speerluftversorgung zurückgebaut wurde, können die Doppelwulstdichtungen nicht als fluiddynamische Dichtungen aufgefasst werden. Aufgrund der zyklischen Strömungsumkehr der Abluft- und Reingasströme in der RNV-Anlage ist der Strömungsweg durch die Anlage und damit die Verweildauer des Gases je nach Klappenstellung abweichend. Durch das Öffnen bzw. Schließen der Schwenklappen wird ein Regenerator für 60 s mit Abluft beaufschlagt (Ablufttakt) und das Reingas tritt über die beiden anderen Regeneratoren aus der Anlage heraus. Dem Ablufttakt schließt sich der sogenannte Spültakt an. Dabei wird der Regenerator, der gerade mit Abluft beaufschlagt wurde, nicht direkt mit Reingas beaufschlagt, sondern für 10 s mit Umgebungsluft gespült, um das Freisetzen von unbehandelter Abluft zu verhindern. Die sich damit ergebenden Zyklen sind so getaktet, dass immer durch einen Regenerator Abluft und mindestens einem Regenerator Reingas strömt. Die daraus resultierenden sechs Schaltzustände unter der Benennung des jeweils beaufschlagten Regenerators mit dem jeweiligen Gasstrom wurde in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Zuordnung der Regeneratorbeaufschlagung mit dem jeweiligen Gasstrom in Abhängigkeit vom Schaltzustand der Schwenklappen

Schaltzustand	Regenerator 1	Regenerator 2	Regenerator 3
1,0	Abluft	Reingas	Spülluft
1,5	Abluft	Reingas	Reingas
2,0	Spülluft	Abluft	Reingas
2,5	Reingas	Abluft	Reingas
3,0	Reingas	Spülluft	Abluft
3,5	Reingas	Reingas	Abluft

Für die Darstellung des Strömungsweges wurde anhand des geometrischen Aufbaus der Anlage ein normierter Strömungsweg (x_n) eingeführt und in Abbildung 6.7 schematisch dargestellt. Dafür wurden die Annahmen zugrunde gelegt, dass die Abluft nachdem sie durch den Regenerator von unten einströmt an dessen Ende wieder austritt und sich auf einer Kreisbahn durch den Brennraum in den nächst gelegenen Regenerator bewegt. Dies gilt für Schaltzustände in denen das Gas in einen Regenerator ein- und im benachbarten Regenerator wieder austritt. Liegt ein Schaltzustand vor, indem das Gas nicht im nächstgelegenen, sondern erst in dem übernächsten Regenerator wieder austritt, wird der im Brennraum zurückgelegte Weg entsprechend addiert. Dabei wird angenommen, dass das Gas horizontal durch den Brennraum strömt.

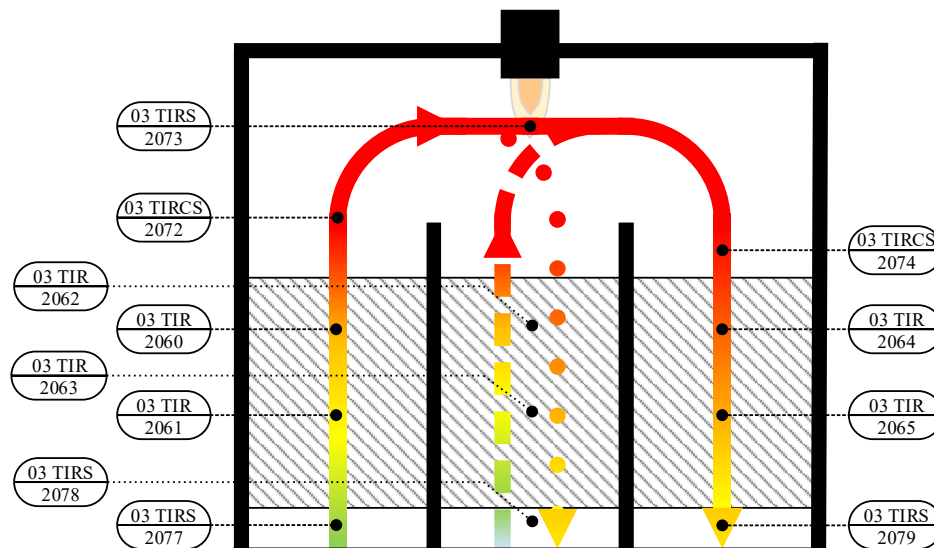


Abbildung 6.7: Normierter Strömungsweg

Somit ergeben sich für die in Tabelle 6.1 dargestellten Schaltzustände drei verschieden lange Strömungswegen, bei denen die in Abbildung 6.7 gekennzeichneten Messstellen für die Auswertung der Temperaturprofile im Regeneratorraum berücksichtigt werden. Um eine Auswertung der Temperaturprofile unabhängig vom jeweils zurückgelegten Strömungsweg vornehmen zu können, wurde dieser normiert. Dazu wurde die jeweilige Messposition bzw. -höhe des Temperaturfühlers ins Verhältnis zur Gesamtlänge des Strömungsweges gesetzt. Beispielsweise wird beim Schaltzustand 1 die Position x_1 über den Temperaturfühler 03 TIR 2061 für die Auswertung berücksichtigt. Der ausgewertete Temperaturmesswert wird für den genannten Schaltzustand nach 0,60 m aufgenommen, was 9,8% der Gesamtstrecke (6,14m) entspricht.

Die aus dieser Normierung resultierenden Messpositionsbezeichnungen sind in der Tabelle 6.2 zusammengefasst. Dabei werden bei der Auswertung der Messpositionen ohne hochgestellten Index Temperaturen im Ablufttakt berücksichtigt, die Kennzeichnung des hochgestellten Apostroph bedeutet, dass Temperaturen im Reingastakt berücksichtigt werden. Da die Temperaturen im Brennraum nur durch zwei Thermoelemente erfasst werden, werden diese als global angenommen und für die Positionen x_3 , x'_3 und x_4 , x'_4 berücksichtigt. Die mit der Position x_5 berücksichtigte Temperatur ist die im PLS berechnete Brennkammertemperatur und bildet das jeweilige Maximum der Strömungswegkurven. Eine detaillierte Zuordnung der berücksichtigten Temperaturmessstellen zu den Messpositionen auf dem normierten Strömungsweg ist im Anhang in der Tabelle A.3 zu finden.

Tabelle 6.2: Messpunkte des normierten Strömungsweges

Schaltzustand	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Abluftanteil	3,07	3,07	3,07	3,07	3,07	3,07
Reingasanteil	3,07	4,07	3,07	3,07	5,07	4,07
Summe [m]	6,14	7,14	6,14	6,14	8,14	7,14
Position	L1	L2	L1	L1	L3	L2
x_0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
x_1	0,098	0,084	0,098	0,098	0,074	0,084
x_2	0,098	0,084	0,098	0,098	0,074	0,084
x_3	0,060	0,052	0,060	0,060	0,045	0,052
x_4	0,063	0,054	0,063	0,063	0,047	0,054
x_5	0,182	0,156	0,182	0,182	0,137	0,156
x'_4	0,182	0,296	0,182	0,182	0,383	0,296
x'_3	0,063	0,054	0,063	0,063	0,047	0,054
x'_2	0,060	0,052	0,060	0,060	0,045	0,052
x'_1	0,098	0,084	0,098	0,098	0,074	0,084
x'_0	0,098	0,084	0,098	0,098	0,074	0,084
Summe [-]	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

6.2.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Das Ziel des Wabenkörperscreenings in der Modell-Anlage ist es, aus der Vielzahl der auf den Markt verfügbaren Wabenkörpern, den für die individuelle Anwendung geeignetsten Wabenkörpern auszuwählen, um dann dessen Wirkungsweise genauer im technischen Maßstab zu untersuchen. Dafür wurden an der RNV-Anlage in drei Versuchsblöcken umfangreiche Messungen durchgeführt. Die Messdatenaufnahme des ersten Messblocks fand bei ursprüngli-

cher Wabenkörperbestückung (WKB) der Regeneratoren statt (vgl. Tabelle 6.3). Dafür wurde kontinuierlich das Abbauverhalten von TOC in Abhängigkeit von den betrieblich vorgegebenen Anlagensollwerten der Brennkammertemperatur ($850\text{ °C} \pm 30\text{ °C}$) aufgenommen. Für die sekundliche Aufnahme der TOC-Beladung wurden jeweils ein FID im Ab- und Reingaskanal der Anlage installiert (vgl. Abbildung 6.8) und mit den relevanten Prozessgrößen (Temperatur, Differenzdruck, Betriebsweise des Brenners) zeitlich zusammengeführt und ausgewertet.

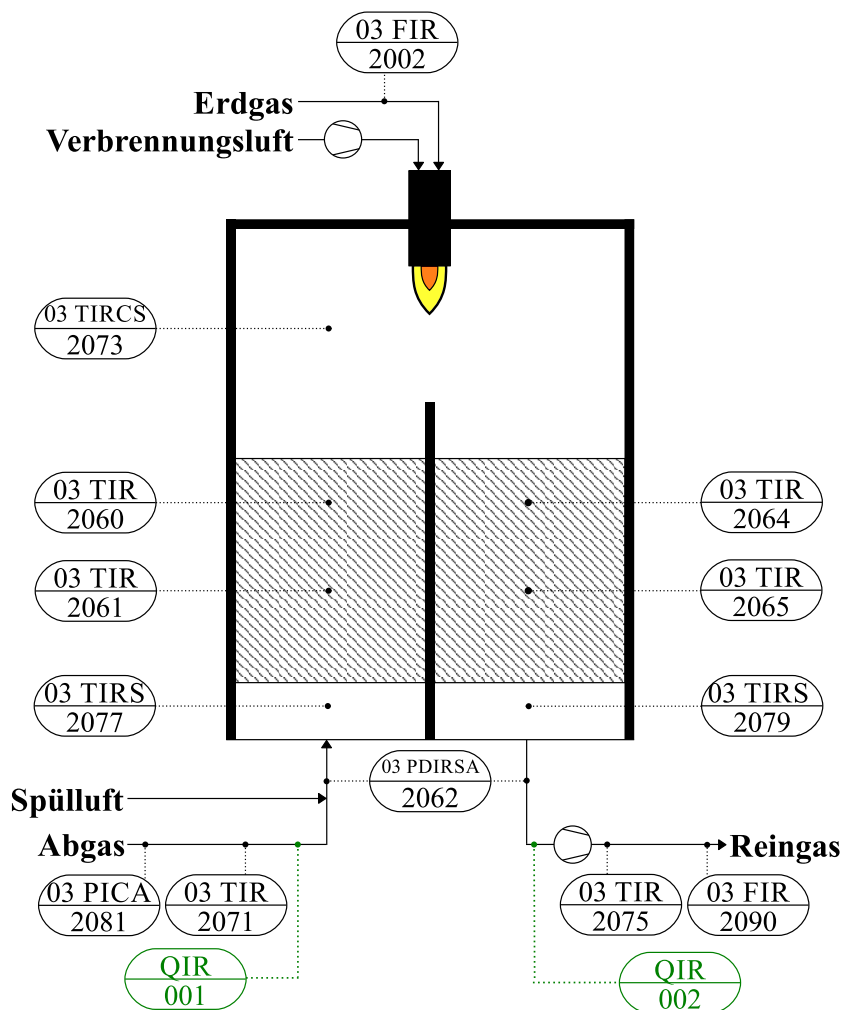


Abbildung 6.8: Versuchsaufbauten an der RNV-Anlage mit Darstellung des Messaufbaus für die Zustandsaufnahme

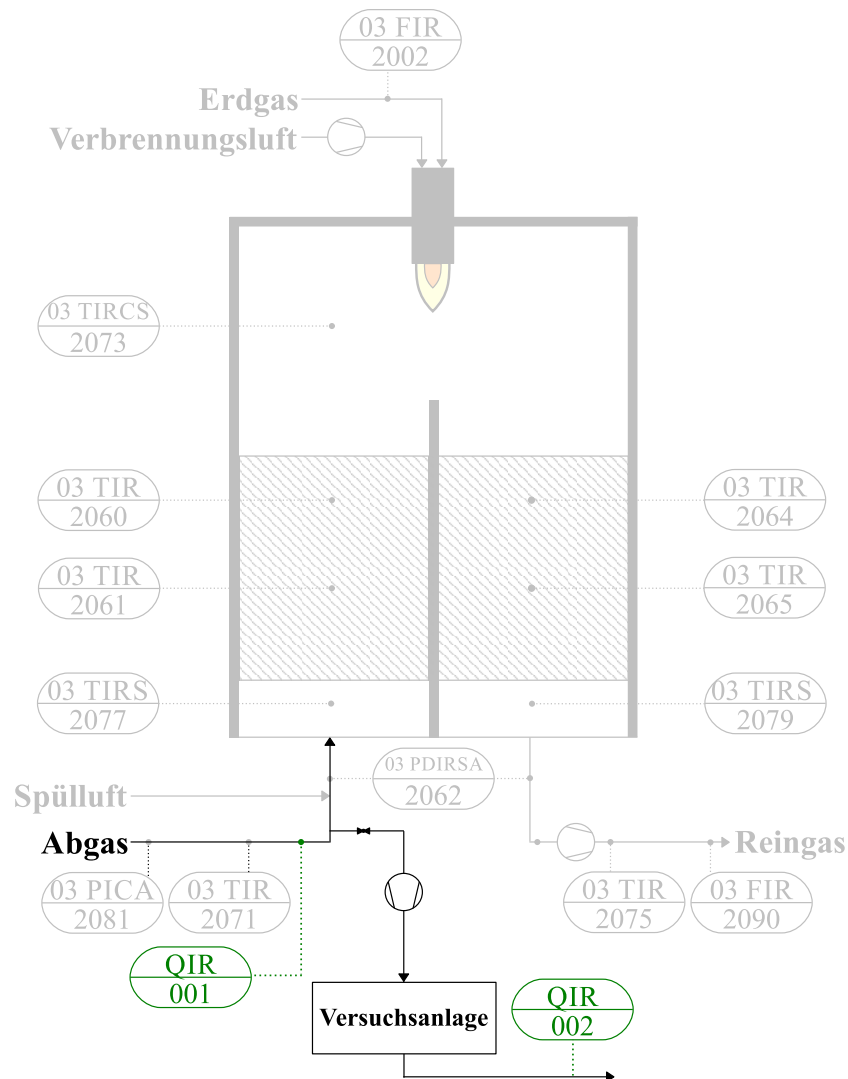


Abbildung 6.9: Versuchsaufbauten an der RNV-Anlage mit Darstellung des Messaufbaus für die Überprüfung der Wabenkörperauswahl

Anschließend wurden die Messungen wiederholt und dabei schrittweise der Sollwert der Brennkammertemperatur reduziert, um damit den minimalen Betriebspunkt durch die Identifikation des minimalen Sollwertes der Brennkammertemperatur zu finden. Die Bewertung erfolgt über die Auswertung der Umsatzgradkurven in Abhängigkeit von der Brennkammertemperatur und unter der Voraussetzung, dass die behördlich festgelegten Anforderungen zum TOC-Abbaugrad und TOC-Reingaswert eingehalten werden.

In einem zweiten Messblock wurde die Wirksamkeit des zuvor ermittelten besten Wabenkörpers durch die Beaufschlagung mit realer Abluft aus dem Trocknungsprozess der MPS-Anlage

überprüft. Dazu wurde wie oben beschrieben ein Aufheizprofil aufgenommen und die TOC-Beladung im Abluftstrom und die Beladung der Oxidationsprodukte des Vielstoffgemisches im Reingas detektiert (vgl. Abbildung 6.9). Die Bewertung erfolgt über den Vergleich der Umsatzgradkurven des Modellgases und der Abluft. Die Bestimmung der qualitativen Abluftzusammensetzung (vgl. Kapitel 3) war notwendig, weil diese im Unterschied zum Modellgas starken Schwankungen aufgrund der Heterogenität des Abfalls und der sich anschließenden Umsetzungsprozesse unterliegen. Die Überprüfung der Wabenkörperauswahl erfolgt in einem

Tabelle 6.3: Ursprüngliche und neue Bestückung der Regeneratoren mit keramischen Wabenkörpern in der untersuchten technischen RNV-Anlage

Lage	Zellenanzahl pro Wabenquerschnitt	Material	
		ursprünglicher Aufbau	neuer Aufbau
1	25 ²	C520	C520
2	40 ²	C130	C520
3	40 ²	C130	C130
4	50 ²	C130	C130
5	50 ²	C130	C130

dritten Messblock, wofür die Wabenkörperbestückung (WKB) der Regeneratoren, aufgrund der Messergebnisse des Wabenkörperscreenings geändert und die oben beschriebenen Messungen zum Abbauverhalten wiederholt werden. Die Wabenkörperbestückung der Regeneratoren, die im Rahmen der oben beschriebenen Untersuchungen an der RNV-Anlage variiert wurde, ist in Tabelle 6.3 benannt. Die Bewertung der Messreihen an der technischen RNV-Anlage erfolgen ebenfalls über die Auswertung der Umsatzgradkurven in Abhängigkeit von der Brennkammertemperatur.

Für die Bewertung der Messreihen musste sichergestellt werden, dass die Daten bei vergleichbaren Betriebszuständen aufgenommen werden. Da der Trockner das Schlüsselaggregat für die Schadstofffreisetzung im untersuchten Abluftstrang ist, wurde die Drehzahl der Speiseschnecke, aus der eine Aussage über den zugeführten Materialstrom in den Trockner abgeleitet werden kann, als Kenngröße für einen repräsentativen Betrieb definiert. Die Betriebserfahrung hat gezeigt, dass sich bei einer Drehzahl der Speiseschnecke von über 20 % der Trockner im Regelbetrieb befindet. Durch diese Eingrenzung werden störungsbedingte Ausfälle sowie An- und Abfahrprozesse nicht bei der Auswertung berücksichtigt. Weiter sei darauf hingewiesen, dass für die Auswertungen die TOC-Beladungen zum Teil klassiert wurde.

6.3 Wesentliche Unterschiede zwischen Versuchs- und Hauptanlage

Die oben beschriebene Modell-Anlage stellt eine starke Vereinfachung zu einer RNV-Anlage dar, wodurch die ablaufenden prozesstechnischen, thermischen und chemischen Vorgänge nur grob abgebildet werden können. Die Hauptaufgabe der Modell-Anlage ist die Realisierung der Screeningversuche mit dem Modellgas Propan. Wesentliche Unterschiede sind, dass die Modell-Anlage nicht regenerativ arbeitet, da nur ein Regenerator aus einem Wabenkörper und nicht drei Regeneratoren aus 3.240 Wabenkörpern durchströmt werden. Da die Durchströmung kontinuierlich und nicht zyklisch erfolgt, kann die in dem Regenerator gespeicherte Wärmeenergie nicht für die Vorwärmung der zu oxidierenden Abluft genutzt werden. Weiter finden keine Spülvorgänge statt. Die notwendige Oxidationstemperatur wird elektrisch erzeugt und nicht mittels eines Erdgasbrenners. Außerdem wird durch die fehlende Verbrennungsluft kein zusätzlicher Sauerstoff ins System eingebracht. Reaktionstechnisch wird die Modell-Anlage als polytropes Strömungsrohr und die RNV-Anlage als adiabater Festbettreaktor mit periodischer Strömungsumkehr betrachtet. Die polytrope Reaktionsführung liegt darin begründet, dass durch die Einleitung der kalten Abluft das Reaktionssystem gekühlt wird und auftretende Wärmeverluste über die Regelung des Hochtemperaturofens ausgeglichen werden. [27] Der Ansatz einer adiabaten Reaktionsführung in der RNV wird dadurch gerechtfertigt, dass wenig Wärme durch die Außenhülle der RNV abgegeben wird, im Vergleich zu der über das Ab- und Reingas sowie durch Konvektion und Transmission zugeführten Wärme. [52]

KAPITEL 7

Darstellung und Diskussion der Versuchsergebnisse

In diesem Kapitel werden die ermittelten Ergebnisse an der Modell- und RNV-Anlage vorgestellt und diskutiert. Begonnen wird im ersten Abschnitt mit der Beschreibung der an der Modell-Anlage im Labormaßstab erzielten Ergebnisse. Dazu werden verschiedene Kenngrößen abgeleitet (Reaktionstemperatur, Umsatzgrad, kinetische Modellparameter) anhand derer der aktivste Wabenkörper ausgewählt wird. Im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse der Modell-Anlage auf die RNV-Anlage übertragen und schließlich dessen Wirksamkeit in der RNV-Anlage im technischen Maßstab überprüft (Abschnitt 3).

7.1 Modell-Anlage im Labormaßstab

7.1.1 Reaktionstemperatur

Die Aktivität der untersuchten Wabenkörper wird aus der Auftragung des Umsatzgrades über die Reaktionstemperatur abgeleitet. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Messreihen und der späteren Ergebnisübertragung wird deshalb festgelegt, dass für die Berechnung der Reaktionstemperatur der quasiisotherme Bereich des Wabenkörpers maßgeblich ist. Dieser wird grafisch aus der Auftragung der experimentell aufgenommenen Fluidtemperaturen über die Eintauchtiefe im Wabenkörper bestimmt. Der daraus resultierende Kurvenverlauf sollte im Idealfall in diesem Bereich eine Steigung von Null aufweisen. Exemplarisch ist der jeweils ermittelte quasiisotherme Bereich aus dem axialen Temperaturprofil im Teilbild (a) der Abbildung 7.1 und für das radiale Temperaturprofil im Teilbild (b) der Abbildung 7.1 gezeigt. Für die Darstellung der Temperaturverläufe wurden die einzelnen Fluidtemperaturen (in den Teilbildern als Punkte markiert) mittels Gleichung 6.1 rechnerisch nachgebildet und die daraus resultierenden Ausgleichskurven als Linien dargestellt. Die gezeigten Temperaturprofile sind über Messreihen mit Wabenkörpern aus dem Material C130 mit verschiedenen quadratischen Zellen pro Querschnitt ermittelt worden. Ergänzend dazu werden in den beiden Teilbildern

der Abbildung 7.2 die Streuungen innerhalb der radialen und axialen Fluidtemperaturen gezeigt und in Tabelle 7.1 das obere und untere Quantil der jeweiligen Fluidtemperatur sowie die berechnete Reaktionstemperatur zusammengefasst.

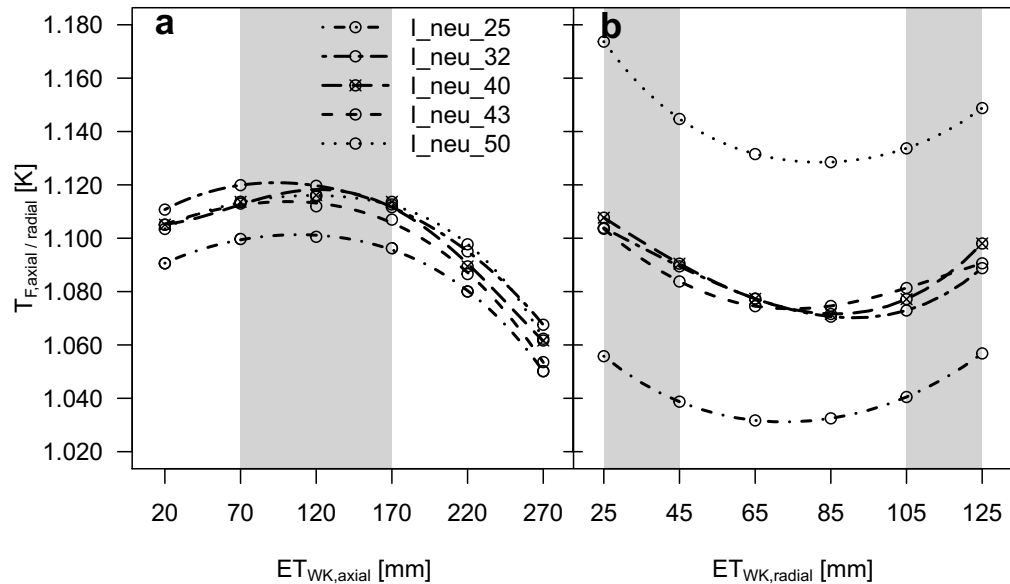


Abbildung 7.1: Exemplarische Darstellung der axialen (a) und der radialen Temperaturprofile (b) für Wabenkörper aus dem Material C130 mit unterschiedlichen Zellen pro Querschnitt sowie Kennzeichnung der quasiisothermen Bereiche (grau hervorgehobene Bereiche)

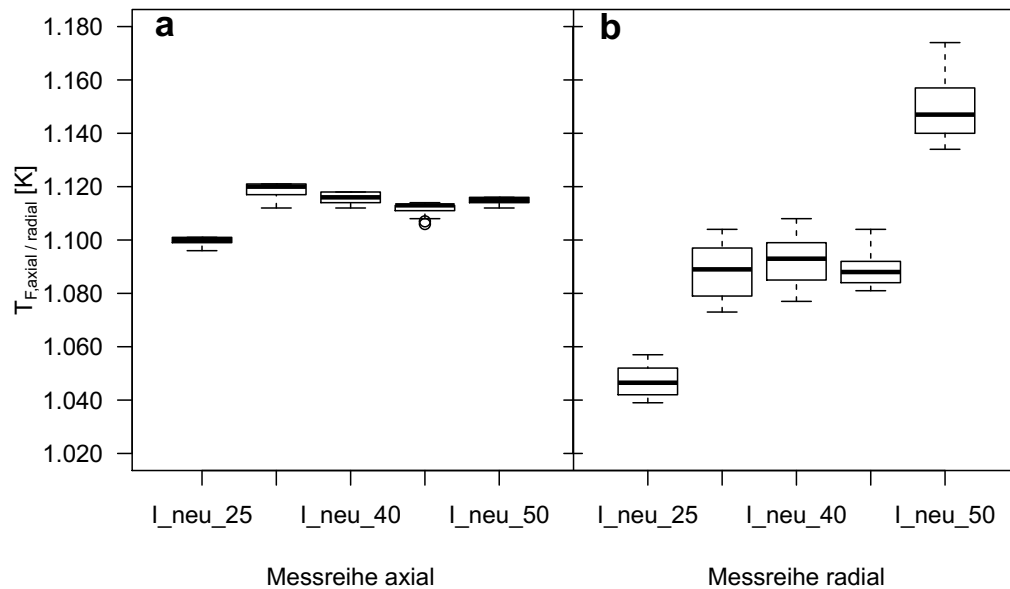


Abbildung 7.2: Verteilung der Fluidtemperatur für die in Abbildung 7.1 gezeigten axialen (a) und radialen (b) Temperaturprofile

Zum einen wird daraus deutlich, dass die axialen Temperaturprofile im Vergleich zu den radialen insgesamt weniger streuen und damit homogener verteilt sind. Der Grund ist, dass die axialen Temperaturprofile in Strömungsrichtung und die radialen Temperaturprofile quer zur Strömungsrichtung aufgenommen werden. In den radialen Temperaturprofilen ist außerdem im Bereich der Wabenkörpermitte ein Abfall des Temperaturniveaus zu verzeichnen. Dies begründet sich dadurch, dass der in der oberen Kammer eingebrachte Strömungsbrecher den Propan-Luft-Strom zwar verwirbelt, allerdings ist dieser scheinbar zu tief in der Kammer positioniert, sodass ein ungleichmäßiger Strömungseintritt in den Wabenkörper gegeben ist und dadurch der Wabenkörper im zentralen Bereich nicht ideal durchströmt wird.

Weiter ist festzustellen, dass die axialen Temperaturprofile zum Reaktorende hin abfallen, weil die Modell-Anlage kein geschlossenes System bildet, sondern im unteren Bereich geöffnet ist. Der keramische Wabenkörper und auch die untere Kammer befinden sich zwar im beheizten Bereich des Klappofens, aber durch den Temperaturgradienten mit der Umgebungsluft sind in diesem Bereich starke Wärmeverluste induziert. Diese Art der Ausführung wurde jedoch bewusst gewählt, um den in der technischen RNV-Anlage vorliegenden Temperaturgradienten in Strömungsrichtung nachzubilden. Die Vorwärmung des kalten Gasstromes wird als gut bewertet, da der Abfall der axialen Temperaturprofilkurven nur schwach ausgeprägt ist. Dies wird zum einen durch die Positionierung der oberen Kammer im beheizten Bereich des Klappofens und zum anderen mit dem in der oberen Kammer verbauten Strömungsbrecher, der das kalt einströmende Gas in der Kammer verteilt, begründet.

Die höheren Temperaturbereiche in den radialen Temperaturprofilen werden durch die räumliche Nähe des Wabenkörpers zu den Heizspiralen begründet. Diese sind offen in die umläufige Wärmeisolation des Klappofens eingebracht. Speziell an den Ecken der Wabenkörper sind dadurch die Bildung von Hotspots möglich und auch im Randbereich der Wabenkörper treten höhere Temperaturen auf als im Wabenkörperkern.

Tabelle 7.1: Streuung der axialen und radialen Fluidtemperaturen (T_F) mit Benennung der ermittelten Reaktionstemperatur (T_R)

Wabenkörper	Kenngröße				
	$T_{F,axial}$ [K]		$T_{R,axial}$ [K]	$T_{F,radial}$ [K]	
	Q1	Q3		Q1	Q3
I_25_neu	1.099	1.101	1.098	1.042	1.053
I_32_neu	1.116	1.121	1.116	1.078	1.097
I_40_neu	1.114	1.118	1.115	1.084	1.100
I_43_neu	1.110	1.113	1.110	1.084	1.094
I_50_neu	1.114	1.116	1.114	1.139	1.159

Die innerhalb der radialen Temperaturprofile deutlich werdenden Unterschiede zwischen den Wabenkörpern mit unterschiedlichen Zellen pro Querschnitt, konnten bei den axial aufgenommenen Temperaturprofilen nicht festgestellt werden. Speziell die Ausbildung des deutlich wärmeren Temperaturprofils für den Wabenkörper mit 50² Zellen pro Querschnitt konnte für das axiale Temperaturprofil nicht gezeigt werden. Auch der gegenläufige Effekt des deutlich kälteren Temperaturprofils für den Wabenkörper mit 25² Zellen pro Querschnitt tritt im radialen Temperaturprofil deutlich stärker hervor als im axialen. Für die deutlichen Unterschiede zwischen den Temperaturprofilen sei nochmal auf die Tabelle 7.1 verwiesen. Der Vergleich der Reaktionstemperaturen unter Berücksichtigung der jeweiligen Fluidtemperaturen zeigt höhere Temperaturen für die axial aufgenommenen Temperaturprofile. Nur der Wabenkörper mit 50² Zellen pro Querschnitt weist eine niedrigere axiale Reaktionstemperatur auf.

7.1.2 Umsatzgrad

Die Bewertung des Wabenkörperscreenings erfolgt über die Auswertung der Einzelmessungen unter Berücksichtigung der axialen und radialen Temperaturprofile in Abhängigkeit vom Propanumsatz. Dafür wird aus den orts- und zeitabhängigen Temperaturprofilen zunächst die Reaktionstemperatur nach Gleichung 6.2 ermittelt, die dann den Abszissenwert für den jeweiligen Propanumsatz bei jeder Einzelmessung liefert. Insgesamt werden pro Wabenkörper zwei Doppelbestimmungen durchgeführt und diese, sofern vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden, gemittelt. Die gemittelten Umsatzprofile sind in den Teilbildern der Abbildung 7.3 nach den Zellzahlen sortiert dargestellt. Innerhalb der Diagramme wurden die untersuchten Wabenkörper nach folgender Systematik gekennzeichnet: Die Unterscheidung des Wabenkörpermaterials ist an der Symbolform und aus der Bezeichnung des Wabenkörpers zu erkennen. Wabenkörper aus Tonerdeporzellan C130 werden mit einem Kreis bzw. einer „I“, Wabenkörper aus Cordieritkeramik C520 werden mit einem Quadrat bzw. einer „II“ und Wabenkörper aus Tonerdeporzellan C120 werden mit einer Raute bzw. einer „III“ in der Legendenbezeichnung gekennzeichnet. Weiter wird nach den Wabenkörperherstellern über die Kürzel „a“, „b“ und „c“ unterschieden. Die Kanalgeometrie wird durch „qua“ für quadratische Waben und „hex“ für hexagonale Waben gekennzeichnet. Die bereits im Kapitel 5 eingeführte Nomenklatur für getauchte und glasierte Wabenkörper, ebenso wie die Unterscheidung des Nutzungsgrades („neu“ oder „eingefahren“) wird beibehalten. Die Messreihenbezeichnung ist entsprechend so aufgebaut worden, dass alle wichtigen Wabenkörperkennzeichen enthalten sind (Material_Nutzungsgrad_Zellzahl_Kanalgeometrie_Hersteller)¹.

¹ Die Zellzahl wird in der Messreihenbezeichnung über die Anzahl der Zellen in einer Wabenkörperreihe angegeben. In der Realität weisen die Wabenkörper die quadrierte Anzahl an Kanälen pro Querschnittsfläche auf.

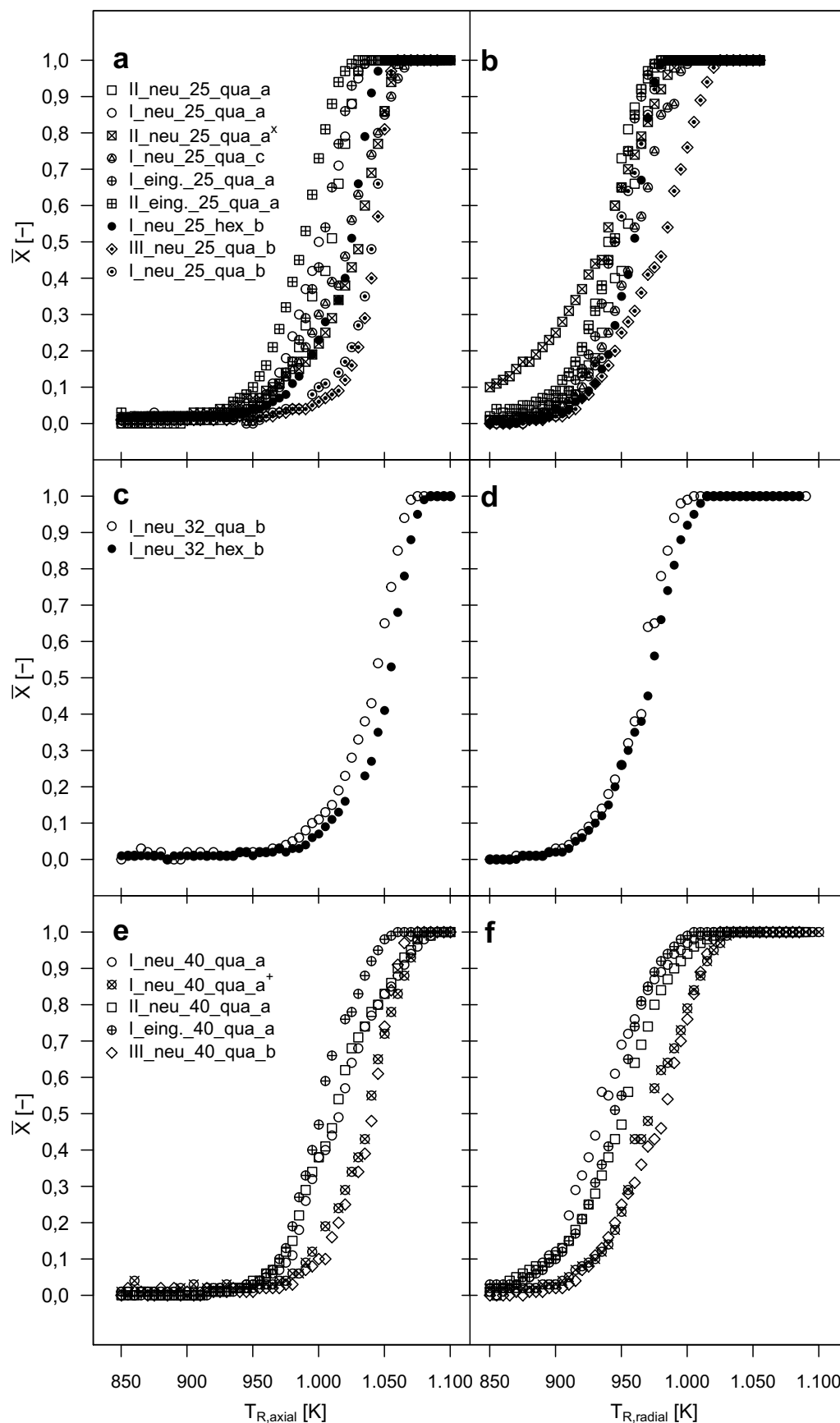


Abbildung 7.3: Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der Reaktionstemperatur durch Auswertung der axialen und radialen Temperaturprofile für alle untersuchten keramischen Wabenkörper

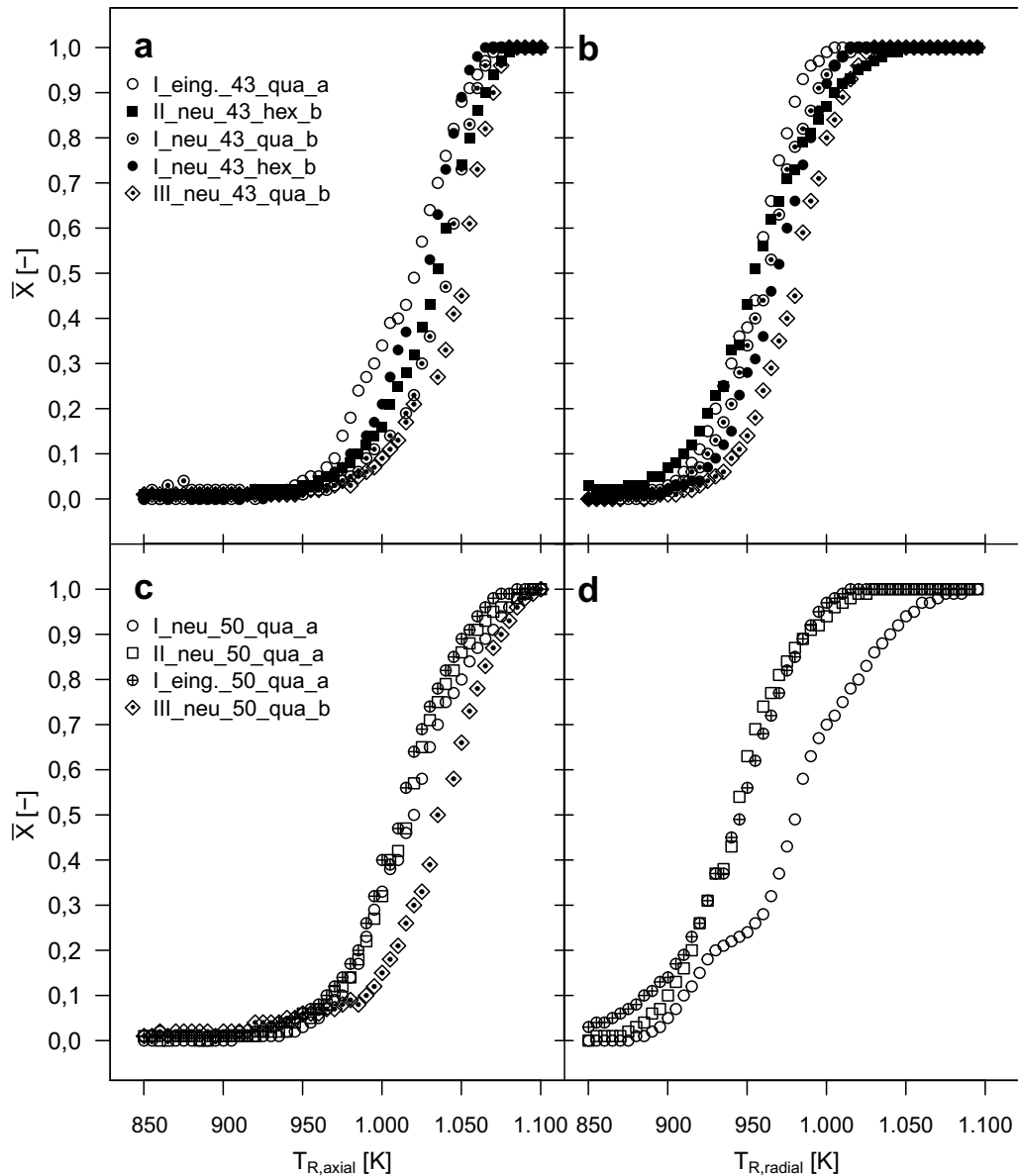


Abbildung 7.3: Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der Reaktionstemperatur durch Auswertung der axialen und radialen Temperaturprofile für alle untersuchten keramischen Wabenkörper (Fortsetzung)

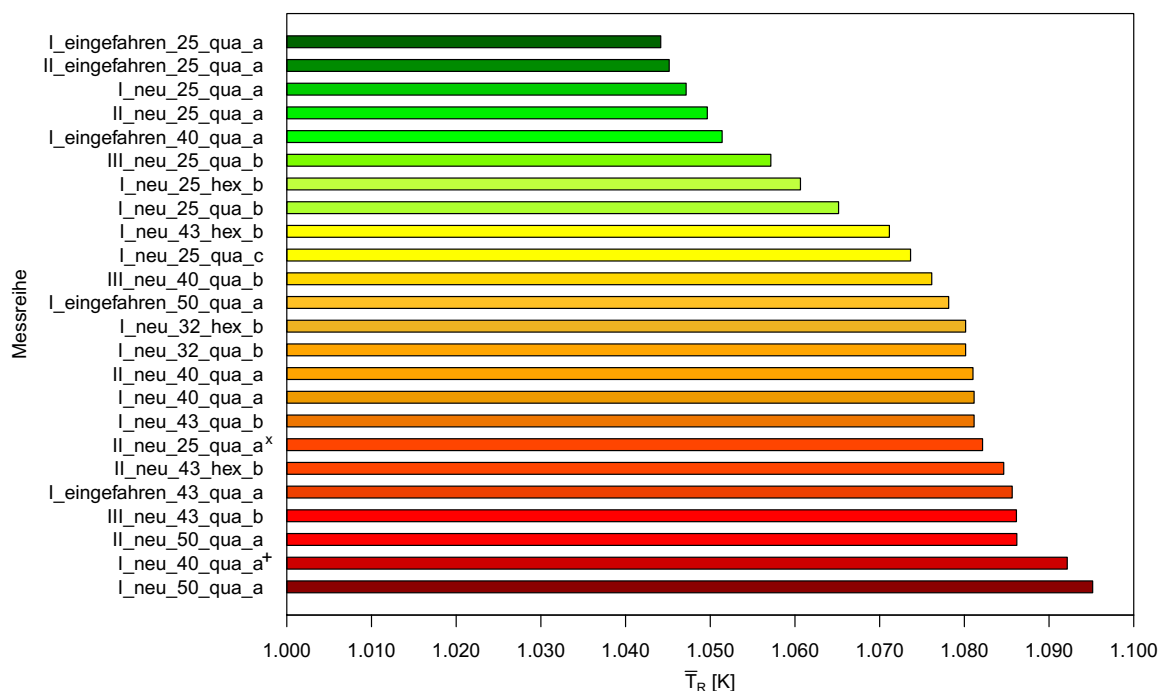
Für alle untersuchten Wabenkörper kann der typische s-förmige Verlauf der Umsatzgradkurven in Abhängigkeit von der axialen (vgl. Abbildung 7.3 links) und radialen (vgl. Abbildung 7.3 rechts) Reaktionstemperatur gezeigt werden. Charakteristisch für diese Verläufe ist, dass der Umsatz mit steigender Temperatur gemäß des ARRHENIUS-Ansatzes exponentiell ansteigt und sich asymptotisch dem Maximalwert von Eins annähert.

Die Bewertung der Wabenkörperaktivität erfolgt über den Vergleich der mittleren Reaktionstemperatur, die für das Erreichen eines vorgegebenen Umsatzes erforderlich ist.

Tabelle 7.2: Darstellung der Versuchsrandbedingungen für das Wabenkörperscreening

$\dot{V} [\text{m}^3/\text{h}]$	$y_{\text{Propan}} [\text{ppm}]$	$\Delta T_{\text{ad}} [\text{K}]$	$T_{\text{Start}} [\text{K}]$	$T_{\text{Ende}} [\text{K}]$	$dT [\text{K}/\text{min}]$
$5,49 \pm 0,07$	4.000 ± 500	$65,20 \pm 8,15$	673,15	1.123,15	2,50

Dabei ist der Wabenkörper der aktivste, der unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen (vgl. Tabelle 7.2) den vorgegebenen Umsatz bei der niedrigsten Temperatur erreicht. Um die im Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Abweichungen zwischen den aus dem axial und radial aufgenommenen Temperaturprofilen bestimmten Reaktionstemperaturen auszugleichen, werden die in den Einzelmessungen gemittelten Umsatzgrade über die jeweiligen Reaktionstemperatur ($T_{\text{R,axial}}$ und $T_{\text{R,radial}}$) einer mit einer definierten Schrittweite von 1 K vorgegebenen Reaktionstemperatur $\bar{T}_{\text{R}}$ zugeordnet. Der resultierende mittlere Umsatzgrad ($\bar{X}$) wird berechnet und für die Bewertung der Aktivitätsunterschiede herangezogen.

**Abbildung 7.4:** Sortierte Wabenkörper aufgetragen über die mittlere Reaktionstemperatur nach dem Kriterium $X_{100\%}$

Zur besseren Verdeutlichung der Ergebnisse werden ergänzend zu den in der Abbildung 7.3 dargestellten Umsatzgradkurven in der Abbildung 7.4 die jeweilige Reaktionstemperatur für den vorgegebenen Umsatz ($X = 100\%$) zusammengefasst und die Wabenkörper nach der Reaktionstemperatur der Größe nach aufsteigend sortiert. Dieser Sortierungsparameter wurde ausgewählt, weil die Schadstoffe in der technischen RNV-Anlage vollständig umgesetzt werden

müssen. Zur Vervollständigung der Ergebnisdarstellung wird für die Darstellung der axialen und radialen Reaktionstemperatur zu den vorgegebenen Umsätzen auf die Tabelle B.14 und Tabelle B.15 im Anhang verwiesen.

Aus dem generellen Vergleich der axialen und radialen Umsatzgradkurven wird deutlich, dass die aus den radialen Temperaturprofilen ermittelten Reaktionstemperaturen bei allen untersuchten Wabenkörper höher sind als die Reaktionstemperaturen, die aus dem axialen Temperaturprofil ermittelt wurden. Daher beginnt bei der Berücksichtigung der radialen Temperaturprofile der Propanumsatz früher. Da die in der technischen RNV-Anlage ausgewerteten Temperaturprofile nur axial aufgenommen werden, sind auch die in der Modell-Anlage erzielten Umsatzgradkurven aus den axial aufgenommenen Temperaturprofilen stärker zu bewerten. Für die daher angesetzte konservative Bewertung des Wabenkörperscreenings wurde sich entschieden, damit die Verschiebungen innerhalb der Umsatzprofile aufgrund von fehlerbehafteten Temperaturmesswerten nicht überbewertet werden. Weiter wird deutlich, dass trotz gleicher Versuchsbedingungen (vgl. Tabelle 7.2) Unterschiede im Propanabbau, auch bei vermeintlich gleichen Wabenkörpern, auftreten. Die Unterschiede innerhalb der Messreihen, die auf Grundlage des axialen Temperaturprofils ermittelt wurden, sollen nachfolgend näher diskutiert werden.

Dafür werden für das jeweilige Bewertungskriterium die Messreihe, die jeweilige Reaktionstemperatur und das Temperaturdelta innerhalb des zugrunde gelegten Bewertungsmerkmals tabellarisch gegenübergestellt.

Dies geht beispielsweise aus dem Vergleich der drei Wabenkörper aus Tonerdeporzellan (Material I) mit 25² Zellen pro Querschnitt hervor. Da alle Wabenkörper aus demselben Material bestehen und nur der Hersteller variiert, wäre zu erwarten, dass die Kurvenverläufe für den Propanabbau sehr ähnlich sind. Dies ist bei dem benannten Beispiel nicht der Fall, was in der Tabelle 7.3 aus dem Vergleich der Reaktionstemperaturen, bei der Propan vollständig umgesetzt ist, gezeigt werden kann. Der Wabenkörper des Herstellers „a“ weist 100 % Umsatz bei 1.061 K auf, der des Herstellers „b“ bei 1.083 K und der des Herstellers „c“ bei 1.091 K. Die Reaktionstemperatur weicht damit zwischen den Herstellern um 30 K ab.

Tabelle 7.3: Unterschiede in den Herstellern der untersuchten Wabenkörper unter Benennung der Reaktionstemperatur bei der der vollständige Umsatz erreicht wird

Zellzahl	Hersteller a	Hersteller b	Hersteller c	$\Delta T_{R,axial}$ [K]
25	I_neu_qua_25_a (1.061 K)	I_neu_qua_25_b (1.083 K)	I_neu_qua_25_c (1.091 K)	30

Neben den herstellerspezifischen Unterschieden konnten ebenfalls Unterschiede beim Vergleich des Nutzungsgrades gezeigt werden (vgl. Tabelle 7.4), denn mit den eingefahrenen Wabenkörpern konnte der vollständige Propanumsatz immer früher erreicht werden, als mit

den neuen Wabenkörpern. Dieses Verhalten konnte sowohl für die Wabenkörper mit 25^2 als auch für die Wabenkörper mit 40^2 Zellen pro Querschnitt festgestellt werden.

Tabelle 7.4: Unterschiede im Nutzungsgrad für die untersuchten Wabenkörper unter Benennung der Reaktionstemperatur bei der der vollständige Umsatz erreicht wird

Zellzahl	eingefahren	neu	$\Delta T_{R,axial}$ [K]
25	I_eingefahren_qua_25_a (1.058 K)	I_neu_qua_25_a (1.061 K)	3
	II_eingefahren_qua_25_a (1.052 K)	II_neu_qua_25_a (1.062 K)	10
40	I_eingefahren_qua_40_a (1.070 K)	I_neu_qua_40_a (1.097 K)	27

Der eingefahrene Wabenkörper I_eingefahren_qua_25_a weist 100 % Umsatz bei 1.058 K auf, während der neue Wabenkörper I_neu_qua_25_a mit 1.061 K geringfügig mehr Temperatur benötigt. Die Unterschiede zwischen den eingefahrenen und neuen Wabenkörpern des Materials II mit 25^2 Zellen pro Querschnitt und des Materials I mit 40^2 Zellen pro Querschnitt sind ausgeprägter. Der Wabenkörper II_eingefahren_qua_25_a benötigt 1.052 K und der Wabenkörper II_neu_qua_25_a benötigt 1.062 K für vollständigen Umsatz. Die Differenz in den ermittelten Reaktionstemperaturen für Wabenkörper mit 40^2 Zellen pro Querschnitt liegt bei 27 K.

Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass der Propanabbau für die untersuchten Wabenkörper aus dem Material III (Tonerdeporzellan C120) eine leichte Verzögerung im Propanabbau gegenüber den Wabenkörpern aus dem Material II (Cordierit-Keramik C520) und Material I (Tonerdeporzellan C130) aufweisen. Diese Feststellung gilt sowohl für den Vergleich der Ergebnisse innerhalb eines Herstellers („b“) als auch bei dem Vergleich zwischen zwei Herstellern („a“ und „b“).

Tabelle 7.5: Unterschiede in der Materialabhängigkeit für die untersuchten Wabenkörper unter Benennung der Reaktionstemperatur bei der der vollständige Umsatz erreicht wird

Zellzahl	Material I	Material II	Material III	$\Delta T_{R,axial}$ [K]
25	I_neu_qua_25_a (1.061 K)	II_neu_qua_25_a (1.063 K)	III_neu_qua_25_b (1.075 K)	14
40	I_neu_qua_40_a (1.097 K)	II_neu_qua_40_a (1.097 K)	III_neu_qua_40_b (1.091 K)	6
43	I_neu_qua_43_b (1.088 K)	-	III_neu_qua_43_b (1.097 K)	9
50	I_neu_qua_50_a (1.098 K)	II_neu_qua_50_a (1.100 K)	III_neu_qua_50_b (1.103 K)	5

Eine Ausnahme zu dieser Beobachtung bildet der Wabenkörper III_neu_40_qua_b. Da die Steigung gegenüber den anderen untersuchten Wabenkörpern mit 40 Zellen pro Querschnitt deutlich höher ist, beginnt der Propanabbau deutlich später, der vollständige Umsatz wird aber früher erreicht. Das verzögerte Abbauverhalten konnte für Wabenkörper mit 25^2 , 40^2 , 43^2 und 50^2 Zellen pro Querschnitt gezeigt werden. Die Reaktionstemperaturen, bei der der vollständige Umsatz erreicht wird, sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt. Die Unterschiede in der Materialabhängigkeit wird bei den Wabenkörpern mit 25^2 Zellen pro Querschnitt am deutlichsten, die axialen Reaktionstemperaturen für die Erreichung des vollständigen Propanumsatzes weichen zwischen dem Material I und III um 14 K abweisen. Bei den Wabenkörpern mit 43^2 Zellen pro Querschnitt beträgt die Abweichung zwischen den benannten Materialien 9 K, bei den Wabenkörpern mit 50^2 Zellen pro Querschnitt nur 5 K. Weiter ist an dieser Stelle anzumerken, dass der Wabenkörper III_neu_50_qua_b sehr instabil (vgl. Abbildung 7.5) auf die Versuchsbedingungen reagiert hat. Die Aufnahme des radialen Temperaturprofils war mit diesem Wabenkörper nicht mehr möglich, da dieser den thermischen Belastungen des Versuches nicht standhielt.



Abbildung 7.5: thermische Instabilität des Wabenkörpers III_neu_qua_50_b

Unterschieden können auch zwischen den untersuchten Kanalgeometrien festgestellt werden. Bis auf Ausnahme der Wabenkörper mit 32^2 Zellen pro Querschnitt zeigen die Wabenkörper mit quadratischen Kanälen ein verzögertes Abbauverhalten für Propan im Vergleich zu den Wabenkörpern mit einer hexagonalen Kanalgeometrie. Dieses Verhalten konnte für Wabenkörper mit 25^2 und 43^2 Zellen pro Querschnitt beobachtet werden. Die resultierenden

Reaktionstemperaturen, bei der der vollständige Propanumsatz erreicht wird, sind in der Tabelle 7.6 für die untersuchten Wabenkörper gegenübergestellt.

Tabelle 7.6: Unterschiede in der Kanalgeometrie für die untersuchten Wabenkörper unter Benennung der Reaktionstemperatur bei der der vollständige Umsatz erreicht wird

Zellzahl	quadratisch	hexagonal	$\Delta T_{R,axial}$ [K]
25	I_neu_qua_25_b (1.083 K)	I_neu_hex_25_b (1.075 K)	8
32	I_neu_qua_32_b (1.092 K)	I_neu_hex_32_b (1.095 K)	3
43	I_neu_qua_43_b (1.088 K)	I_neu_hex_43_b (1.083 K)	5

Die Verläufe der Umsatzkurven für die quadratischen Wabenkörper zeigen ebenfalls einen verzögerten Beginn des Propanabbaus gegenüber den hexagonalen Wabenkörpern, aufgrund der höheren Steigung wird der vollständige Umsatz aber früher erreicht. Deshalb sind die Unterschiede zwischen den axialen Reaktionstemperaturen nicht sehr hoch. Für die Wabenkörper mit 25² Zellen pro Querschnitt konnte ein Temperaturunterschied von 8 K, für die Wabenkörper mit 32² Zellen pro Querschnitt ein Unterschied von 3 K und für die Wabenkörper mit 43² Zellen pro Querschnitt ein Unterschied von 5 K festgestellt werden.

Die zwei behandelten Wabenkörper, die vom Hersteller „a“ als glasiert und getaucht bezeichnet wurden, zeigen ebenfalls Unterschiede im Propanabbau gegenüber den jeweils unbehandelten Wabenkörpern des gleichen Typs. Die axialen Reaktionstemperaturen werden in der Tabelle 7.7 gegenübergestellt.

Tabelle 7.7: Unterschiede in der Behandlung der untersuchten Wabenkörper unter Benennung der Reaktionstemperatur bei der der vollständige Umsatz erreicht wird

Zellzahl	neu	behandelt	$\Delta T_{R,axial}$ [K]
25	II_neu_qua_25_a (1.063 K)	II_neu_qua_25_a ^x (1.082 K)	19
40	I_neu_qua_40_a (1.097 K)	I_neu_qua_40_a ⁺ (1.096 K)	1

^x getaucht

⁺ glasiert

Der getauchte Wabenkörper I_neu_qua_25_a^x erreicht den vollständigen Umsatz bei 1.082 K, der Vergleichswabenkörper erreicht diesen bereits bei 1.063 K und zeigte damit ein deutlich verzögertes Abbauverhalten. Zwischen dem glasierten Wabenkörper I_neu_qua_40_a⁺ und dem Vergleichswabenkörper konnte hingegen kaum ein Unterschied festgestellt werden. Der ermittelte Temperaturunterschied der axialen Reaktionstemperaturen liegt bei 1 K.

Durch die Screeningversuche ist festzustellen, dass zwischen den untersuchten Wabenkörpern Unterschiede im Abbauverhalten von Propan vorliegen. Diese sind unterschiedlich stark ausgeprägt, aber speziell bei der Bewertung der Hersteller und der Bewertung des Nutzungsgrades sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Es ist an dieser Stelle nicht das Ziel, alle Unterschiede tiefer gehend zu begründen, sondern ein Bewertungskriterium zu finden, nachdem ein Satz von Wabenkörpern ausgewählt und dann eingehender untersucht werden kann. Ebenfalls ist es nicht das Ziel die absoluten Temperaturdifferenzen näher zu bewerten, da diese zum Teil im Bereich der Messgenauigkeit des verwendeten Thermoelementes (Typ K) liegen. Da aber alle Temperaturmessungen im gleichen Temperaturbereich aufgenommen wurden, ist ein absoluter Vergleich der Temperaturmessergebnisse möglich. Das in Abschnitt 7.1.2 beschriebene Sortierungskriterium (T_R bei $X_{100\%}$) führt sowohl bei der Zugrundelegung der axialen Reaktionstemperatur, als auch bei der gemittelten Reaktionstemperatur zur gleichen Wabenkörperauswahl. Ausgewählt wurden vier Wabenkörper des Herstellers „a“ mit quadratischen Kanalgeometrien, weshalb im weiteren Verlauf der Arbeit auf diese Indizierung verzichtet werden kann: I_neu_25, I_eingefahren_25, II_neu_25 und II_eingefahren_25. Zur Vergleichbarkeit wurde zusätzlich der Wabenkörper II,I_neu_25,40,50 mit dargestellt, weil dieser den Wabenkörperaufbau der technischen RNV-Anlage repräsentiert. Ergänzend dazu sind in der Abbildung 7.6 die Umsatzgradkurven für die ausgewählten Wabenkörper zusammengestellt.

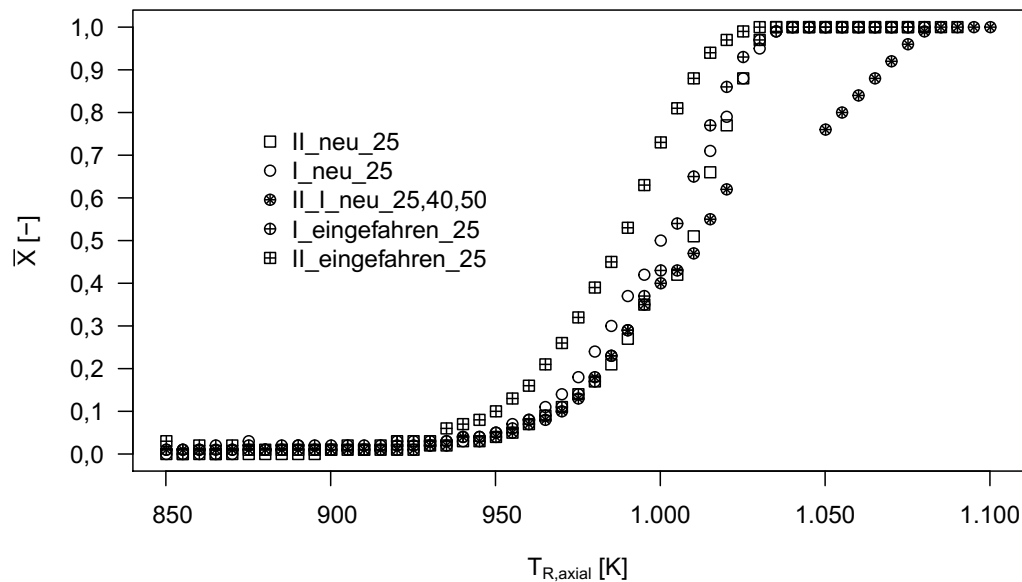


Abbildung 7.6: Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der axialen Reaktionstemperatur für die Wabenkörperauswahl

Die alleinige Bewertung der Wabenkörperaktivität nach der Maßgabe, dass der Wabenkörper, der den vorgegebenen Umsatz bei der niedrigsten Temperatur der beste ist, ist

nach Hagen jedoch nicht empfehlenswert, da die Kinetik bei höheren Temperaturen häufig wechselt [19].

7.1.3 Kinetische Modellparameter

Da für die untersuchten Wabenkörper unter gleichen Versuchsbedingungen Unterschiede im Propanabbau festgestellt werden konnten, ist davon auszugehen, dass diese unterschiedlich (katalytisch) aktiv sind. Klassisch wird katalytische Aktivität über die Beschleunigung einer chemischen Reaktion bei An- und Abwesenheit eines Katalysators definiert [53]. Da in der untersuchten Fragestellung alle Wabenkörper als katalytisch inaktives Material vermarktet werden und damit keiner der Wabenkörper die Reaktion katalysieren sollte, ist die Definition der katalytischen Aktivität auch für diese Fragestellung anwendbar, wenn Unterschiede bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen gezeigt werden können.

Deshalb werden als weiteres Maß für die Bewertung des Aktivitätsverhaltens, neben der von Hagen empfohlenen Bewertung der Temperatur bei vorgegebenem Umsatz [19], die formalkinetischen Parameter, Aktivierungsenergie (E) und Stoß- bzw. Häufigkeitsfaktor (k_∞), bestimmt und bewertet. Dafür wird aus den aufgenommenen Umsatzgradkurven die DAMKÖHLER-Zahl berechnet (vgl. Gleichung 6.5) und grafisch gemäß Gleichung 6.6 ausgewertet. Die kinetischen Modellparameter werden aus dem Achsenabschnitt und der Steigung ermittelt (vgl. Abbildung 7.7), denn die Gültigkeit der ARRHENIUS-Beziehung kann durch den resultierenden Kurvenverlauf bestätigt werden. Die daraus ermittelten Kenngrößen, Aktivierungsenergie und Stoßfaktor, sind für den Abbau des Propan-Luftgemisches an den ausgewählten Wabenkörpern in der Tabelle 7.8 zusammengefasst. Klassisch erfolgt die Bewertung der Temperaturabhängigkeit einer Reaktion über den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten, die für jede Reaktion spezifisch ist. Da diese alle mikroskopischen Teilschritte einer heterogen-katalytischen Reaktion beschreibt und von den Eigenschaften des Katalysators, von der Beschaffenheit der Reaktionsfläche und von der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit abhängt, ist die DAMKÖHLER-Zahl eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Wabenkörper [12].

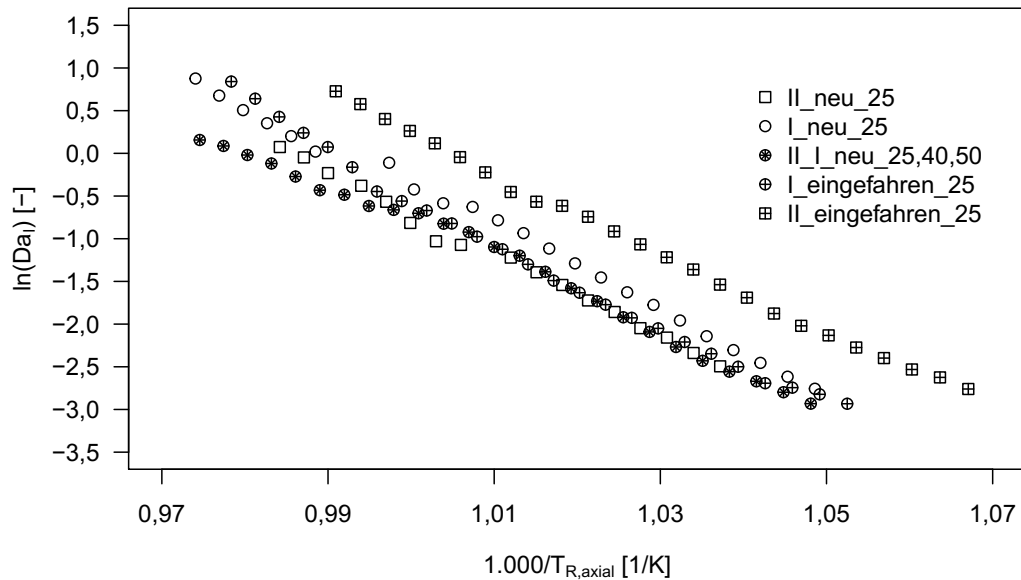


Abbildung 7.7: Abhängigkeit der logarithmierten Damköhler-Zahl vom Kehrwert der axialen Reaktionstemperatur für ausgewählte Wabenkörper (Arrhenius-Auftragung)

Um den Fehlereintrag bei der Bestimmung der kinetischen Modellparameter zu minimieren, wurden der Auswertebereich auf eine Temperaturspanne von 100 K begrenzt ($925,15 \text{ K} \leq T_{R,axial} \leq 1.025,15 \text{ K}$). Als Beleg dafür, dass durch diese Eingrenzung die Messergebnisse nicht verfälscht werden, sind für die ARRHENIUS-Auftragung in der Abbildung 7.7 die DAMKÖHLER-Zahlen im Bereich von $0,05 \leq X \leq 0,95$ ausgewertet worden. Damit konnte ein möglichst großer Temperaturbereich bewertet werden und der Fehlereintrag, der durch die kleinen Konzentrationsänderungen zum Beginn und Ende der Messreihen zu begründen ist, wurde minimiert.

Die in der Tabelle 7.8 zusammengefassten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren basieren einerseits auf der Auswertung der reinen Regressionsparameter (Methode I) und andererseits auf der Auswertung der optimierten Regressionsparameter (Methode II). Die optimierten Regressionsparameter ergeben sich aus einer Anpassung durch den Excel-Solver, der die Summe der quadrierten Abweichungen der Messwerte vom Schätzwert minimiert. Dabei ist der jeweilige Schätzwert der berechnete Messwert aus den reinen Regressionsparametern der Methode I. Die resultierenden Kurvenverläufe für den Propanumsatz über die axiale Reaktionstemperatur (vgl. linkes Teilbild der Abbildung B.5) und für den Logarithmus der DAMKÖHLER-Zahl über die reziproke Temperatur (vgl. rechtes Teilbild der Abbildung B.5) sind im Anhang für die ausgewählten Wabenkörper je nach Auswertemethoden dargestellt.

Innerhalb der Wabenkörperauswahl schwanken die Aktivierungsenergien, die nach der Methode I bestimmt wurden, zwischen 358 und 404 kJ/mol. Nach Anwendung und Auswertung der optimierten Regressionsparameter liegen die Aktivierungsenergien dichter zusammen und

Tabelle 7.8: Zusammenfassung der formalkinetischen Kenngrößen (Stoßfaktor und Aktivierungsenergie) für ausgewählte Wabenkörper bei Auswertung der Reaktionstemperatur im Bereich von $925,15 \text{ K} \leq T_{R,axial} \leq 1.025,15 \text{ K}$

Wabenkörper	Methode I			Methode II		
	$E \text{ [kJ/mol]}$	$k_{\infty} \text{ [1/s]}$	QS	$E \text{ [kJ/mol]}$	$k_{\infty} \text{ [1/s]}$	QS
II_neu_25	399	$4,0 \cdot 10^{20}$	0,14	383	$5,3 \cdot 10^{19}$	0,09
II_eingefahren_25	404	$1,8 \cdot 10^{21}$	0,12	379	$7,9 \cdot 10^{19}$	0,06
I_neu_25	394	$2,6 \cdot 10^{20}$	0,16	394	$2,6 \cdot 10^{20}$	0,13
I_eingefahren_25	377	$3,0 \cdot 10^{19}$	0,90	355	$1,9 \cdot 10^{18}$	0,65
II,I_neu_25,40,50	358	$2,3 \cdot 10^{18}$	0,41	359	$2,5 \cdot 10^{18}$	0,40

schwanken zwischen 355 und 394 kJ/mol. Dass die Aktivierungsenergien sich so stark voneinander unterscheiden, liegt dran, dass hier die scheinbaren Aktivierungsenergien berechnet wurden, welche unterschiedlich stark von einzelnen Prozessschritten der heterogenen Katalyse beeinflusst werden. Nach Baerns ist bei guten experimentellen Versuchsbedingungen davon auszugehen, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Aktivierungsenergie bei $\pm 4 \text{ kJ/mol}$ liegt [8]. Deshalb werden die gezeigten Unterschiede in den Aktivierungsenergien auf Aktivitätsunterschiede zwischen den Wabenkörpern zurückgeführt. Weiter ist darauf hinzuweisen, dass die relativ hohen Aktivierungsenergien durch einen systematischen Fehler begründet werden können, da die Auswertungen auf die axial ermittelten Reaktionstemperaturen für den quasiisothermen Bereich bezogen wurden, die im Zuge der Aufheizprofile aufgenommen wurden. Der damit eingehende Temperaturgradient ist jedoch für jede Messung gleich, weshalb dieser Effekt für den Vergleich der Ergebnisse innerhalb der untersuchten Wabenkörper vernachlässigt wird. Der Einfluss des Temperaturgradienten ($dT = 2,5 \text{ K/min}$) wird aber als minimal eingeschätzt, da die Annahme des stationären Zustandes immer noch gerechtfertigt ist. Denn bei einer Verweilzeit des Propan-Luft-Gemisches im Reaktionsraum von $\tau_R \approx 1 \text{ s}$ ist bei der Berücksichtigung der 10-fachen mittleren Verweilzeit mit einer Temperaturerhöhung von 0,4 K zu rechnen.

Weiter ist festzustellen, dass sich die Aktivierungsenergie insgesamt auf einem relativ hohem Niveau befindet. Dies ist unter anderem damit zu begründen, dass die hier bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien nicht mit den wahren Aktivierungsenergien übereinstimmen. Für heterogen katalysierte Reaktionen liegen diese typischerweise im Bereich von 50 bis 100 kJ/mol und für unkatalysierte Reaktionen im Bereich von 200 bis 400 kJ/mol [53].

Damit ausgeschlossen werden kann, dass die Reaktion bereits in der Gasphase stattfindet, bzw. dass die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor nicht in diesem Bereich bestimmt wurden in dem die Kinetik der Reaktion aufgrund von zu hoch gewählten Temperaturbereichen wechselt, wurden die ARRHENIUS-Auswertungen für Temperaturintervalle von 10 K wiederholt

(Methode III). Für die Bewertung der Regressionsparameter war weiter maßgeblich, dass das Bestimmtheitsmaß der Regression mindestens eine Höhe von 0,95 ergibt. Die so ermittelten Aktivierungsenergien sind in der Abbildung 7.8 auf der primären Ordinate und der erzielte Propanumsatz auf der sekundären Ordinate für die ausgewählten Wabenkörper über die resultierenden Temperaturen aufgetragen. In der Abbildung 7.9 ist anstelle der Aktivierungsenergie der Stoßfaktor dargestellt, auf die zusätzliche Darstellung des Propanumsatzes wird an dieser Stelle verzichtet. Es wird deutlich, dass sowohl für die Aktivierungsenergien als auch für die Stoßfaktoren im ersten Temperaturbereich ($950,15 \text{ K} \leq T_{R,axial} \leq 980,15 \text{ K}$) bei Propanumsätzen zwischen ($0,17 \leq X \leq 0,39$) vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können, wie mit den zuvor vorgestellten Auswertemethoden. Im zweiten Temperaturbereich ($1.010,15 \text{ K} \leq T_{R,axial} \leq 1.020,15 \text{ K}$) ist hingegen ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen. Das lässt darauf schließen, dass in dem Bereich ab $T_{R,axial} > 1.010,15 \text{ K}$ die Reaktion vermehrt in der Gasphase stattfindet und nicht katalysiert wird.

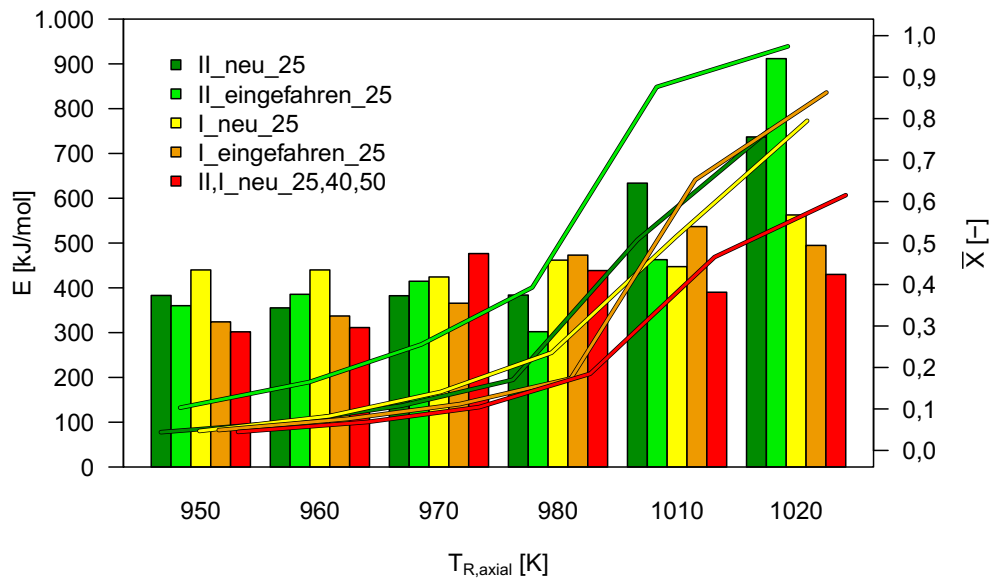


Abbildung 7.8: Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie und des Propanumsatzes für ausgewählte Wabenkörper

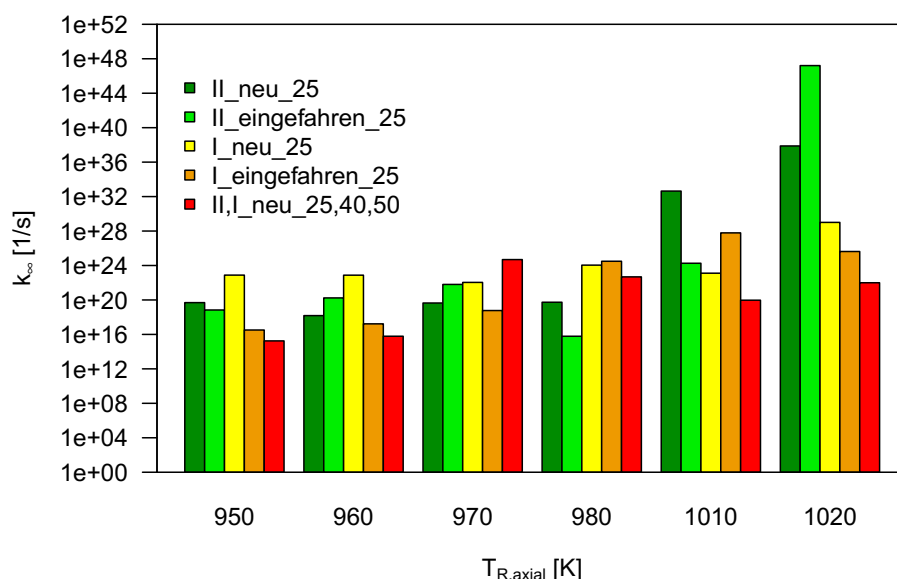


Abbildung 7.9: Temperaturabhängigkeit Stoßfaktors für ausgewählte Wabenkörper

Weiter kann über die minimierten Quadratsummen (QS) gezeigt werden, dass die Kurvenverläufe für den Propanumsatz über die Regressionsparameter, die aus dem reduzierten Temperaturbereich ermittelt wurden, im Vergleich zu den beiden anderen Auswertemethoden am schlechtesten angepasst werden konnte (vgl. Tabelle 7.9).

Tabelle 7.9: Vergleich der formalkinetischen Kenngrößen (Stoßfaktor und Aktivierungsenergie) für ausgewählter Wabenkörper bei Auswertung der Reaktionstemperatur im Bereich von $925,15 \text{ K} \leq T_{R,axial} \leq 1.025,15 \text{ K}$ (Methode II) und $950,15 \text{ K} \leq T_{R,axial} \leq 980,15 \text{ K}$ (Methode III)

Wabenkörper	Methode II			Methode III		
	E [kJ/mol]	k_{∞} [1/s]	QS	E [kJ/mol]	k_{∞} [1/s]	QS
II_neu_25	383	$5,3 \cdot 10^{19}$	0,09	383	$4,7 \cdot 10^{19}$	0,11
II_eingefahren_25	379	$7,9 \cdot 10^{19}$	0,06	373	$9,0 \cdot 10^{19}$	20,78
I_neu_25	394	$2,6 \cdot 10^{20}$	0,13	440	$7,6 \cdot 10^{22}$	0,37
I_eingefahren_25	355	$1,9 \cdot 10^{18}$	0,65	351	$3,0 \cdot 10^{18}$	30,48
II,I_neu_25,40,50	359	$2,5 \cdot 10^{18}$	0,40	307	$4,0 \cdot 10^{15}$	1,14

Bei der reinen Bewertung der minimierten Quadratsummen liefert die beste Übereinstimmung die Berechnung der Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren über die optimierten Regressionsparameter (Methode II). Zusätzlich zu den minimierten Quadratsummen wird der angepasste Kurvenverlauf bewertet, dieser sollte den experimentellen Kurvenverlauf auch optisch möglichst gut wiedergeben.

Insgesamt ist festzustellen, dass für den Propanabbau an den eingefahrenen Wabenkörpern gegenüber den neuen Wabenkörpern weniger Energie zur Initiierung der Reaktion aufgebracht werden muss, bevor sie selbstunterhaltend abläuft, denn die Aktivierungsenergie der eingefahrenen Wabenkörper ist gegenüber den neuen Wabenkörpern stets niedriger. Auch für die Stoßfaktoren konnten Unterschiede festgestellt werden, diese liegen im Maximum um den Faktor 100. Das heißt der Zusammenstoß zwischen zwei Teilchen und damit die Reaktion ist bei dem neuen Wabenkörper aus Tonerdeporzellan am wahrscheinlichsten, allerdings müssen die Teilchen bei diesem Wabenkörper auch die meiste Energie überwinden. Zur Einordnung der ermittelten Ergebnisse der Stoßfaktoren kann folgende Überlegung zugrunde gelegt werden: Der Stoßfaktor ist proportional zur Anzahl der molekularen Stöße im Unterschied zur Geschwindigkeitskonstanten, die proportional zur Anzahl der reaktiven Stöße ist [35]. Damit kann überschlagen werden, dass bei einer Temperatur von 1.000 K bei den Wabenkörpern I_eingefahren_qua_25 und II,I_neu_qua_25,40,50 nur jeder 10^{18} -te, bei den Wabenkörpern II_neu_qua_25 und II_eingefahren_qua_25 nur jeder 10^{19} -te und beim Wabenkörper I_neu_qua_25 und nur jeder 10^{20} -te molekulare Stoß zur chemischen Reaktion führt.

Tabelle 7.10: Darstellung der formalkinetischen Modellparameter und der spezifischen Oberflächen für die ausgewählten Wabenkörper

Wabenkörper	E [kJ/mol]	k_{∞} [1/s]	a_K [m ² /kg]
II_neu_25	383	$5,3 \cdot 10^{19}$	0,59
II_eingefahren_25	379	$7,9 \cdot 10^{19}$	0,59
I_neu_25	394	$2,6 \cdot 10^{20}$	0,46
I_eingefahren_25	355	$1,9 \cdot 10^{18}$	0,46
II,I_neu_25,40,50	359	$2,5 \cdot 10^{18}$	0,62

Ein weiteres Merkmal zur Bewertung der Aktivität ist die spezifische massenbezogene Oberfläche (a_K) der jeweiligen Wabenkörper, die dabei speziell von der Zugänglichkeit der aktiven Zentren abhängt. Denn je größer die katalytisch aktive Oberfläche pro Katalysatormasse im Wabenkörper ist, desto höher ist dessen spezifische Oberfläche und damit seine Aktivität.

Über Chemisorptionsmessungen ist die Zahl der aktiven Zentren zugänglich, jedoch nach Hagen [19] nur mit großer Sorgfalt bestimmbar und auf Prozessbedingungen nicht übertragbar.

Die spezifische Oberfläche nimmt für die untersuchten Wabenkörper in der Reihenfolge I_neu_qua_25 und I_eingefahren_qua_25 < II_neu_qua_25 und II_eingefahren_qua_25 < II,I_neu_qua_25,40,50 zu. Mit den in Tabelle 7.10 gezeigten Unterschieden in der volumenspezifischen Oberfläche des Material I und II können ebenfalls die Unterschiede in der ermittelten Aktivierungsenergie begründet werden. Es ist davon auszugehen, dass damit die Zugänglichkeit zu den freien aktiven Zentren im Material I stärker behindert wird als im Ma-

terial II. Der Vergleichswabenkörper weist neben der höchsten massenbezogenen spezifischen Oberfläche die niedrigste Aktivierungsenergie auf.

7.1.4 Wabenkörperauswahl

Sowohl die Bewertung der Reaktionstemperatur bei vorgegebenem Umsatz als auch die Bewertung der kinetischen Modellparameter führen zu dem Ergebnis, dass der Wabenkörper II_eingefahren_25 für den Abbau der Modellschubstanz am geeignetsten ist. Deshalb wurde dieser Wabenkörper für Messungen zum Schadstoffabbau der Abluftinhaltsstoffe in der Modell-Anlage ausgewählt.

Dass die Abluft der RNV-Anlage ebenso wie das Modellgas in der Modell-Anlage abgebaut wird, kann durch die Abbildung 7.10 gezeigt werden. Es ergeben sich jedoch deutliche Abweichungen in den resultierenden Umsatzgradkurven. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Abluft (Hauptkomponenten: Ethanol, Methanol, Essigsäure, Butanon und Heptan) leichter zu oxidierende Komponenten enthält als das ausgewählte Modellgas Propan. Weiter unterscheidet sich der Schadstoffabbau in der jeweiligen Schadstoffbeladung des Abluftstromes (vgl. Abbildung 7.11). Der Abluftstrom ist bei der Untersuchung des Modellgases in der Modell-Anlage mit $\tilde{y}_{\text{TOC}} = 3.252 \text{ ppm}$ um den Faktor 3 höher beladen als der jeweilige Abluftstrom bei der Untersuchung in der Modell- und der RNV-Anlage ($\tilde{y}_{\text{TOC}} = 1.099 \text{ ppm}$ bzw. $\tilde{y}_{\text{TOC}} = 848 \text{ ppm}$).

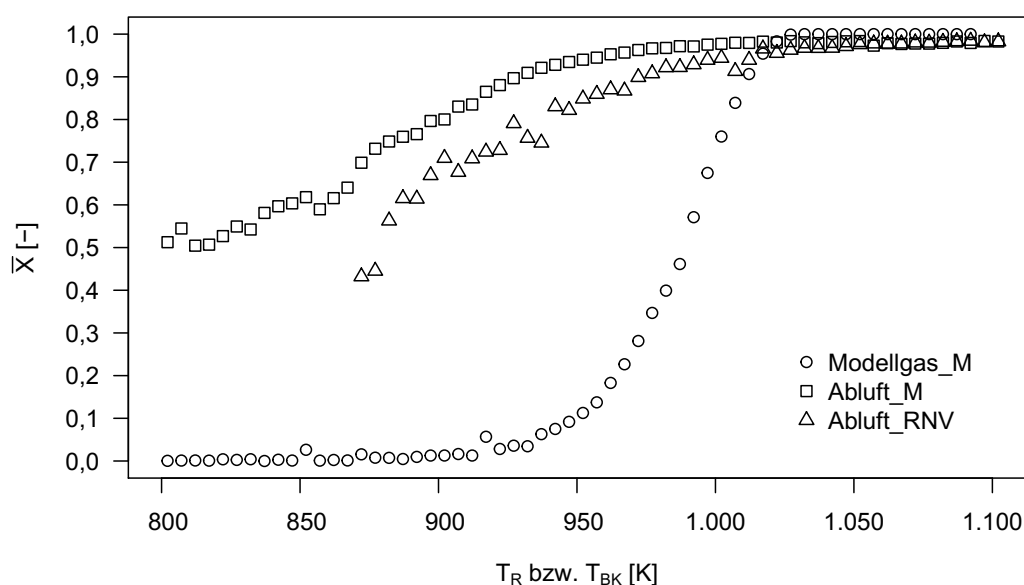


Abbildung 7.10: Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der Reaktionstemperatur für das Modellgas und der Abluft in der Modell-Anlage (Modellgas_M; Abluft_M) sowie für den Abluftstrom in der RNV-Anlage (Abluft_RNV)

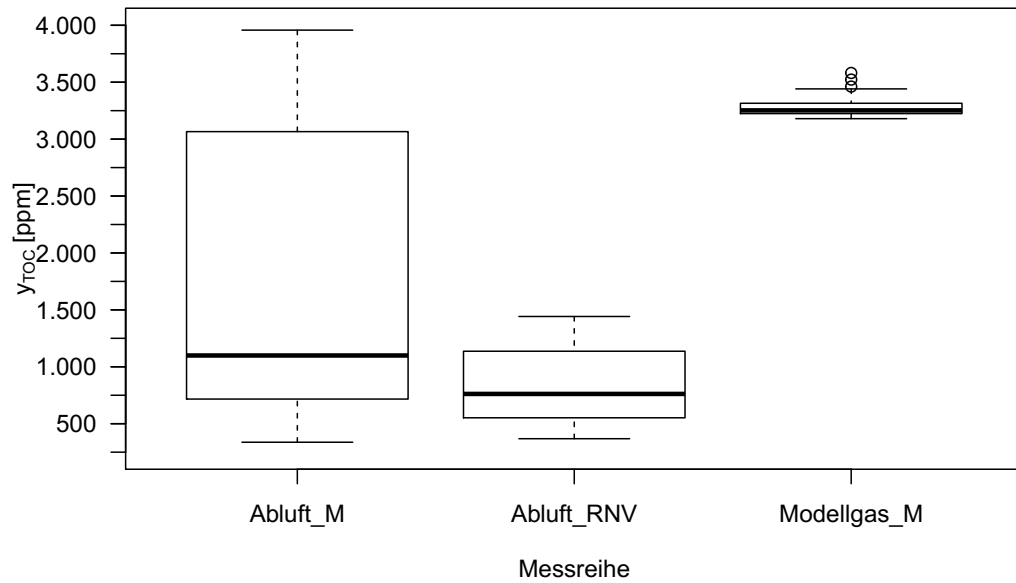


Abbildung 7.11: Verteilung der TOC-Beladung im Abluftstrom für die in 7.10 gezeigten Messreihen

Für die Bewertung der beiden Reaktoren (Modell- und RNV-Anlage) eignet sich nach Baerns der Vergleich der 1. DAMKÖHLER-Zahl, denn die spezifische Reaktorleistung ist bei vergleichbaren DAMKÖHLER-Zahlen und gleichen Reaktionsordnungen identisch und unabhängig von der zugrunde gelegten Eingangskonzentration und der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten [8]. Dies wurde für ausgewählte Umsätze überprüft und die jeweiligen Ergebnisse sind in der Tabelle 7.11 dargestellt.

Tabelle 7.11: Vergleich der 1. DAMKÖHLER-Zahl als Kenngröße der spezifischen Reaktorleistung

X [-]	Modellgas_M		Abluft_RNV		Abluft_M	
	$T_{R,axial}$ [K]	Da_I [-]	$T_{R,axial}$ [K]	Da_I [-]	$T_{R,axial}$ [K]	Da_I [-]
0,50	989,15	0,70	858,15	0,71	800,15	0,71
0,75	1.002,15	1,43	914,15	1,45	883,15	1,39
0,95	1.017,15	3,09	998,15	3,00	959,15	3,07

Dass die spezifischen Reaktorleistungen vergleichbar sind, konnte durch die gute Übereinstimmung der DAMKÖHLER-Zahlen gezeigt werden. Der jeweilige Umsatz wird jedoch, wie in der Abbildung 7.10 gezeigt, bei unterschiedlichen Temperaturen erreicht. Da das Modellgas deutlich höhere Temperaturen für den vollständigen Schadstoffabbau benötigt und die Wabenkörperauswahl konservativ bewertet wird, ist der Beweis erbracht, dass der über die Modellschadstoffmessungen ausgewählte aktivste Wabenkörper auch für den Schadstoffabbau der Abluftinhaltsstoffe geeignet ist.

Neben den beiden benannten chemisch-technischen Bewertungskriterien (Abschnitte 7.1.2 und 7.1.3) sind bei der Wabenkörperauswahl ebenfalls wirtschaftliche (Preis und Verfügbarkeit der Wabenkörper) und verfahrenstechnische Kriterien (Anwendungstemperatur und Druckverlust) berücksichtigt worden. Wie in Kapitel 5 bereits benannt, unterscheiden sich die eingefahrenen von den neuen Wabenkörpern dadurch, dass diese zuvor für mindestens sechs Monate in der RNV-Anlage der MPS-Anlage verbaut waren. Durch die in der RNV-Anlagen kondensierenden SiO_2 -Ablagerungen ist es notwendig, die Wabenkörper in regelmäßigen Abständen, aufgrund zu hohen Differenzdrucks, nass oder trocken zu reinigen. Sofern die Wabenkörper dann keine größeren mechanischen Schäden aufweisen ist es übliche Praxis, die Wabenkörper nach der Reinigungsmaßnahme wiederzuverwenden. Aufgrund dieser Vorgehensweise kann vermutet werden, dass die eingefahrenen gegenüber den neuen Wabenkörpern Aktivitätsverluste aufweisen, was durch die vorgestellten Ergebnisse in den beiden vorangegangenen Abschnitten 7.1.2 und 7.1.3 widerlegt werden kann. Eine nachhaltige Deaktivierung der Wabenkörper aufgrund von Vergiftungsvorgängen der Katalysatoroberfläche durch irreversible Adsorption von Substanzen, die die aktiven Zentren blockieren oder die Oberfläche belegen und damit mechanisch blockieren, konnte nicht nachgewiesen werden.

Vielmehr scheint es der Fall zu sein, dass sich Salze aus der Prozessluft (Fluoride, Chloride, Nitrite, Nitrate, Sulfate, Acetate, Formiate und Oxalate) der MPS-Anlage an die Wabenkörper der RNV-Anlage des Material II aufgrund der höheren offenen Porosität anlagern und somit die Aktivität der Wabenkörper erhöhen. Das kann durch die höhere spezifische massenbezogene Oberfläche der Wabenkörper des Material II gegenüber den Wabenkörpern aus dem Material I untermauert werden. Ebenso kann die Oberflächenacidität des Al_2O_3 einen positiven Beitrag zum Spalten der C-H-Bindungen leisten und die katalytische Oxidation, die auf die detektierten Übergangsmetalloxide Fe_2O_3 und Cr_2O_3 zurückgeführt wird unterstützen (vgl. Kapitel 5 und Abschnitt 2.5).

Da der Druckverlust nicht von dem verwendeten Material, sondern von der Zellzahl abhängt und nur Wabenkörper mit gleicher Zellzahl in der Wabenkörperauswahl berücksichtigt werden, wird der Druckverlust als Bewertungskriterium vernachlässigt. Ebenso verhält es sich mit dem Bewertungskriterium der Verfügbarkeit. Da nur Wabenkörper eines Herstellers ausgewählt wurden, ist die Verfügbarkeit der Wabenkörper als gleichwertig zu bewerten.

Ein weiterer Unterschied liegt im Preis der Wabenkörper. Der Wabenkörper aus Cordieritkeramik kostet 1,00 € mehr als der Wabenkörper aus Tonerdeporzellan. Durch die genannten Vorteile werden die Mehrkosten jedoch aufgewogen und sind somit vernachlässigbar.

7.2 Übertragung der Ergebnisse auf die technische Anwendung

Damit die in der Modell-Anlage erzielten Ergebnisse auf die RNV-Anlage übertragen werden können, muss der aktive Bereich des Wabenkörper berechnet werden. Da nicht im gesamten

Wabenkörper die Reaktion stattfindet, sondern nur in einem Teilbereich, der im weiteren Verlauf als Reaktionsraum definiert wird, ist auch nur dieser für die Übertragung der Ergebnisse von der Modell-Anlage auf die RNV-Anlage relevant. Dazu wurden wie in Abschnitt 7.1.1 beschrieben die axialen und radialen Temperaturprofile bewertet. Aus dem daraus abgeleiteten quasiisothermen Bereich wird der Reaktionsraum und damit auch die berücksichtigte Reaktionsfläche bestimmt. Die so ermittelte Reaktionsfläche bildet einen Hohlzylinder mit einem Kreisringdurchmesser von 0,02 m und einer Höhe von 0,10 m. In den verbleibenden Bereiche vor und nach der Reaktionszone wird unterstellt, dass dort nur Wärmeübertragungsvorgänge stattfinden. In den beiden Teilbildern der Abbildung 7.12 ist der Reaktionsraum, ebenso wie die jeweils berücksichtigten Messpunkte auf der axialen und radialen Messachse, durch grau hinterlegte Flächen angedeutet. Knapp 26 % der verfügbaren Wabenkörperfläche kann damit als Reaktionsfläche berücksichtigt werden. Die für die Übertragungsrechnung relevanten Kenngrößen sind in Tabelle 7.12 zusammengestellt.

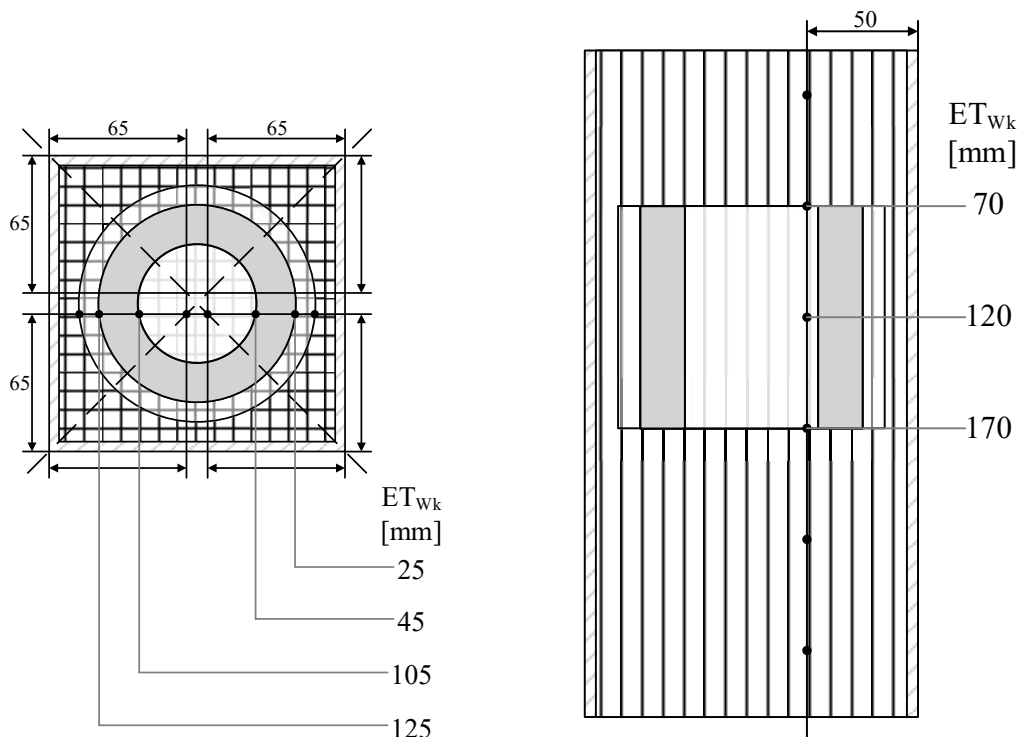


Abbildung 7.12: Kennzeichnung und Abgrenzung des quasiisothermen Bereiches im keramischen Wabenkörper unter Benennung der berücksichtigten Messpunkte. Darstellt als Schnittzeichnungen eines Wabenkörpers: Schnitt-Draufsicht (links); Schnitt-Seitenansicht (rechts).

Tabelle 7.12: Zusammenfassung der relevanten Kenngrößen für die Übertragungsrechnung

Kenngröße	Modell-Anlage	RNV-Anlage
τ_{WK} [s]	2,69	2,36
τ_R [s]	0,9	0,94
u [m _N /s]	0,11	1,27
$\dot{V}$ [m _N ³ /h]	5,55	14.000,00
$V_{R,soll}$ [m ³]	3,59E-04	0,91
$V_{R,ist}$ [m ³]	-	1,84 entspricht + 104%

Bei der Übertragungsrechnung war es entscheidend, dass die Verweilzeit im Reaktionsraum in beiden Anlagen vergleichbar ist, denn die Güte des Schadstoffabbaus wird maßgeblich von der Verweilzeit des Abluftstromes im Reaktionsraum beeinflusst. Deshalb wurde die theoretisch notwendige Menge an aktiven Wabenkörpern in der RNV-Anlage über den darin behandelten Volumenstrom und dem Reaktionsvolumen der aktiven Wabenkörper hochgerechnet. Das so ermittelte theoretische Reaktionsvolumen an aktiven Wabenkörpern beträgt 0,91 m³, was bei der untersuchten RNV-Anlage einer Wabenkörperlage entspricht. Wie in Kapitel 5 benannt war die RNV-Anlage ursprünglich bereits mit einer Lage aktiver Wabenkörper ausgestattet. Für die Überprüfung der erlangten Erkenntnisse wurde unter der Voraussetzung, dass der ursprüngliche geometrische Aufbau der Wabenkörper in der RNV-Anlage beibehalten werden soll, eine zusätzliche Lage des aktiven Wabenkörpermaterials, das in der Hauptphase aus Cordierit besteht, eingebracht. Diese Festlegung wurde getroffen, damit ein Vergleich des Abbauverhaltens der Schadstoffe zwischen der ursprünglichen und der neuen Wabenkörperbestückung der RNV-Anlage gezogen werden kann. Deshalb wurden Wabenkörper mit 40² Zellen pro Querschnitt eingebaut, obwohl sie eine geringere Aktivität aufweisen (vgl. Abbildung 7.13).

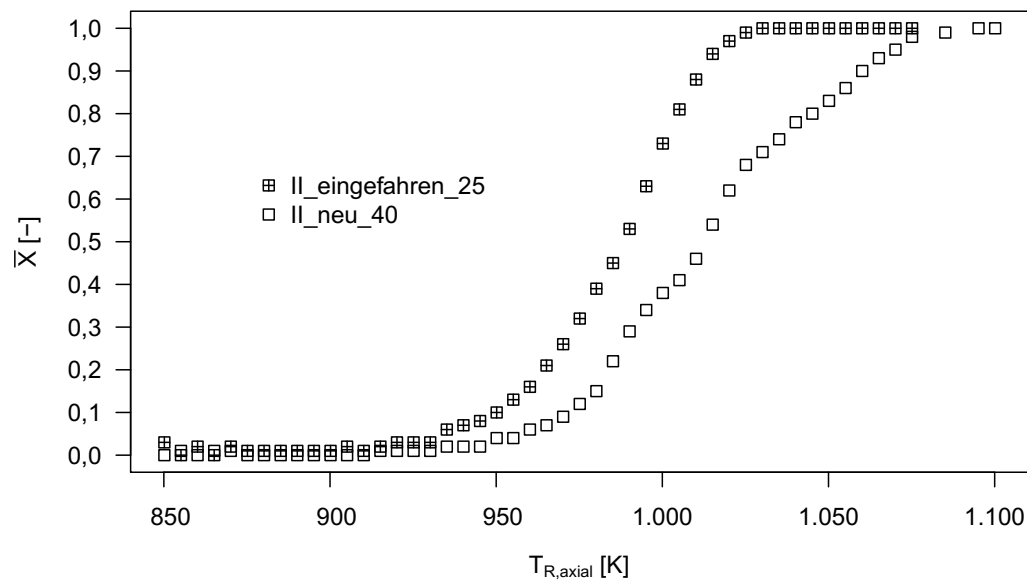


Abbildung 7.13: Darstellung der Aktivitätsunterschiede der im Großversuch untersuchten Wabenkörper mit II_eingefahren_25 ($X = 0,5$; $T_R = 985,15$ K; $X = 1,0$; $T_R = 1025,15$ K) und II_neu_40 ($X = 0,5$; $T_R = 1010,15$ K; $X = 1,0$; $T_R = 1070,15$ K)

Diese Tatsache, ebenso wie die Forderung, dass nur vollständige Wabenkörperlagen ausgetauscht werden sollen, führt zu der hohen Mehrmenge (+ 104 %) an eingebautem aktiven Wabenkörpermaterial. Weiter ist darauf hinzuweisen, dass die Mehrmenge an aktivem Wabenkörpermaterial für ideale Betriebsbedingungen hochgerechnet wurden. Dabei wurde davon ausgegangen, dass alle Kanäle der 216 Wabenkörper pro Lage ideal durchströmt werden. Im realen Anlagenbetrieb kann das nicht gewährleistet werden. Zum einen, weil ein Teil der Wabenkörper nicht komplett durchströmt werden kann, da diese auf einem Fundament platziert sind und zum anderen, weil sich im Laufe der Betriebszeit die Kanäle durch SiO_2 -Ablagerungen zusetzen. Deshalb werden Langzeitbetrachtungen zeigen, ob hier ein zu hoher Sicherheitszuschlag angesetzt wurde, oder ob beispielsweise negative Verweilzeiteinflüsse, die durch steigenden Differenzdruck verursacht werden, besser ausgeglichen werden können.

7.3 RNV-Anlage im technischen Maßstab

7.3.1 Allgemeines Betriebsverhalten

Einführend soll das allgemeine Betriebsverhalten der RNV-Anlage über relevante Betriebskenngrößen definiert werden, das dann den Bezugspunkt für die durchgeführten Vergleichsmessungen bildet. Dazu ergänzend wird auf die in Kapitel 3 gemachten Ausführungen verwiesen, die den Abluftstrom der RNV-Anlage charakterisieren.

Die relevanten Bilanzgrößen, die ein- und austretenden Stoffströme, der RNV-Anlage sind in der Abbildung 7.14 gekennzeichnet und ergänzend in Tabelle 7.13 quantifiziert.

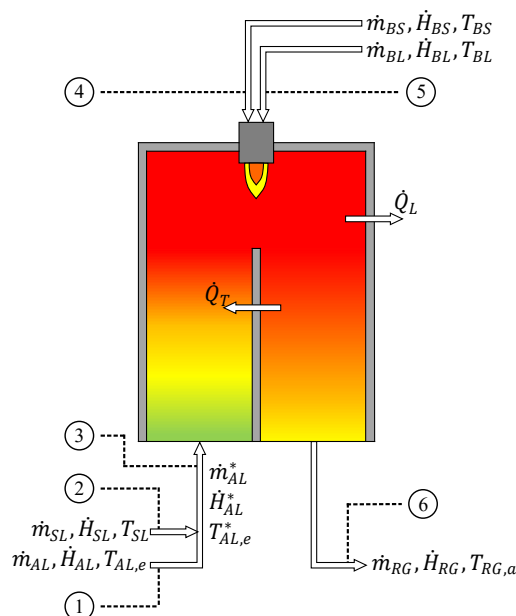


Tabelle 7.13: Quantifizierung der gekennzeichneten Bilanzierungspunkte

Nr.	$\dot{V}$ [m ³ _{N,tr} /h]	T [K]	p [hPa]
1	11.725	393	968
2	1.960	293	1.013
3	13.685	373	967
4	15	293	1.313
5	300	293	1.013
6	14.000	388	1.019

Abbildung 7.14: Kennzeichnung der relevanten Bilanzierungspunkte der technischen RNV-Anlage

Dabei beschränkt sich die Quantifizierung auf die physikalischen Messgrößen Volumenstrom, Temperatur und Druck, aus denen dann bei Kenntnis der Zusammensetzung die jeweiligen Massen- und Enthalpieströme berechnet werden können. Dafür wird die Schadstoffbeladung im Roh- und Reingasstromes der RNV-Anlage, wie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben, mit dem FID quantifiziert. Der Massen- und Enthalpiestrom des Brennstoffes wird mit den vom Erdgaslieferanten zur Verfügung gestellten Angaben zur Erdgasqualität berechnet. Der Verbrennungsluftstrom wird im Betrieb nicht geregelt, da die Verbrennungsluftmenge im Rahmen der Brennerwartung von der Wartungsfirma über das Verbrennungsluftverhältnis eingestellt wird. Bei den in der Tabelle 7.13 gemachten Angaben zum Spülluftstrom handelt es sich um eine rechnerische Größe, die sich nach der Bilanzierung der benannten Stoffströme ergibt.

Alle relevanten und messtechnisch durch das PLS erfassten Betriebskenngrößen sind in den Abbildungen 7.15 und 7.16 für einen Zeitraum von 4 h exemplarisch gezeigt. Diese belegen, dass durch die für jede Messreihe vorgenommene Eingrenzung (konstanter Trocknerbetrieb) die Betriebskenngrößen konstant um ihren Mittelwert schwanken und damit eine Vergleich-

barkeit der Messreihen gegeben ist.

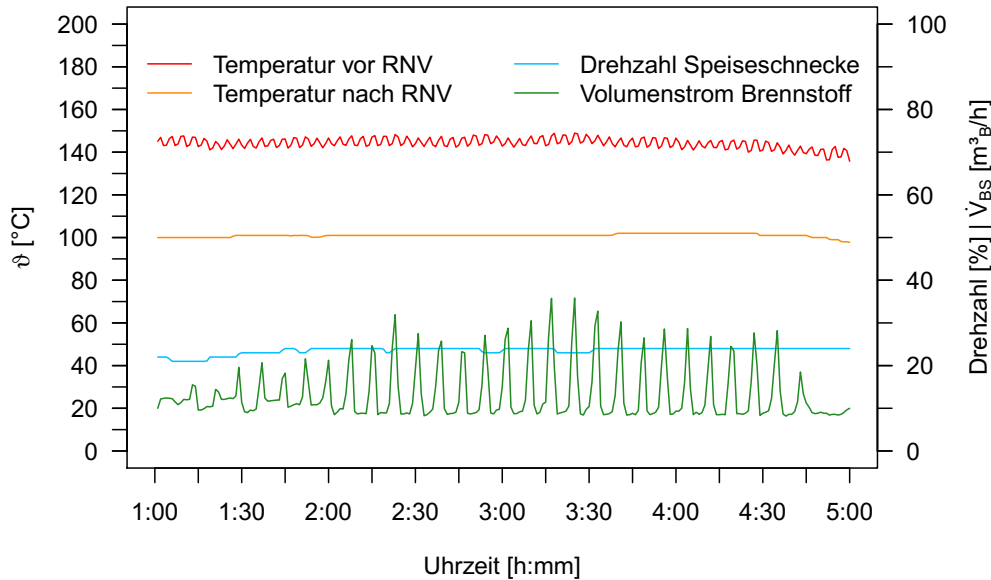


Abbildung 7.15: Zeitliche Verläufe relevanter Betriebskenngrößen (Ein- und Austrittstemperaturen, Volumenstrom des dosierten Brennstoffes sowie die Drehzahl der Speiseschnecke) der RNV-Anlage als Bezugspunkt für Vergleichsmessungen (Solltemperatur des Brenners von $850\text{ °C} \pm 30\text{ °C}$, Abluftbeaufschlagung für 60 s, Spülzyklus für 10 s)

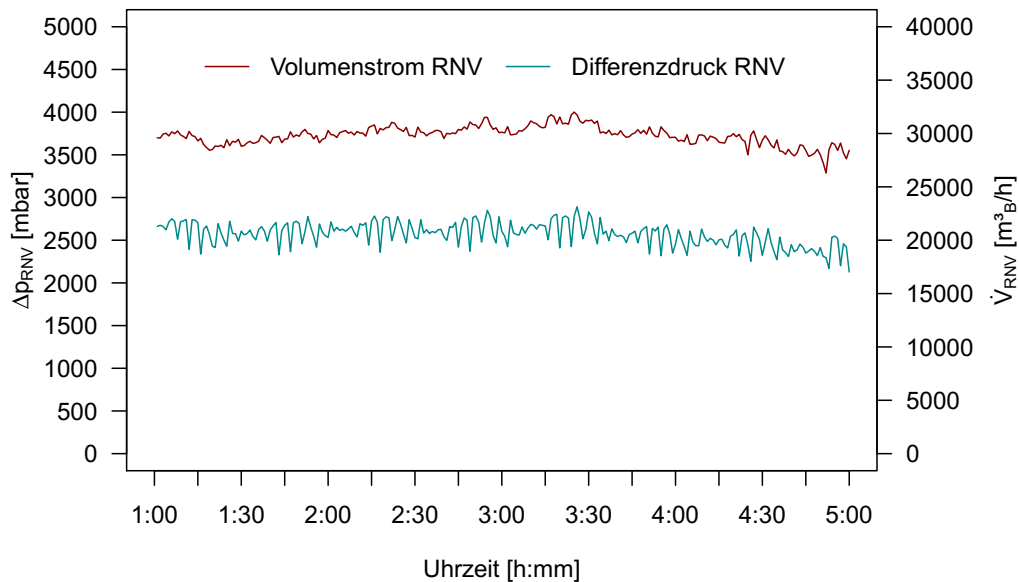


Abbildung 7.16: Zeitliche Verläufe relevanter Betriebskenngrößen (Differenzdruck und Volumenstrom) der RNV-Anlage als Bezugspunkt für Vergleichsmessungen (Solltemperatur des Brenners von $850\text{ °C} \pm 30\text{ °C}$, Abluftbeaufschlagung für 60 s, Spülzyklus für 10 s)

Dass auch das Zeitverhalten der RNV-Anlage zyklisch-stationär ist und damit die in Kapitel 2 vorgestellten Annahmen gültig sind, werden durch die Abbildungen 7.17 und 7.18 gezeigt. Hierzu sind für den Regenerator II (mittlerer Regenerator) die Ein- und Austrittstemperaturen in den Regenerator, die Temperaturen innerhalb des Regenerators und die Brennkammertemperaturen über die Zeit aufgetragen.

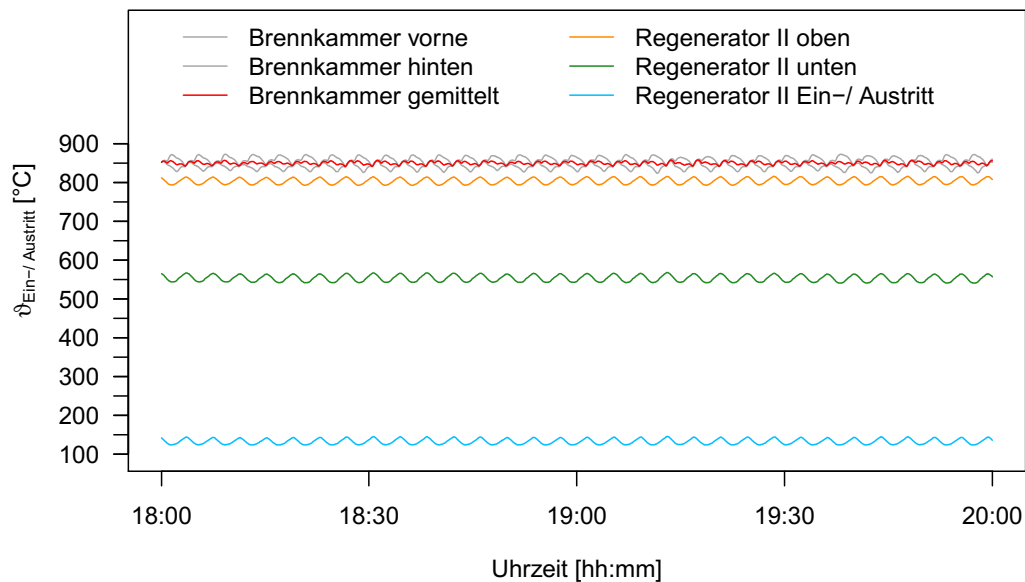


Abbildung 7.17: Darstellung der zeitlichen Temperaturverläufe im Regenerator II bei einer Solltemperatur des Brenners von 850 °C als Beleg des zyklisch-stationären Zeitverhaltens in der RNV-Anlage

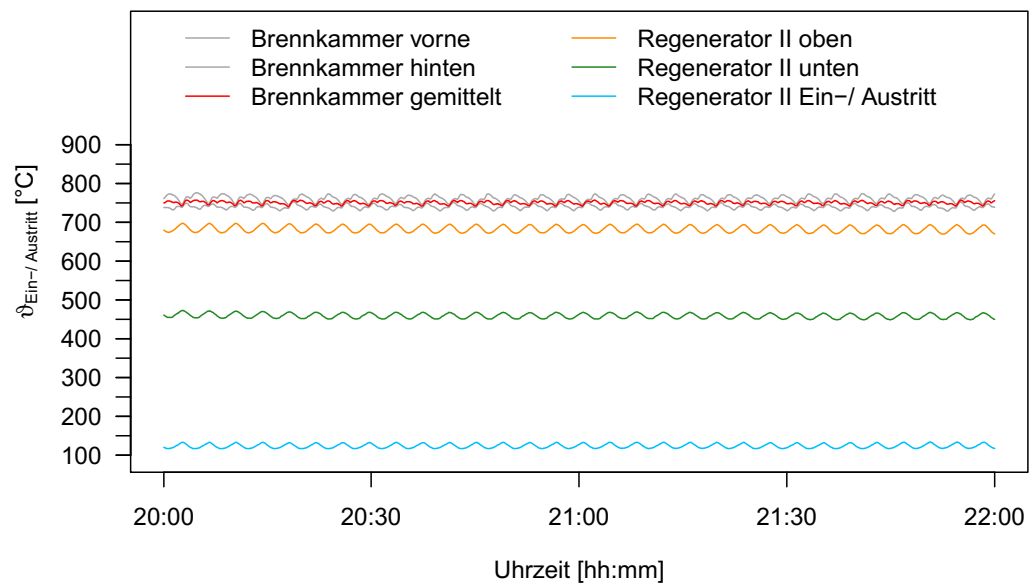


Abbildung 7.18: Darstellung der zeitlichen Temperaturverläufe im Regenerator II bei einer Solltemperatur des Brenners von 750 °C als Beleg des zyklisch-stationären Zeitverhaltens in der RNV-Anlage

Die resultierenden Temperaturverläufe sind über einen Zeitraum von 2 h, die sich in der RNV-Anlage bei einer Solltemperatur der Brennkammer von 850 °C (vgl. Abbildung 7.17) bzw. 750 °C (vgl. Abbildung 7.18) ausbilden, abgebildet. Weiter waren im dargestellten Zeitraum folgende Betriebskenngrößen eingestellt: der Brenner der RNV-Anlage war an (allothermer Betrieb), der Trockner war kontinuierlich in Betrieb, die Abluftbeaufschlagung erfolgte für 60 s und die Spülzeit betrug 10 s.

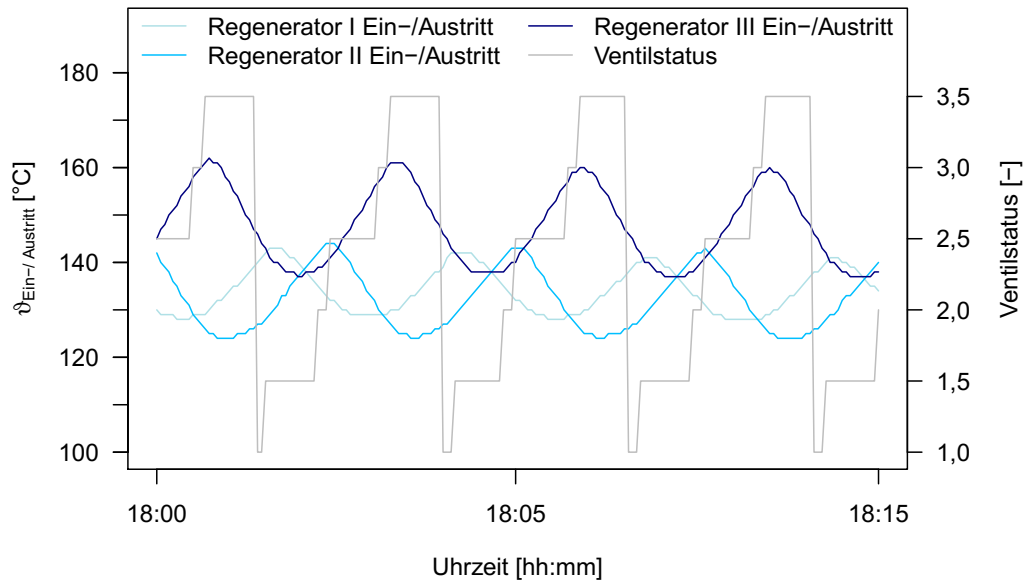


Abbildung 7.19: Zyklisch stationärer Zustand

Neben der guten Brenneinstellung, die durch das schnelle Einregeln der Solltemperatur belegt werden kann, kann auch der kontinuierliche Temperaturwechsel zwischen dem Abluft- und Reingastakt gezeigt werden. Die Umschaltung zwischen den drei Takten (Abluft-, Spülluft- und Reingastakt) ist zusätzlich in der Abbildung 7.19 für die ersten 15 Minuten der Abbildung 7.17, für die Ein- und Austrittstemperaturen in die Regeneratoren und die dazugehörigen Schaltzustände vergrößert dargestellt worden. Für die Zuordnung der jeweiligen Regeneratorbeaufschlagung mit dem entsprechenden Gasstrom in Abhängigkeit vom Schaltzustand wird auf die Tabelle 6.1 verwiesen.

Der Wechsel zwischen dem Reingas- und Ablufttakt wird durch den Wellenberg gekennzeichnet, der gleichzeitig den Beginn des Ablufttaktes bildet. Der jeweilige Temperaturverlauf erreicht zu diesem Zeitpunkt sein Maximum, weil der Regenerator durch den vorgelagerten Reingastakt maximal thermisch aufgeladen wurde. Durch die Zufuhr des kalten Abluftstromes nimmt die Temperatur bis zum jeweiligen Minimum ab, womit dann der Reingastakt beginnt. Durch die Beaufschlagung des jeweiligen Regenerators mit heißem Reingas wird dieser wieder thermisch aufgeladen und der Zyklus kann erneut beginnen. In dem genannten Zeitraum, in dem der Temperaturverlauf minimal wird, findet auch der Spüllufttakt statt. Dieser Takt ist allerdings optisch nicht eindeutig dem jeweiligen Kurvenminimum zuzuordnen. Zum einen liegt ein systematischer Fehler vor, weil die mechanische Ausführung des Umschaltsignals, d.h. die Ansteuerung der Spülluftklappen über Magnetventile, Zeit in Anspruch nimmt (3 s), der Spülzyklus um diese Zeit aber nicht verlängert wird. Zum anderen erfolgt die Datenerfassung nur in einem Zeitintervall von 5 s, was bei der Kürze des Spüllufttaktes (10 s) und

dem geringen Spülluftvolumenstrom von $1.960 \text{ m}^3_{\text{N, tr}}/\text{h}$ dazu führt, dass keine signifikanten Temperaturänderungen innerhalb des Spüllufttaktes gemessen werden können.

Insgesamt wurde gezeigt, dass die Messgrößen periodisch um einen zeitlichen Mittelwert schwanken und diese die weiterführende Berechnungen verwendet werden können. Ergänzend zu den in den Abbildungen 7.17 und 7.18 gezeigten Temperaturverläufen ist das zyklisch-stationäre Zeitverhalten für alle Regeneratoren unter Berücksichtigung der zu Beginn dieses Abschnittes beschriebenen Betriebszustände durch die Abbildung B.4 im Anhang belegt.

7.3.2 Überprüfung der Wabenkörperauswahl in der RNV-Anlage

Für den Vergleich der ursprünglichen mit der neuen WKB in der technischen RNV-Anlage wurden Messungen zum Abbauverhalten der TOC-Verbindungen durchgeführt und miteinander verglichen. Die Messdaten wurden im realen Anlagenbetrieb aufgenommen, weshalb jederzeit sichergestellt werden musste, dass der Anlagenbetrieb durch die Versuche nicht gefährdet wird und die genehmigungsrechtlichen Anforderungen zum Schadstoffabbau sicher eingehalten werden. Konkret bedeutet das, dass der Halbstundenmittelwert (HSMW) der Massenkonzentration für TOC im Reingas (β_{TOC}) unter $50 \text{ mgC}/\text{m}^3$ und ein ausreichend hoher Abbaugrad für TOC ($X \geq 90 \%$) sicherzustellen sind. Damit die Einhaltung dieser beiden Maßgaben direkt aus den Darstellungen abgelesen werden können, wird die Schadstoffbelastung des Abluft- und Reingasstromes nicht mehr als Volumenanteil sondern als Massenkonzentration abgegeben.

Verglichen wurde der Abbau bei einer Solltemperatur des Brenners von $850 \text{ °C} \pm 30 \text{ °C}$, bei $770 \text{ °C} \pm 20 \text{ °C}$ und bei $750 \text{ °C} \pm 20 \text{ °C}$, wobei der Sollwert mit $850 \text{ °C} \pm 30 \text{ °C}$ den Bezugzustand (Standardzustand) abbildet. Die reduzierte Solltemperatur des Brenners auf bis zu 750 °C wurde aus den Versuchsergebnissen in der Modell-Anlage abgeleitet (vgl. Abbildung 7.10). Dabei wurde festgestellt, dass der TOC-Abbau ab 1.000 K sicher über 90% liegt und damit die genehmigungsrechtlichen Auflagen auch mit reduzierten Solltemperatur des Brenners erfüllt werden, da für die Einschaltgrenze des Brenners eine Temperatur von 730 °C festgelegt wurde.

In der Abbildung 7.20 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen zur Temperaturabsenkung der Brennkammertemperatur in der RNV-Anlage bei der ursprünglichen und der neuen WKB vergleichend gegenübergestellt.

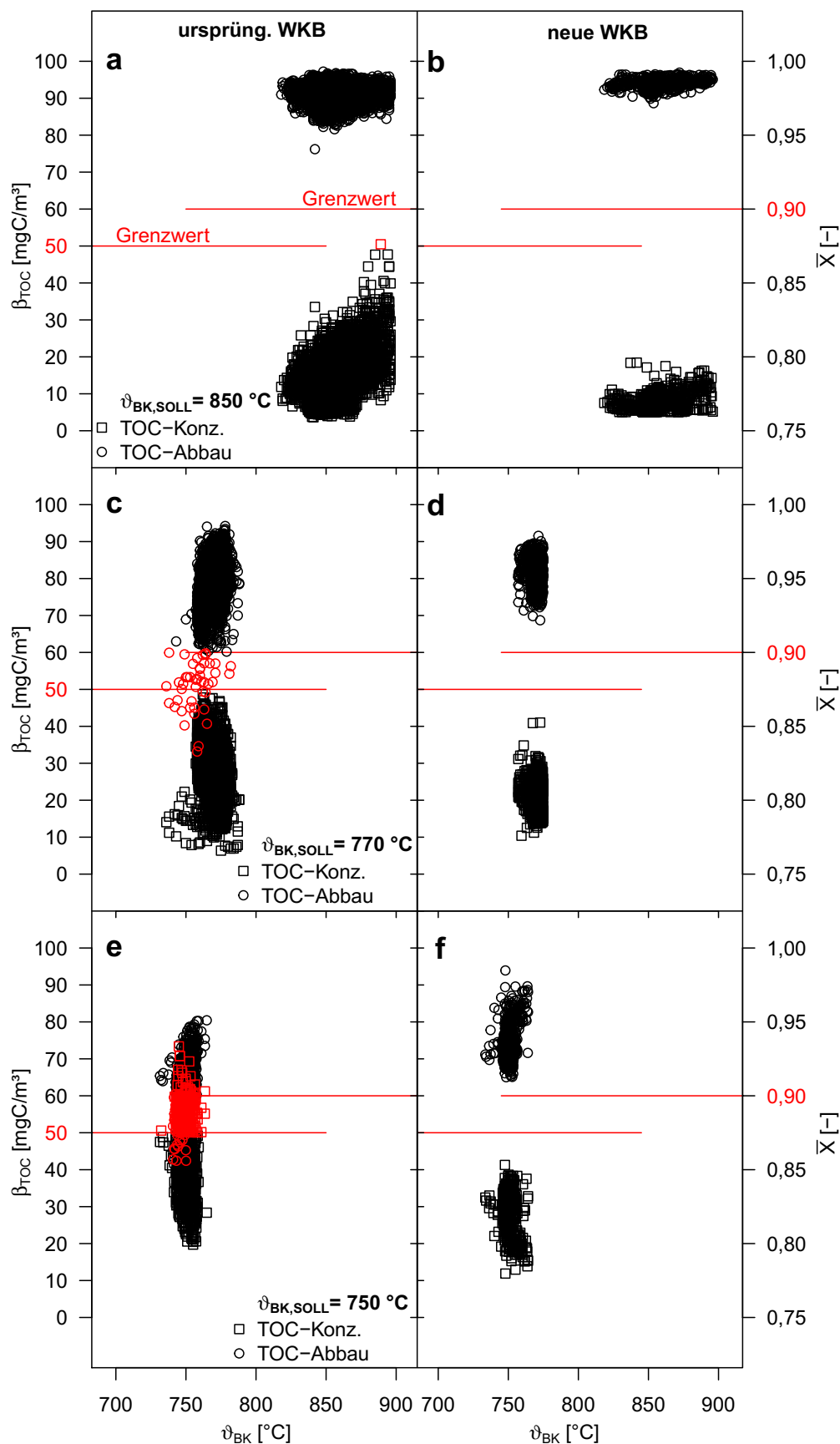


Abbildung 7.20: Abhängigkeit der TOC-Konzentration im Reingas sowie des Umsatzgrades von der Brennkammertemperatur bei verschiedenen Sollwertvorgaben des Brenners ($850\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$ (a & b), $770\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$ (c & d), $750\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$ (e & f)) bei Messungen an der RNV-Anlage mit ursprünglicher (linke Teilbilder) und neuer WKB (rechte Teilbilder).

In den linken Teilbildern der Abbildung 7.20 sind die erzielten Ergebnisse bei der ursprünglichen WKB und in rechten Teilbildern die Ergebnisse, die mit der neuen WKB der RNV-Anlage erzielt wurden, abgebildet. Für den Vergleich der beiden Messblöcke wurden aus den sekundlich aufgenommenen TOC-Beladungen Minutenmittelwerte gebildet, wobei aufgrund der Datenmenge nur jeder dritte Minutenmittelwert über die gewichtete Brennkammertemperatur aufgetragen wurde. Ebenso wurde der Umsatzgrad aufbereitet. Weiter sind Grenzwertüberschreitungen bzw. Ausreißer rot in der Darstellung hervorgehoben.

Da aufgrund der geplanten Wartungsmaßnahme (Austausch der keramischen Wabenkörper der RNV-Anlage) für die Datenaufnahme des Messblockes mit der ursprünglichen WKB wenig Zeit blieb, mussten die Versuchszeiträume verkürzt werden. Um diese bei der Datenbewertung zu berücksichtigen und damit eine Vergleichbarkeit der Messblöcke zu schaffen, wurden die Versuchsreihen mit der neuen WKB eingegrenzt. Die gewichtete Brennkammertemperaturen, die bei den Versuchsreihen mit der ursprünglichen WKB maßgeblich waren, bilden dabei die Grenzen für die Datenauswahl der Messwerte, die bei den Messungen mit der neuen WKB ausgewählt wurden.

Aus dem direkten Vergleich der Ergebnisse für beide Messblöcke wird deutlich, dass der TOC-Abbau mit der neuen WKB geringere Schwankungen aufweist und bei allen Temperaturabsenkversuchen beide Grenzwertvorgaben erfüllt werden. Bei der Temperaturabsenkung des Brenners auf $750\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$ mit der ursprünglichen WKB in der RNV-Anlage, ist diese Vorgabe nicht erfüllt worden. Die ermittelten Überschreitungen bei den Messungen an der RNV-Anlage mit der ursprünglichen WKB bei den Sollwertvorgaben von $850\text{ °C} \pm 30\text{ °C}$ und $770\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$ sind als Ausreißer zu bewerten, die aufgrund ihres kurzzeitigen Auftretens zu keiner Grenzwertüberschreitung führen würden, da der HSMW davon unbeeinflusst bleibt.

Die deutlich bessere Abbauleistung bei der reduzierten Solltemperatur von $750\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$ wird auf die neue Konfiguration der RNV-Anlage mit aktiveren Wabenkörpern zurückgeführt. Unterstützt wird dies dadurch, dass aufgrund des niedrigeren Differenzdruckes (Abbildung 7.21) mehr Regeneratorfläche für den Schadstoffabbau genutzt werden kann. Da das jedoch bei allen verglichenen Versuchsreihen der Fall ist und der Unterschied im Schadstoffabbau bei der niedrigsten Brennkammertemperatur noch deutlicher hervortritt, kann der niedrigere Differenzdruck nicht der alleinige Grund für den besseren Schadstoffabbau sein. Hinzu kommt der Effekt des besseren Schadstoffabbaus durch die aktiveren Wabenkörper in der neuen Konfiguration der RNV-Anlage.

Ein weiterer Unterschied in den verglichenen Versuchsreihen ist der Schadstoffgehalt des Abluftstromes (Abbildung 7.22).

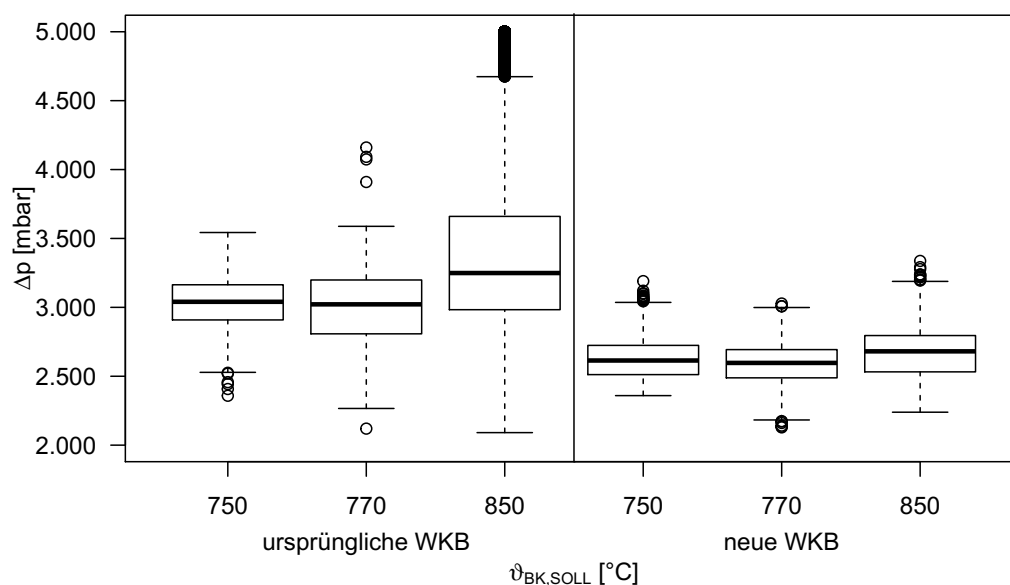


Abbildung 7.21: Streuung des Differenzdruckes der RNV-Anlage im Rahmen der in Abbildung 7.20 ausgewerteten Messreihen

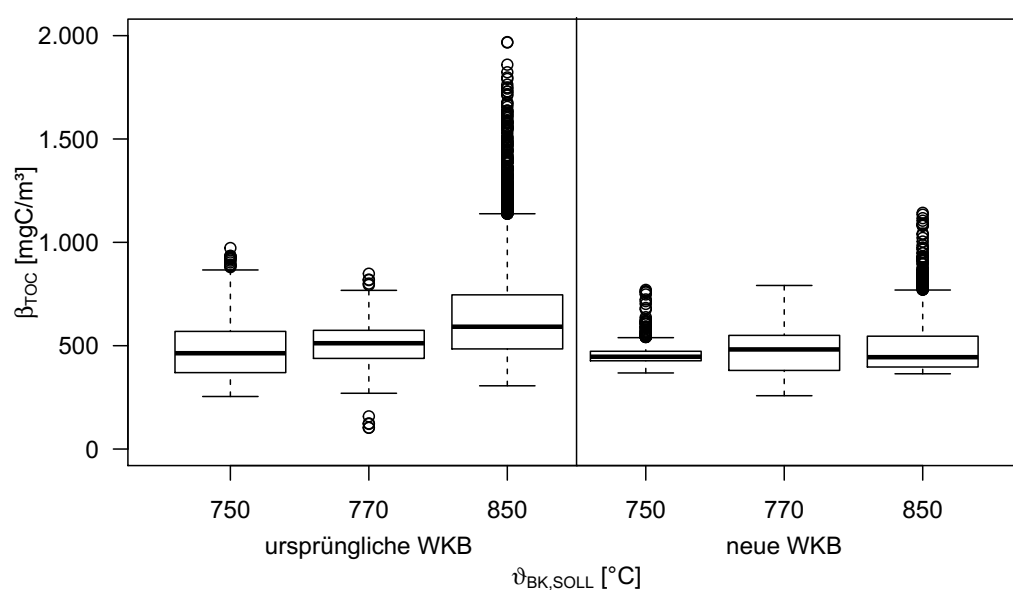


Abbildung 7.22: Streuung der TOC-Massenkonzentration im Abluftstrom der RNV-Anlage im Rahmen der in Abbildung 7.20 ausgewerteten Messreihen

Dass dies ebenfalls nicht der einzige Grund für die geringe Abbaurrate bei der ursprünglichen WKB ist, wird durch die in Abbildung 7.23 gezeigten Ergebnisse für vergleichbare Massenkonzentrationen im Abluftstrom gezeigt. Dargestellt ist der TOC-Abbau an der neuen und ursprünglichen WKB für den autothermen Betrieb in der RNV-Anlage bei herabgesetzter Solltemperatur des Brenners ($750\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$). Die zusätzliche Eingrenzung des autother-

men Betriebes wurde gewählt, damit der Schadstoffabbau nur von der Massenkonzentration und damit vom Energiegehalt des Abluftstromes und den jeweiligen Temperaturen in den Regeneratoren abhängt.

Da somit der TOC-Abbau selbsterhaltend unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen abläuft. Die Massenkonzentration des Abluftstromes schwankte im gezeigten Beispiel zwischen 750 mgC/m^3 und 1.300 mgC/m^3 . Im Unterschied zu der in der Abbildung 7.20 gezeigten Versuchsreihe kann hier die behördlich geforderte Abbaurate für beide Wabenkörperkonfigurationen sicher eingehalten werden. Dies bestätigt, dass der TOC-Abbau mit der neuen WKB stabiler und auf einem höheren Niveau verläuft. Die sichere Grenzwerteinhaltung ist auf das höhere Temperaturniveau zurückzuführen, was im hier gezeigten Fall des autothermen Betriebes zwischen 740°C und 950°C schwankt, im zuvor gezeigten Beispiel zwischen 731°C und 765°C .

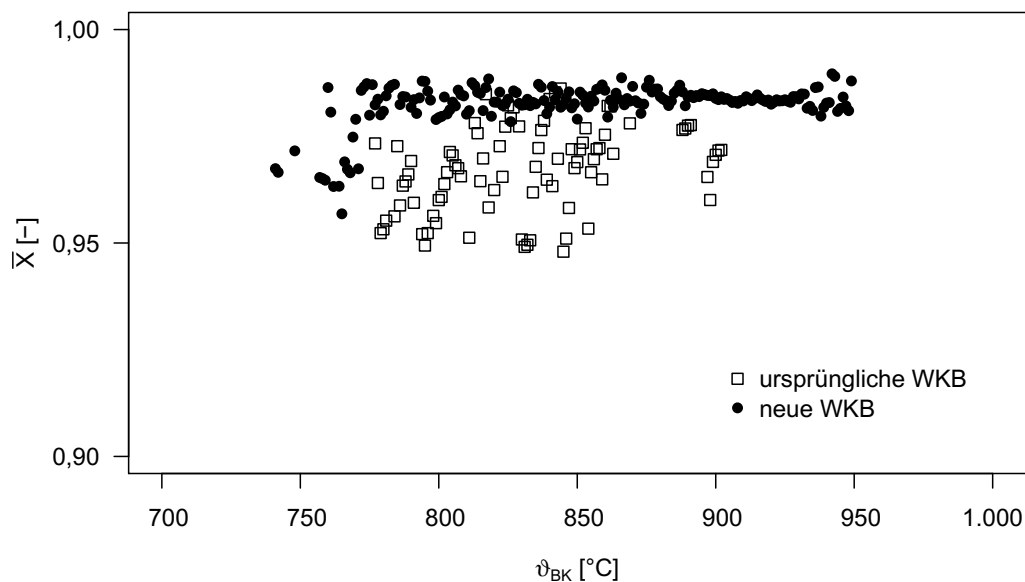


Abbildung 7.23: Abhängigkeit des mittleren Umsatzgrades von der Brennkammertemperatur bei ursprünglicher und neuer WKB bei herabgesetzter Solltemperatur des Brenners auf $750^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ (autothermer Betriebszustand)

Das höhere Temperaturniveau im autothermen Betrieb ist demnach auf den höheren Schadstoffgehalt des Abluftstromes zurückzuführen.

Ebenfalls bilden sich, speziell bei reduzierten Solltemperaturen des Brenners und erhöhten Schadstoffgehalten, zwei Temperaturmaxima aus, die in den Regeneratorraum hineinwandern. Dieser Effekt wurde bereits in [49] diskutiert.

Dafür wird auf die Abbildungen 7.24 bis 7.26 verwiesen, die die Temperaturprofile bei verschiedenen Brennkammertemperaturen für die ursprüngliche (gestrichelte Linien) und die neue (durchgezogene Linien) WKB über den normierten Strömungsweg (vgl. Abbildung 6.7) darstellen.

An dieser Stelle sei weiter darauf hingewiesen, dass die dargestellten Linien lediglich die Punkte verbinden und keine modellierten Messwerte darstellen.

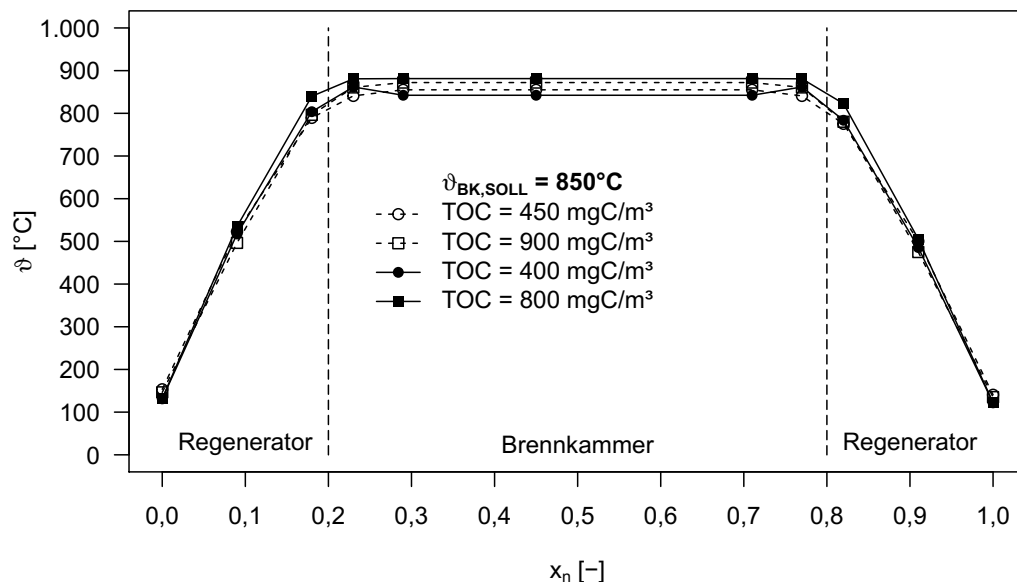


Abbildung 7.24: Vergleich der Temperaturprofile in Abhängigkeit von der Schadstoffbelastung bei Messungen an der RNV-Anlage mit ursprünglicher (gestrichelte Linien) und neuer (durchgezogene Linien) WKB bei Solltemperatur des Brenners $850 \pm 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$

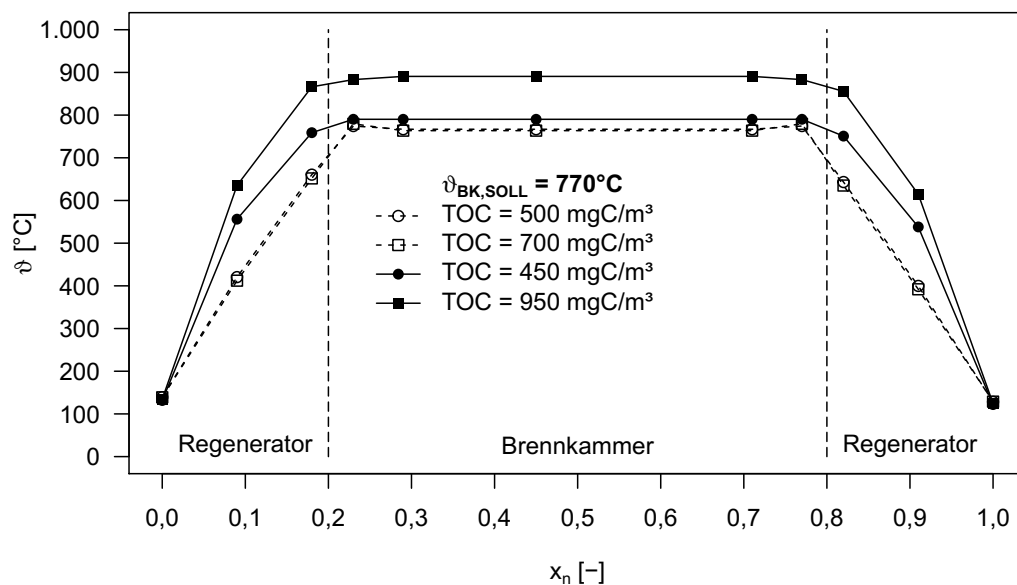


Abbildung 7.25: Vergleich der Temperaturprofile in Abhängigkeit von der Schadstoffbelastung bei Messungen an der RNV-Anlage mit ursprünglicher (gestrichelte Linien) und neuer (durchgezogene Linien) WKB bei Solltemperatur des Brenners $770 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

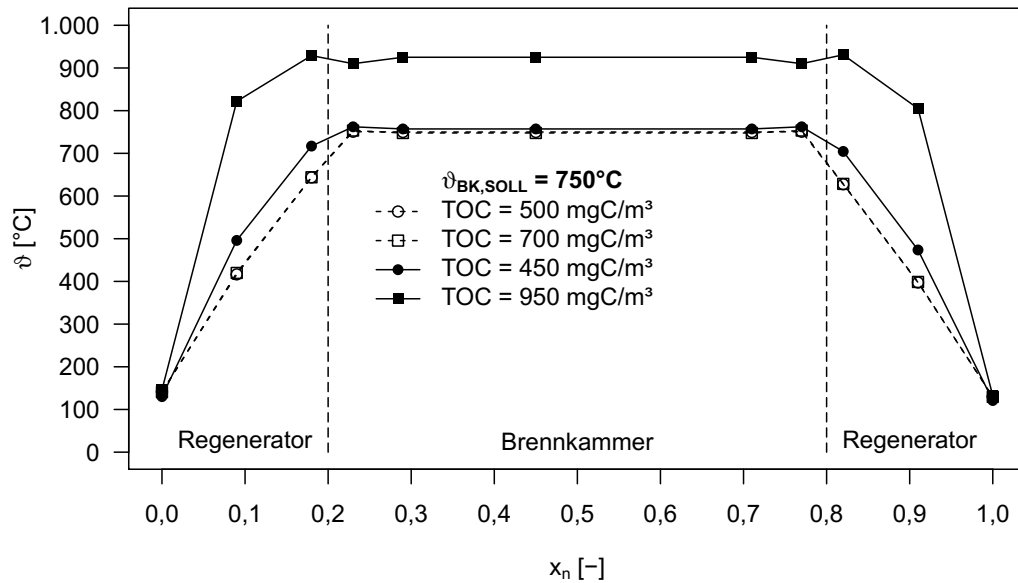


Abbildung 7.26: Vergleich der Temperaturprofile in Abhängigkeit von der Schadstoffbelastung bei Messungen an der RNV-Anlage mit ursprünglicher (gestrichelte Linien) und neuer (durchgezogene Linien) WKB bei Solltemperatur des Brenners 750 ± 20 °C

Eine Unterscheidung der Schaltzustände des Brenners (autothermer oder allothermer Betrieb) wird an dieser Stelle nicht gezeigt, für eine bessere Vergleichbarkeit der Messergebnisse wurden die Darstellungen der Temperaturprofile auf das untere (Q1) und obere (Q3) Quantil der im Abluftstrom der RNV-Anlage gemessenen Schadstoffgehalte beschränkt. Bei dem Vergleich der jeweiligen TOC-Massenkonzentration, unter der Berücksichtigung der jeweiligen unteren Quantile, kann für jede Sollwerttemperatur des Brenners festgestellt werden, dass das Temperaturniveau bei den Messungen mit der neuen WKB höher ist als bei Messungen mit der ursprünglichen WKB (vgl. Abbildungen 7.24 bis 7.26). Der Vergleich der unteren Quantilsangaben wurde gewählt, da diese maximal um 50 mgC/m^3 voneinander abweichen.

Neben der Ausbildung der zwei Temperaturmaxima im Regeneratorraum, die durch höhere Schadstoffgehalte verursacht werden und für die Verläufe der reduzierten Brennkammertemperaturen gezeigt werden konnte, kann für alle Messreihen eine generelle Verschiebung der Temperaturprofile hin zu höheren Maximaltemperaturen festgestellt werden. Für das Temperaturprofil ($\beta_{\text{TOC}} = 1.250 \text{ mgC/m}^3$) (vgl. Abbildung 7.26), das mit der neuen WKB bei einer Solltemperatur des Brenners von 750 °C aufgenommen wurde, wirken sich die Temperaturmaxima in den Regeneratoren soweit aus, dass die Brennkammertemperatur absinkt. Nach Reindorf et al. [49] wird dieser Effekt dadurch begründet, dass durch die Erhöhung der Schadstoffkonzentration auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation erhöht wird, sodass der Abbau früher beginnt und folglich auch früher abgeschlossen ist. Damit verbunden ist die Verschiebung der Temperaturprofile in den Regeneratorraum und durch die regelmäßige Umschaltung der Strömungsrichtung kommt es zur Ausbildung der beiden Temperaturmaxima.

Die von Reindorf et al. [49] hergeleitete Erklärung zu der Ausbildung des Temperaturplateaus anhand berechneter Temperaturprofile kann auf das hier gemessene Temperaturprofile übertragen werden. Dabei wird ausgehend davon, dass für die Berechnungen eine adiabate Temperaturführung zugrunde gelegt wird, ausgeführt, dass das Plateau sich ausbildet, weil die Wärme, die von den Temperaturmaxima der Regeneratoren zur kälteren Mitte des Reaktors, d.h. der Brennkammer, transportiert wird, nicht abgegeben wird. Darüber hinaus kann die Ausbildung des Temperaturminimums in diesen Fällen auf Wärmeverluste zurückgeführt werden, das durch die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Wärmeabfuhr und Wärmeverlusten begrenzt wird [49].

Die weitere Diskussion, der aus den Temperaturabsenkversuchen ermittelten Temperaturprofile, wird im Folgenden auf die beiden Grenzfälle ($\vartheta_{\text{BK,Soll}} = 850 \pm 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\vartheta_{\text{BK,Soll}} = 750 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) beschränkt. Dies wird damit begründet, dass zum einen die Datenhäufigkeit bei diesen beiden Messreihen höher ist und zum anderen die resultierenden Temperaturverläufe bei den Messungen mit einer Sollwertvorgabe des Brenners von $\vartheta_{\text{BK,Soll}} = 770 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ stets zwischen den gezeigten Grenzfällen liegen (vgl. Abbildung 7.25).

Dafür wurden für die Messreihen an der ursprünglichen und der neuen WKB für beide Sollwertvorgaben des Brenners repräsentative TOC-Klassen ausgewählt, die bei beiden Messblöcken ähnlich häufig auftraten. Damit ist davon auszugehen, dass die Ausbildung des Temperaturprofils von der WKB abhängt, weil alle weiteren Parameter möglichst konstant gehalten wurden. Den Messreihen bei einem Sollwert des Brenners von $850 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ lag eine Massenkonzentration von 450 mgC/m^3 zugrunde, bei den Messreihen mit einem vorgegeben Sollwert des Brenners von $750 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ betrug die Massenkonzentration 650 mgC/m^3 .

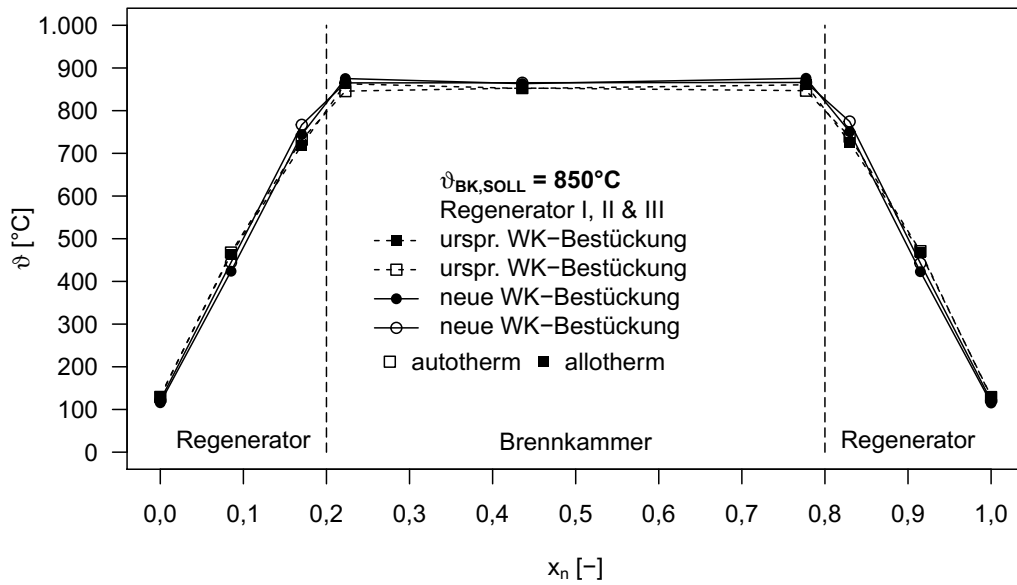


Abbildung 7.27: Darstellung der Temperaturprofile (separiert nach auto- und allothermen Betriebszuständen) über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 850 \pm 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\beta_{TOC} = 650 \text{ mgC/m}^3$ bei Messungen in der RNV-Anlage mit ursprünglicher und neuer WKB

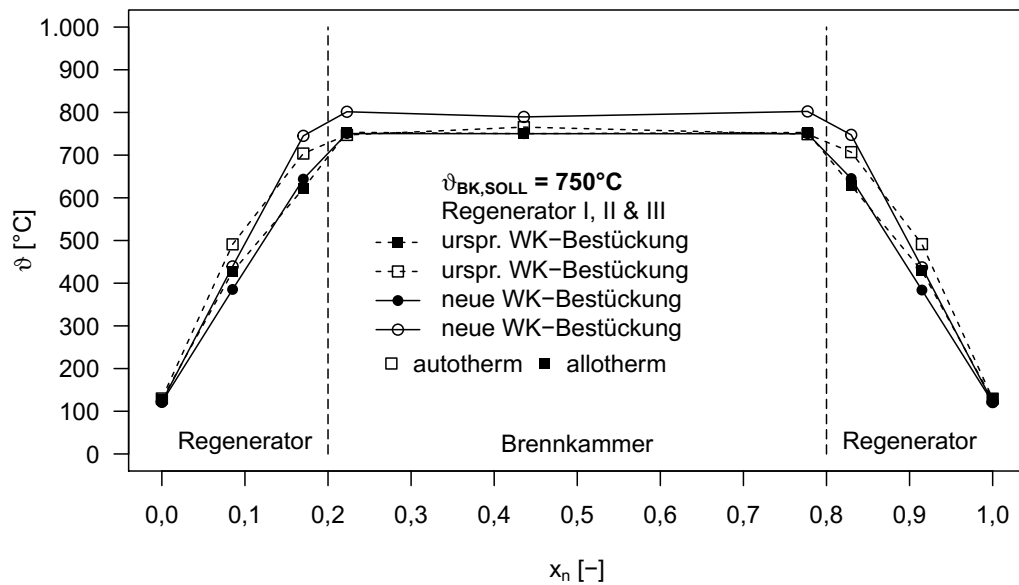


Abbildung 7.28: Darstellung der Temperaturprofile (separiert nach auto- und allothermen Betriebszuständen) über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 750 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\beta_{TOC} = 450 \text{ mgC/m}^3$ bei Messungen in der RNV-Anlage mit ursprünglicher und neuer WKB

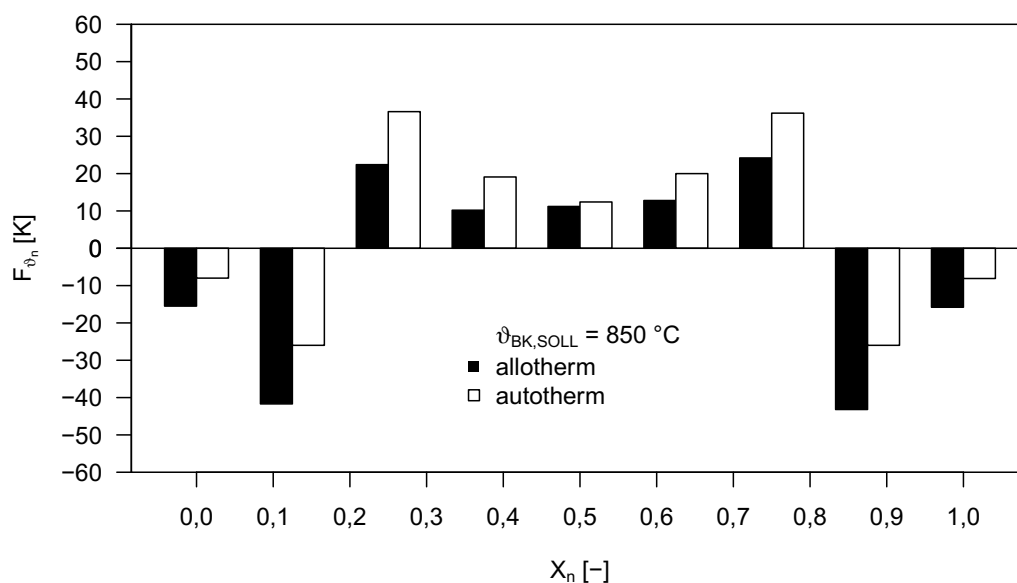


Abbildung 7.29: Darstellung der absoluten Temperaturdifferenzen (separiert nach auto- und allothermen Betriebszuständen) über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 850 \pm 30 \text{ °C}$ und $\beta_{TOC} = 650 \text{ mgC/m}^3$ bei Messungen in der RNV-Anlage mit ursprünglicher und neuer WKB

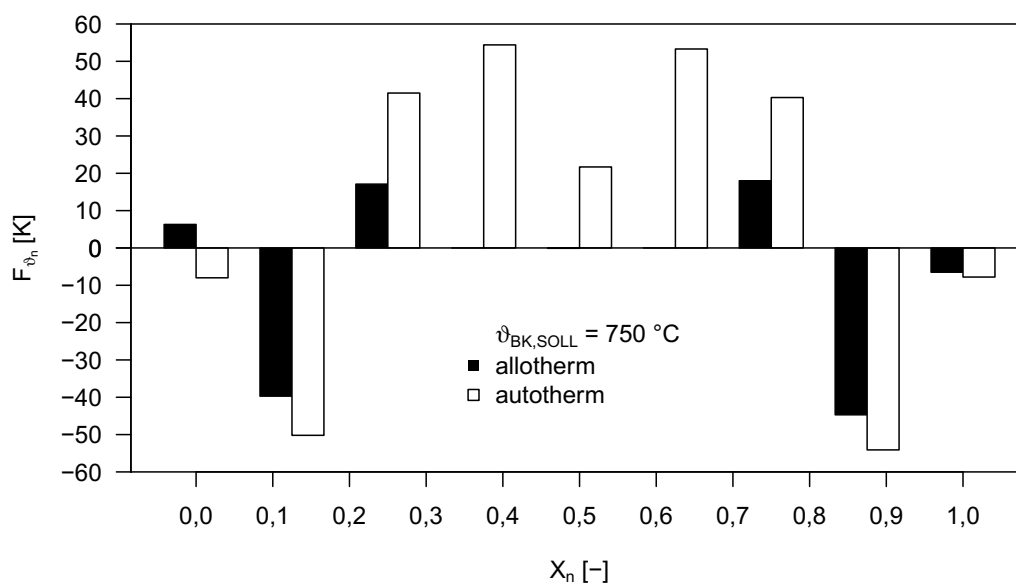


Abbildung 7.30: Darstellung der absoluten Temperaturdifferenzen (separiert nach auto- und allothermen Betriebszuständen) über den normierten Strömungsweg für $\vartheta_{BK,Soll} = 750 \pm 20 \text{ °C}$ und $\beta_{TOC} = 450 \text{ mgC/m}^3$ bei Messungen in der RNV-Anlage mit ursprünglicher und neuer WKB

Die resultierenden Temperaturverläufe wurden in den Abbildungen 7.27 und 7.28 nach auto- und allotherme Betriebszuständen separiert und für die jeweilige Sollwertvorgabe

des Brenners ($\vartheta_{\text{BK,Soll}} = 850 \pm 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\vartheta_{\text{BK,Soll}} = 750 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) über den normierten Strömungsweg dargestellt. Ergänzend dazu sind die absoluten Temperaturdifferenzen zwischen den Messreihen mit der neuen und ursprünglichen WKB für den auto- und allothermen Betrieb gebildet und in den Abbildungen 7.29 und 7.30 aufgetragen worden.

Festzustellen ist, dass im relevanten Temperaturbereich, in dem der Schadstoffumsetzung stattfindet, eine positive Temperaturdifferenz zugunsten der neuen WKB auftritt und diese im autothermen Betriebszustand höher ist als im allothermen Betriebszustand. Relevant ist der Temperaturbereich deshalb, weil das Temperaturniveau hoch genug ist damit die Schadstoffumsetzung ablaufen kann. Weiter ist anzumerken, dass der Temperaturmesswert an der Position x_2 (vgl. Tabelle 6.2) genau zwischen den beiden aktiven Wabenkörperschichten aufgenommen wird. Demnach ist, bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen, die Temperaturerhöhung in diesem Bereich auf die Freisetzung von Reaktionswärme aufgrund von bereits begonnenen Schadstoffumsatz zurückzuführen. Denn wenn, wie in Abschnitt 2.4 ausgeführt, über die Temperaturprofile auch der Reaktionsort festgelegt wird und daraus resultierend auch das Verhältnis der genutzten Wärmeübertragungsfläche (A_Z) zur gesamten Wärmeübertragungsfläche (A_T), kann von einer Verschiebung des Reaktionsortes in den Regeneratorraum hinein ausgegangen werden. Die Gültigkeit dieser Aussage ist im Anhang für weitere TOC-Konzentrationsklassen belegt (vgl. Abbildungen B.6 und B.7).

Wenn dieser überautotherme Zustand jedoch länger anhält, ist die Folge, dass durch die Brennerregelung zuviel Energie dem Prozess zugeführt wird, weil der Schadstoffumsatz bereits aufgrund der ausreichend hohen Temperaturen im Regeneratorraum stattfindet, die Brennkammertemperatur aber abnimmt und deshalb dem Prozess mehr Erdgas zugeführt wird. Das Verhalten der wandernden Brennzone ist bekannt und u.a. von Nieken [36] im Rahmen von Untersuchungen an Festbettreaktoren mit periodischer Strömungsumkehr gezeigt sowie dessen Auftreten bei RNV-Anlage von Reindorf et al. [48, 49, 52] diskutiert worden und folglich wird abgeleitet, dass die Brennkammertemperatur als alleinige Regelgröße nicht ausreichend ist. Weiter wurden Lösungsansätze vorgestellt, die eine Alternative zur aktuell in der Praxis eingesetzten Regelung der Brennkammertemperatur bilden könnten, um damit den unerwünschten Effekt des Brennstoffmehrverbrauches im überautothermen Betrieb aufgrund der absinkenden Brennkammertemperatur entgegenzuwirken. Neben der Verdünnung des Abluftstromes mit Frischluft, der Auskopplung eines Reingasteilstromes aus dem Brennraum und der Reduzierung der Wärmeübertragungsfläche wurde auch die Regelung nach der Maximaltemperatur im Regeneratorraum vorgeschlagen [48, 49, 52]. Die genannten Lösungsansätze wurden aus Simulationsergebnissen abgeleitet. Die Anpassung der von Reindorf vorgeschlagenen Regelung des Brenners, nach der Maximaltemperatur im Regeneratorraum unter der Berücksichtigung des Schadstoffgehaltes des Abluftstromes, der durch die Installation einer kontinuierlichen TOC-Messung mittels FIDs realisiert werden könnte, wäre ein weiterer Vorschlag. Durch die Auswertung der FID-Messwerte kann über die in

Kapitel 3 abgeleiteten Kenngrößen den TOC-Messwerten ein Energiegehalt zugeordnet werden, der dann in Kombination mit den aufgenommenen Temperaturmessdaten ausgewertet werden könnte. Konkret würde das für die in den Abbildungen 7.27 bzw. 7.29 ausgewertete Messreihe für den allothermen Betriebszustand bei $\vartheta_{\text{BK,Soll}} = 850 \pm 30 \text{ °C}$ und $\beta_{\text{TOC}} = 650 \text{ mgC/m}^3$ bedeuten, dass wenn die entsprechende Massenkonzentration von 650 mgC/m^3 detektiert werden würde und im unteren Temperaturfühler des Regeneratorraumes 456 °C statt 435 °C sowie beim oberen Temperaturfühler Temperaturen von 785 °C statt 761 °C der Brenner bereits abgeschaltet werden könnte (vgl. Tabelle 7.14). Bei der aktuellen Regelung schaltet der Brenner bei einer Sollwertvorgabe von 850 °C bei 880 °C ab und erst dann befindet sich die RNV-Anlage im autothermen Betrieb, was im dargestellten Beispiel einen Gasverbrauch von 11 m^3 (124 kWh) ausmacht. Da die Optimierung der Brennerregelung nicht der Fokus dieser Arbeit ist, soll dies nur der Vollständigkeit halber erwähnt und nicht weiter diskutiert werden.

Tabelle 7.14: Kennzeichnung der Temperaturmesswerte auf dem normierten Strömungsweg als Beispiel für eine mögliche Optimierung der Brennerregelung für den auto- und allothermen Betrieb der RNV-Anlage bei $\vartheta_{\text{BK,Soll}} = 850 \pm 30 \text{ °C}$ und $\beta_{\text{TOC}} = 650 \text{ mgC/m}^3$

Betriebszustand	Temperatur	$x_n [-]$								
		0,00	0,09	0,17	0,22	0,46	0,78	0,83	0,91	1,00
allotherm	$\vartheta_{x_n} \text{ °C}$	119	435	761	874	861	873	738	415	114
autotherm	$\vartheta_{x_n} \text{ °C}$	125	456	785	867	865	864	763	434	119

Begünstigt wird der oben beschriebene Effekt der Temperaturwanderung in den Regeneratorraum durch die hohen Abluftvorwärmegrade, die bei RNV-Anlagen realisiert werden können. Der aus den experimentellen Daten berechnete Abluftvorwärmegrad beträgt 98% , sodass lediglich die verbleibenden 2% durch Erdgas, oder durch den Energiegehalt der Schadstoffe im Abluftstrom aufgebracht werden müssen, damit die Anlage selbsterhaltend (autotherm) arbeitet. Ein Grund für den sehr hohen Abluftvorwärmegrad ist, dass die Abluft in den MPS-Anlagen mit über 100 °C in die RNV-Anlagen eintritt, bei RNV-Anlagen in MBA-Anlagen ist die Ablufteintrittstemperatur mit ca. 30 °C deutlich kälter und es muss entsprechend mehr Energie zur Vorwärmung der kälteren Abluft aufgebracht werden.

7.3.3 Simulation

Im Rahmen einer Bachelorarbeit [45] wurden die im Abschnitt 2.4 gezeigten Zusammenhänge angewandt und in Anlehnung an [51] ein vereinfachtes Modell für die ablaufenden, thermodynamischen Prozesse in der untersuchten RNV-Anlage einer MPS-Anlage abgeleitet.

Die Prozesssimulation erfolgte mit CHEMCAD, da dieses Simulationsprogramm die Möglichkeit bot, eigene Unit Operations in die Software einzubinden. Um dies zu realisieren wurde eine Schnittstelle (Visual Basic of Applications (VBA)) genutzt, die es ermöglicht das

Simulationsprogramm mit Excel zu verknüpfen. Darüber wurde dann die Unit Operation eines regenerativen Wärmetauschers programmiert und eingebunden.

Ein erstes Teilziel der Simulation ist es, die experimentell ermittelten Temperaturprofile mathematisch möglichst exakt nachzubilden. Dazu wurden die für verschiedene TOC-Klassen experimentell ermittelten Temperaturprofile mit den Modellierungsergebnissen verglichen, wobei nur die Temperaturprofile berücksichtigt wurden, die im Regelbetrieb aufgenommen wurden und deren Datengrundlage eine ganze Vollperiode abbildet (Definition Vollperiode vgl. Seite 28). Für die bewerteten Vollperioden sind die Temperaturen entlang des normierten Strömungsweges (vgl. Tabelle A.3) ausgewertet worden und bilden das jeweilige Temperaturprofil der Vollperiode, welches nach den TOC-Klassen sortiert wird. Ein zweites Teilziel der Simulation ist, neben der genaueren Bestimmung der Temperaturen an bestimmten Positionen des Temperaturprofils, die genauere Bestimmung des Zündpunktes. Durch den festgelegten Messaufbau in der RNV-Anlage können die Temperaturmesspunkte im Rahmen von experimentellen Untersuchungen nicht einfach verschoben werden, weshalb zunächst die Übereinstimmung der generellen Temperaturprofile bestätigt werden soll.

Die Güte der Modellierung soll anhand der Abbildungen 7.31 und 7.32 diskutiert werden. Dafür ist zunächst hervorzuheben, dass bis dato nur Temperaturprofile modelliert wurden, deren experimentell ermittelten Temperaturmessdaten im autothermen Betrieb bei einer Solltemperatur des Brenners von $\vartheta_{\text{BK,Soll}} = 750 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhoben wurden.

Die in den Abbildungen 7.31 und 7.32 dargestellten Kurvenverläufe für die modellierten Temperaturprofile werden aufgrund der in der Simulation vorgenommenen Vereinfachungen auf die Kaltperiode (Definition Kaltperiode vgl. Seite 28) beschränkt. Die Simulation berechnet mit der fest hinterlegten Zündtemperatur und mit der adiabaten Temperaturerhöhung, die für die jeweils gemessene TOC-Klasse ebenfalls hinterlegt ist, die Brennkammertemperatur. Die hinterlegte Zündtemperatur wurde aus den aufgenommenen Prozessdaten bestimmt und ist als prozessspezifischer Richtwert aufzufassen. Die für die Simulation der Temperaturprofile verwendete Zündtemperatur ist die experimentell ermittelte Grenztemperatur, in der der allotherme Betriebszustand in den autothermen Betriebszustand übergeht. Aus dieser wird dann mittels der Gleichung 2.16 der Anteil der genutzten Wärmeübertragungsfläche und damit der Zündpunkt berechnet. Das Erreichen des Zündpunktes wird in den Abbildungen 7.31 und 7.32 durch den Steigungswechsel deutlich. Bis zum Erreichen des Zündpunktes ist im modellierten Temperaturprofil eine steilere Steigung zu verzeichnen, die nach dem Erreichen des Zündpunktes abfällt. Der Steigungswechsel kann sowohl dem experimentell ermittelten Temperaturprofil, als auch dem modellierten Temperaturprofil entnommen werden. Die Steigungen stimmen jedoch nicht überein. Speziell bei höheren TOC-Beladungen der Abluft kann durch die Modellierung gezeigt werden, dass der Zündpunkt mehr in den Regenerator hinein wandert. Dies ist bei den experimentell ermittelten Temperaturprofilen nicht möglich, weil der Temperaturmesspunkt festgelegt ist und die Linien nur eine Verbindung zwischen den

Punkten darstellen. Bei den modellierten Verläufen wird der Zündpunkt wie oben beschrieben berechnet und dann die Temperaturen an den übrigen, festgelegten Temperaturmesspunkten bestimmt.

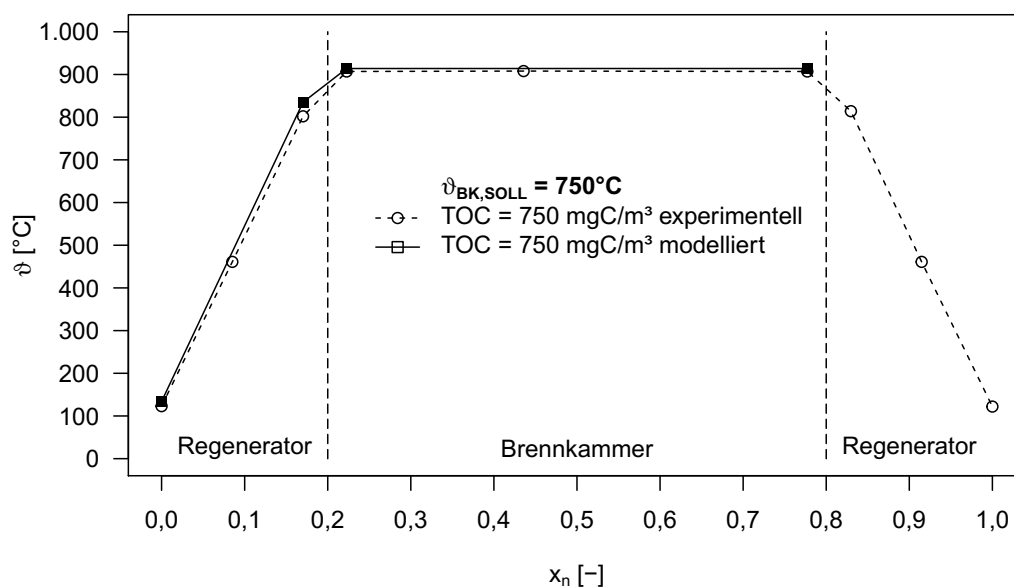


Abbildung 7.31: Vergleich zweier experimentell ermittelten Temperaturprofile mit den Ergebnissen der Modellierung bei $\vartheta_{BK,Soll} = 750 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\beta_{TOC} = 750 \text{ mgC/m}^3$

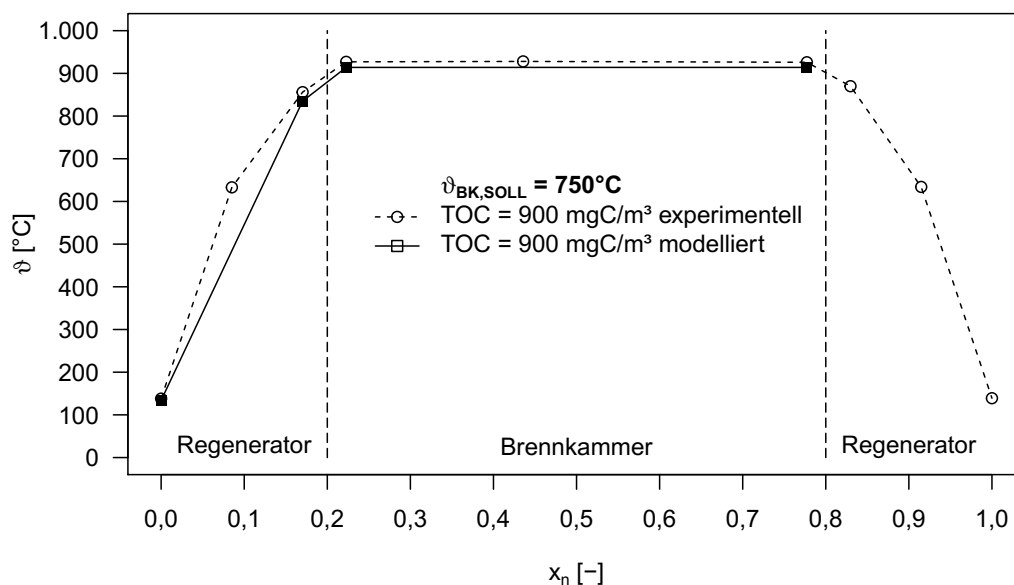


Abbildung 7.32: Vergleich zweier experimentell ermittelten Temperaturprofile mit den Ergebnissen der Modellierung bei $\vartheta_{BK,Soll} = 750 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\beta_{TOC} = 900 \text{ mgC/m}^3$

Die sehr guten Übereinstimmungen der Temperaturprofile im Bereich der Brennkammer muss an dieser Stelle vernachlässigt werden, da dieser Bereich in der Simulation als konstant angenommen wird und auch die experimentell ermittelten Messdaten aufgrund der Positionierung der Temperaturfühler in der Brennkammer, eine unsichere Datengrundlage liefern. Daher wurde die Modellgüte ausschließlich anhand der Übereinstimmung der Steigungen zwischen den Temperaturmesspunkten bewertet, auch wenn die Übereinstimmung der Maximaltemperaturen in der Brennkammer ebenfalls einen Hinweis auf die Güte der Simulation liefert. Wie jedoch der Abbildung 7.31 zu entnehmen ist, zeigt die Modellierung für TOC-Konzentrationen mit $\beta_{\text{TOC}} = 750 \text{ mgC/m}^3$ eine unzureichende Übereinstimmung, für TOC-Konzentrationen von $\beta_{\text{TOC}} = 900 \text{ mgC/m}^3$ ist die Übereinstimmung deutlich besser (vgl. Abbildung 7.32). Deshalb ist festzustellen, dass die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentell ermittelten Ergebnissen aktuell nicht zufriedenstellend ist und das Modell somit noch nicht validiert werden konnte.

Dies ist zum einen auf die Datengrundlage des zugrunde gelegten Messzeitraumes zurückzuführen, denn die Basis der Simulation bildeten Messreihen in der der Sollwert der Brennkammertemperatur herabgesetzt wurde. Zum anderen sind verschiedene vereinfachende Annahmen in die Simulation eingeflossen, wie in [45] ausführlich diskutiert wurde. Diese seien an dieser Stelle kurz zusammengefasst:

- Die Unterschiede der WKB innerhalb der einzelnen Regeneratoren (vgl. Tabelle 6.3) wurde über gewichtete Mittelwerte der Stoffeigenschaften und geometrischen Abmaßen der Wabenkörper berücksichtigt. Somit wurden insgesamt jeweils nur ein Regenerator mit den jeweiligen Ein- und Austrittstemperaturen berücksichtigt und keine Differenzierung der Ein- und Austrittstemperaturen bzw. der Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften der Wabenkörper und deren Geometrie von vier verschiedenen, in Reihe geschalteten, Regeneratoren.
- Der Wärmekapazitätsstrom wird, in Anlehnung an einen kontinuierlich betriebenen, rekuperativen Wärmetauscher so berechnet, als würde der Abluft- und Reingasstrom parallel aneinander vorbei strömen. Dies ist durch den zuvor gezeigten zyklisch-stationären Zustand (vgl. Unterabschnitt 7.3.1) und durch die in Kapitel 2 hergeleitete Rekuperator-Regenerator-Analogie gerechtfertigt.
- In die Simulation wird der Feuchtegehalt des Abluftstromes nicht berücksichtigt. Alle einfließenden Stoffdaten beziehen sich auf trockene Abluft im Normzustand.
- Die Schaltzustände in denen die Regeneratoren mit Umgebungsluft gespült werden, wurden nicht separat betrachtet. Diese wurden vereinfachend der Kaltperiode zugeordnet. Ansätze, um die Spülluft in die Simulation einzubinden, werden in [50, 52] gegeben.
- Die Zündtemperatur ist als Festwert in der Simulation hinterlegt.
- Jegliche Wärmeverluste werden in der Simulation vernachlässigt.

KAPITEL 8

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war es, zu untersuchen, ob Aktivitätsunterschiede in den handelsüblich vermarkteten keramischen Wabenkörpern festzustellen sind. Dabei sind ausschließlich Wabenkörper berücksichtigt worden, die als reine Wärmeüberträger ohne katalytische Aktivität vertrieben werden. Diese unterscheiden sich in ihrer mineralogischen chemischen Grundzusammensetzung, in ihrem Nutzungsgrad, in ihrer Zellzahl sowie ihrer Zellgeometrie und sind von verschiedenen Herstellern bezogen worden.

Um Rückschlüsse auf die Aktivität der Wabenkörper ziehen zu können, wurden in einer Modell-Anlage im Labormaßstab mit einem Propan-Luft-Gemisch Screeningversuche an 27 verschiedenen Wabenkörpern durchgeführt. Dabei war der Wabenkörper, der bei der niedrigsten Reaktionstemperatur das Propan-Luft-Gemisch vollständig abbaut, der aktivste. Die Auswertung erfolgt über die Umsatzgradkurven. Dabei bildet die Reaktionstemperatur für die Aktivitätsbewertung eine maßgebliche Kenngröße. Diese wurde aus der Fluidtemperatur im quasiisothermen Bereich des Wabenkörper gebildet. Ebenso wurde darüber die berücksichtigte Wärmeübertragungsfläche des Wabenkörpers für die Maßstabsübertragung festgelegt.

Bei der Auswertung der Umsatzgradkurven konnten sowohl herstellerepezifische Unterschiede, als auch Unterschiede im Nutzungsgrad, in der Zellgeometrie und in der mineralogisch chemischen Grundzusammensetzung der Wabenkörper festgestellt werden. Die Unterschiede sind dabei verschieden stark ausgeprägt und resultieren aus dem Vergleich der absoluten Temperaturdifferenzen.

Nach der Auswertung der Umsatzgradkurven wurde die Auswahl der weitergehend untersuchten Wabenkörper auf vier Stück begrenzt. Ergänzend dazu wurde ein Referenzwabenkörper, der den Regenerataraufbau der technischen RNV-Anlage widerspiegelt, mit untersucht. Für die vier aktivsten Wabenkörper und dem Referenzwabenkörper wurden kinetische Kenngrößen bestimmt, mit denen die zuvor getroffene Bewertung untermauert wurde. Dazu wurde die *Da*-Zahl ausgewertet und zur Minimierung des Fehlereintrages der berücksichtigte Auswertebereich der Umsatzgradkurven begrenzt.

Für die fünf bewerteten Wabenkörper konnten unterschiedliche Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren ermittelt werden. Dabei wurde festgestellt, dass die so ermittelten Aktivierungsenergien insgesamt auf einem relativ hohem Niveau sind, was damit begründet wurde, dass hier die scheinbaren Aktivierungsenergien bestimmt wurden, die nicht mit den wahren Aktivierungsenergien übereinstimmen. Deshalb wurden, um Fehler bei der Auswertung durch zu hoch gewählte Temperaturbereiche auszuschließen, die kinetischen Kenngrößen für Temperaturintervalle von 10 K über die zuvor gewählte Temperaturspanne erneut ausgewertet und innerhalb der Temperaturintervalle verglichen. Die Konkretisierung der Temperaturintervalle lieferte den Hinweis, dass ab bestimmten Temperaturen die Reaktion vermehrt in der Gasphase abläuft und nicht mehr katalysiert wird.

Sowohl die Auswertung der Umsatzgradkurven, als auch die Bestimmung der kinetischen Kenngrößen führten zu dem Ergebnis, dass für den Abbau des Propan-Luft-Gemisches an den eingefahrenen Wabenkörpern weniger Energie aufgebracht werden musste, als bei den neuen Wabenkörpern. Die angewandten Bewertungskriterien führen zu dem Ergebnis, dass der Wabenkörper mit der Bezeichnung II_eingefahren_qua_25 der aktivste ist.

Für die Übertragung der Ergebnisse der Modell-Anlage auf die RNV-Anlage wurde zunächst überprüft, ob die spezifischen Reaktorleistungen vergleichbar sind. Dafür wurden bei vorgegebenen Umsätzen die *Da*-Zahlen bestimmt, die gute Übereinstimmungen für die jeweiligen Reaktoren zeigten. Für die Übertragungsrechnung wurde festgelegt, dass die Verweilzeit im Reaktionsraum in beiden Anlagen gleich sein muss. Daraus wurde das theoretisch notwendige Reaktionsvolumen an aktiven Wabenkörpern bestimmt. Aufgrund der Tatsache, dass theoretisch in der ursprünglichen WKB bereits genügend aktives Wabenkörpermaterial verbaut war, ein Vergleich aber zwischen der ursprünglichen und neuen WKB gezogen werden sollte, ohne die Zellgeometrie der Regeneratoren zu verändern, wurde zusätzlich eine inaktive Lage mit einer Lage aus aktiveren Wabenkörpern ersetzt.

Die Überprüfung der in der Modell-Anlage getroffenen Wabenkörperauswahl wurde an der RNV-Anlage unter realen Betriebsbedingungen überprüft. Deshalb musste zu jeder Zeit sichergestellt werden, dass die genehmigungsrechtlichen Auflagen eingehalten wurden. Der Vergleich der ursprünglichen und neuen WKB erfolgte durch die Sicherstellung der Grenzwerteinhaltung bei verschiedenen Sollwertvorgaben der Brennkammertemperatur. Der TOC-Abbau in der RNV-Anlage mit neuer WKB unterlag dabei weniger Schwankungen, die Grenzwerte wurden sicherer eingehalten, da der TOC-Abbau stabiler und auf einem höheren Niveau verlief. Dieser Effekt wurde auf die Ausbildung eines höheren Temperaturniveaus im Regenerator zurückgeführt.

Die Simulation, der in der RNV-Anlage thermodynamisch ablaufenden Prozesse, lieferte aktuell noch keine belastbaren Ergebnisse, da die Übereinstimmung der experimentell ermittelten Temperaturprofile mit den modellierten Profilen nicht zufriedenstellend ist und nicht validiert werden konnte. Deshalb können momentan nur Teilergebnisse verwendet werden.

Es ist zu erwarten, dass die Güte der Simulation durch die Berücksichtigung der im Unterabschnitt 7.3.3 beschriebenen Vereinfachungen deutlich verbessert werden kann. Die dafür notwendigen Ansätze wurde bereits benannt und sind der angegebenen Literatur zu entnehmen. Dafür wäre eine vollständigere Datenlage hilfreich. Anzumerken ist, dass die RNV-Anlage grundsätzlich über eine sehr gute messtechnische Ausstattung verfügt, denn die Temperaturfühler in den Regeneratoren sind für technische Anlagen kein Standard. Gleiches gilt für die verwendete Messtechnik zur qualitativen und quantitativen Abluftanalyse. Um die Bilanzierung der relevanten Massen- und Energieströme abzusichern wäre es jedoch hilfreich, weitere Daten zu erfassen. Dabei sei speziell der Spülluftstrom hervorzuheben, da dieser nur rechnerisch ermittelt werden konnte und auf keine experimentell erhobenen Daten zurückgeführt werden kann. Ebenso wäre die Nachrüstung weitere Temperaturfühler in der Brennkammer zur Absicherung der experimentell ermittelten Temperaturprofile hilfreich. Damit könnte der bereits vorgestellte Ansatz, den Brenner in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt des Abluftstromes und nicht in Abhängigkeit von der Brennkammertemperatur zu regeln weiter verfolgt werden.

Weiterhin können die bereits aufgenommen Messdaten mit einem anderen Fokus ausgewertet werden. Aktuell wurde der erfasste Wasserdampfgehalt des Abluftstromes noch nicht vollständig berücksichtigt. Ebenso könnte die Abluftzusammensetzung weiter konkretisiert werden um die Abweichungen zwischen den TOC-Gehalten, die über das FID und FTIR aufgenommen wurden, zu minimieren. Ebenso wäre die Bestimmung der TOC-klassenabhängigen Zündtemperatur für eine bessere Modellierung der Temperaturprofile sinnvoll. Die Bestimmung und anschließende Berücksichtigung der auftretenden Wärmeverluste wurde in dieser Arbeit nur am Rande betrachtet.

Abschließend lässt sich feststellen, dass trotz jahrelanger und vielseitiger Forschungs- und Entwicklungsarbeit im Bereich der regenerativen Nachverbrennung, sowohl auf theoretischer als auch praktischer Ebene, Fragen unbeantwortet bleiben.

Literaturverzeichnis

- [1] *Bundes-Immissionsschutzgesetz: BImSchG*. <https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschg/gesamt.pdf>
- [2] *Brevier Technische Keramik*. 3., überarb. Aufl. Lauf : Fahner, 1999. – ISBN 3–924158–36–3
- [3] *VDI-Berichte*. Bd. 1893: *Fortschritte in der Luftreinhaltetechnik: Kolloquium, Schwäbisch Gmünd, 6. und 7. Juni 2005*. Düsseldorf : VDI-Verl., 2005. – ISBN 3–18–091893–4
- [4] ERSATEC GMBH (Hrsg.): *Bedienungsanleitung Smart FID mobil*. Barsinghausen, 26.03.2013
- [5] BARTEC BENKE GMBH (Hrsg.): *Bedienungsanleitung HYGROPHIL(R) H4230-10*. Gotteszell, 31.07.2013
- [6] HTM REETZ GMBH (Hrsg.): *Bedienungsanleitung Hochtemperaturofen*. Berlin, Januar 2014
- [7] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. 6., neu bearb. Aufl. Berlin : Springer, 2009 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-87689-2>. – ISBN 978–3–540–87689–2
- [8] BAERNS, M.: *Technische Chemie*. 2nd ed. Hoboken : Wiley, 2013 <http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1823957>. – ISBN 978–3–527–33072–0
- [9] BEGA.TEC GMBH RYLL, T. ; KNOLL, M. (Hrsg.): *Zusammensetzung Erdgas: E-Mail: Dokument*. 05.10.2016
- [10] BENDER, W. ; HAUSEN, H.: *Wärmeübertragung in Regeneratoren*. In: KABELAC, S. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006 (VDI Buch). – ISBN 978–3–540–25504–8, S. 1589–1602
- [11] BIERWERTH, Walter: *Tabellenbuch Chemietechnik: Daten, Formeln, Normen, vergleichende Betrachtungen aus den Bereichen: allgemeine und technische Mathematik, Physik,*

- Chemie, Verfahrenstechnik, Werkstoffkunde, Prozessleittechnik/MSR-Technik, Arbeitssicherheit*. 8. erw. Aufl. Haan-Gruiten : Verl. Europa-Lehrmittel Nourney Vollmer, 2011 (Europa-Fachbuchreihe für Chemieberufe). <http://www.europa-lehrmittel.de/leseprobe/881/70717-8.pdf>. – ISBN 978–3–8085–7088–3
- [12] BÜDICKER, K.: *Modellierung der katalytischen Oxidation von Luft mit stark verdünnten Kohlenwasserstoffen in einem halbtechnischen adiabaten Festbettreaktor: Univ., Diss.-Bochum, 1984*. Buchum, 1984
- [13] CARLOWITZ, O.: Verfahren und Anlagen der thermischen und katalytischen Nachverbrennung von Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen. In: *Energiesparende und umweltschonende Verfahren in der keramischen Forschung (Symposium)*, S. 148–168
- [14] CARLOWITZ, O.: Entwicklung einer thermischen Abgasreinigungsanlage mit regenerativer Abluftvorwärmung für Abgase mit siliziumorganischen Verbindungen. In: *Fortschritte in der Luftreinhaltetechnik* Bd. 1893. Düsseldorf : VDI-Verl., 2005. – ISBN 3–18–091893–4, S. 45–62
- [15] CARLOWITZ, O. ; NEESE, O. ; REINDORF, T.: Erkenntnisse aus dem Industrieinsatz einer mobilen RTO-Pilotanlage zur Behandlung von Abgasen mit siliziumorganischen Inhaltsstoffen. In: *Emissionsminderung 2008* Bd. 2035. Düsseldorf : VDI-Verl., 2008. – ISBN 978–3–18–092035–1, S. 247–252
- [16] DIETRICH, B.: *Thermische Charakterisierung von keramischen Schwammstrukturen für verfahrenstechnische Apparate: Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2010*. Karlsruhe : KIT Scientific Publishing, 2010. – ISBN 978–3–86644–606–9
- [17] FISSORE, D. ; BARRESI, A. A.: Comparison between the Reverse-Flow Reactor and a Network of Reactors for the Oxidation of Lean VOC Mixtures. In: *Chemical Engineering & Technology* 25 (2002), Nr. 4, S. 421–426. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4125\(200204\)25:4<421::AID-CEAT421>3.0.CO;2-K](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4125(200204)25:4<421::AID-CEAT421>3.0.CO;2-K). – DOI 10.1002/1521-4125(200204)25:4<421::AID-CEAT421>3.0.CO;2-K. – ISSN 0930–7516
- [18] G. ZWICK, P. B.: *Theorie der FT-IR Spektroskopie: GASMET FT-IR Analysator CAL-CMET Software*. https://www.ffb.kit.edu/download/CD-FFB_IMK_Ber._Nr._137_Theorie_der_FT-IR_Spektroskopie.pdf
- [19] HAGEN, J.: *Technische Katalyse*. Weinheim, Germany : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527624829>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527624829>. – ISBN 9783527624829

- [20] HAUSEN, H.: *Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom*. 2., neubearb. Aufl. Berlin : Springer, 1976. – ISBN 3-540-07552-6
- [21] HOLZ, H.: Einführung in das Umweltrecht: Immissionsschutzrecht. In: SCHWISTER, K. (Hrsg.): *Taschenbuch der Umwelttechnik*. Leipzig : Carl Hanser Verlag, 2003. – ISBN 3-446-22059-3, S. 78–83
- [22] JÄNNER ; PROZELLANFABRIK FRAUENTHAL GMBH (Hrsg.): *Hochleistungswärmetauscher für regenerative Lüftungsanwendung*. http://www.ceram-ibiden.com/media/portals/1/Produkte/Regenerative_Luftungsanwendungen_Info_D2013.pdf. Version: 2013
- [23] KABELAC, S. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas: [Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang]*. Zehnte, bearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006 (VDI Buch). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-32218-4>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-32218-4>. – ISBN 978-3-540-25504-8
- [24] KELLING, R.: *Autothermer Gegenstromreaktor zur Herstellung von CO-reichem Synthesegas im Hochtemperaturbereich*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation, 2015
- [25] KETELSEN, K. ; KANNING, K. ; TRAUE, A. ; HARMS, I. ; FAULSTICH, M. ; VODEGEL, S. ; MÜLLER, F. ; IBA GMBH (Hrsg.) ; CUTEC INSTITUT (Hrsg.): *Ganzheitliche Entwicklung zum ressourceneffizienten Betrieb von MBA- Prozessen mit RTO- Technologie*. Hannover,
- [26] KNOLL, M.: *Identifizierung von emissionsbeeinflussenden Parametern und Untersuchungen zu deren Auswirkungen auf mögliche Grenzwertüberschreitungen in einer Abfallbehandlungsanlage*. Berlin, Beuth Hochschule für Technik, Masterarbeit, 07.09.2012
- [27] KNOLL, M.: Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von keramischen Wabenkörpern. In: *Müll und Abfall* 48 (2016), Nr. 6, S. 311–317
- [28] KOGER, S.: *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Umwandlung stickstoffhaltiger Gaskomponenten unter Bedingungen der Abfallverbrennung: Univ., Diss.–Karlsruhe, 2009*. Karlsruhe : KIT Scientific Publishing, 2010. – ISBN 978-3-86644-500-0
- [29] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT IM VDI UND DIN - NORMENAUSSCHUSS KRDL: *Abgasreinigung - Verfahren und Technik der thermischen Abgasreinigung*. 01.08.2012
- [30] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT IM VDI UND DIN - NORMENAUSSCHUSS KRDL: *Gasfeuchtemessung Kenngrößen und Formelzeichen*. 01.11.2016
- [31] LEVEN, V.: Biologische Abgasreinigung. In: SCHWISTER, K. (Hrsg.): *Taschenbuch der Umwelttechnik*. Leipzig : Carl Hanser Verlag, 2003. – ISBN 3-446-22059-3

- [32] MATTERSTEIG, S.: Siloxanes in Mechanical-Biological Treatment Plants. In: *Journal of Solid Waste Technology & Management* 36 (2010), Nr. 1, S. 722–733
- [33] MATTERSTEIG, S. ; BILITEWSKI, B. ; ROTTER, V. S.: *Beiträge zu Abfallwirtschaft, Altlasten*. Bd. 71: *Siloxane in mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen: Zugl.: Dresden, Techn. Univ., Diss., 2010*. 1. Aufl. Pirna : Eigenverl. des Forums für Abfallwirtschaft und Altlasten, 2011. – ISBN 978–3–934253–63–6
- [34] MÖLLER, A. ; SCHOLZ, L.: *Analyse an keramischen Wabenkörpern: Prüfbericht*. Dresden, 18.09.2017
- [35] MÜLLER-ERLWEIN, E.: *Chemische Reaktionstechnik*. 2., überarb. und erw. Aufl., unveränd. Nachdr. Wiesbaden : Teubner, 2010 (Chemie in der Praxis Studium). – ISBN 978–3–8351–0187–6
- [36] NIEKEN, U.: *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik*. Bd. 328: *Abluftreinigung in katalytischen Festbettreaktoren bei periodischer Strömungsumkehr: Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 1993*. Als Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verl., 1993. – ISBN 3–18–142803–5
- [37] NIEKEN, U. ; KOLIOS, G. ; EIGENBERGER, G.: Fixed-bed reactors with periodic flow reversal: Experimental results for catalytic combustion. In: *Catalysis Today* 20 (1994), Nr. 3, S. 335–350. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80130-4](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(94)80130-4). – DOI 10.1016/0920–5861(94)80130–4. – ISSN 09205861
- [38] NITSCHKE, M.: *Abluft-Fibel: Reinigung lösemittelhaltiger Abgase*. Berlin : Springer Vieweg, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-45310-0>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-45310-0>. – ISBN 978–3–662–45310–0
- [39] N.N. ; PORZELLANFABRIK HERMSDORF GMBH (Hrsg.): *Produktinformation Wärmetauscher*. <http://www.pofahermsdorf.de/fileadmin/templates/userfiles/datenblaetter/deutsch/Waermetauscher.pdf>
- [40] N.N. ; DEUTSCH-FRANZÖSISCHES INSTITUT FÜR UMWELTFORSCHUNG (Hrsg.): *Prozess-nachgeschaltete Maßnahmen zur Minderung von flüchtigen organischen Verbindungen*. <https://publikation.bibliothek.kit.edu/1000005639/3243>
- [41] N.N. ; AUSSCHUSS FÜR ARBEITSSTÄTTEN - ASTA GESCHÄFTSFÜHRUNG (Hrsg.): *Technische Regeln für Arbeitsstätten ASR A3.6: Lüftung*. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/ASR/pdf/ASR-A3-6.pdf?__blob=publicationFile&v=4

-
- [42] PORZELLANFABRIK FRAUENTHAL GMBH HAGG, C. ; KNOLL, M. (Hrsg.): *CERAM material data 2015: E-Mail: Dokument*. 17.12.2015
- [43] PORZELLANFABRIK FRAUENTHAL GMBH HAGG, C. ; KNOLL, M. (Hrsg.): *HEXAGONAL CELL TECHNOLOGY Nov 2015: E-Mail: Präsentation*. 17.12.2015
- [44] PORZELLANFABRIK HERMSDORF GMBH ; KNOLL, M. (Hrsg.): *Produktionsabweichungen: Telefonat*
- [45] PREUSS, M.: *Simulation der regenerativen Nachverbrennung in einer mechnisch physikalischen Abfallbehandlungsanlage*. Berlin, Beuth Hochschule für Technik, Bachelorarbeit, 15.03.2017
- [46] RAUSCHERT KLOSTER VEILSDORF GMBH KREUSSEL, N. ; KNOLL, M. (Hrsg.): *Technische Daten WTW: E-Mail: Dokument*. 23.05.2013
- [47] REINDORF, T. ; CUTEC INSTITUT (Hrsg.): *Regelungsstrategie für den heißen Bypass von regenerativen Nachverbrennungsanlagen zur Stabilisierung der Brennraumtempertur im überautothermen Betrieb: Abschlussbericht zum Forschungsprojekt AiF 15400 N*. Clausthal- Zellerfeld,
- [48] REINDORF, T. ; CUTEC INSTITUT (Hrsg.): *Regelungsstrategie für den heißen Bypass von regenerativen Nachverbrennungsanlagen zur Stabilisierung im überautothermen Betrieb*. Clausthal-Zellerfeld,
- [49] REINDORF, T.: Simulation der Reingasauskopplung in RNV-Anlagen. In: *Emissionsminderung 2008* Bd. 2035. Düsseldorf : VDI-Verl., 2008. – ISBN 978-3-18-092035-1, S. 257–263
- [50] REINDORF, T.: Ansätze zur Optimierung des Spülvorgangs bei thermischen Nachverbrennungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung. In: *Emissionsminderung 2012* Bd. 2165. Düsseldorf : VDI-Verl., 2012. – ISBN 978-3-18-092165-5, S. 221–227
- [51] REINDORF, T.: *Modellierung und Analysen des Betriebsverhaltens von thermischen Nachverbrennungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung: Univ., Diss.-Clausthal, 2015*. Clausthal-Zellerfeld : Papierflieger Verlag GmbH, 2015. – ISBN 973-3-86948-425-9
- [52] REINDORF, T. ; CARLOWITZ, O.: Erhöhter Brennstoffbedarf von regenerativen Nachverbrennungsanlagen im über-autothermen Betrieb: -Ursachen und Gegenmaßnahmen-. In: *Emissionsminderung 2010* Bd. 2110. Düsseldorf : VDI-Verl., 2010. – ISBN 978-3-18-092110-5, S. 61–75

- [53] RESCHETILOWSKI, W.: *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-46984-2>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-46984-2>
- [54] SCHULTES, M.: *Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich*. Berlin, Heidelberg and s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 1996. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-18191-7>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-18191-7>. – ISBN 978-3-642-18191-7
- [55] SUCKER, D. ; KUHN, P.: Wärmeübertragung in Regeneratoren. In: KABELAC, S. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006 (VDI Buch). – ISBN 978-3-540-25504-8, S. 1–14
- [56] TABOR, R. ; TRIEB, E.: *Bericht zur Durchführung von wiederkehrenden Emissionsmessungen 2016 an der MPS Reinickendorf: Prüfbericht*. Leipzig, 05.11.2016
- [57] TELLE, R. ; TONNESEN, T.: *Bestimmung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) und Röntgenbeugungsanalyse (RBA) von keramischen Wabenkörpersteinen nach Einsatz in einer RTO: Prüfbericht*. Aachen, 19.10.2015
- [58] WEHN, T.: *Analyse der Gaszusammensetzung im Brüdenkreislauf der Trocknung in der MPS Berlin-Pankow im Hinblick auf Co-Verbrennung und diesbezügliche Optimierungspotenziale*. Berlin, TU Berlin, Diplomarbeit, 09.12.2014
- [59] ZÜFLE, H.: *Betriebsverhalten eines Festbettreaktors mit periodische Strömungsumkehr: Univ., Diss.-Karlsruhe, 1993*. Karlsruhe, 1993
- [60] ZÜFLE, H. ; TUREK, T.: Catalytic combustion in a reactor with periodic flow reversal. Part 1. Experimental results. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 36 (1997), Nr. 5, S. 327–339. [http://dx.doi.org/10.1016/S0255-2701\(97\)00018-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0255-2701(97)00018-4). – DOI 10.1016/S0255-2701(97)00018-4. – ISSN 02552701
- [61] ZÜFLE, H. ; TUREK, T.: Catalytic combustion in a reactor with periodic flow reversal. Part 2. Steady-state reactor model. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 36 (1997), Nr. 5, S. 341–352. – ISSN 02552701

A spezifische Kenndaten

A.1 Auflistung der untersuchten Wabenkörper

Tabelle A.1: Auflistung der untersuchten Wabenkörper

Lfd. Nr.	Material	Zellzahl	Zellgeometrie	Nutzungsgrad	Hersteller
1	C520	25 ²	quadratisch	neu	a
2	C520 ^x	25 ²	quadratisch	neu	a
3	C130	25 ²	quadratisch	neu	a
4	C130	40 ²	quadratisch	neu	a
5	C130 ⁺	40 ²	quadratisch	neu	a
6	C520	40 ²	quadratisch	neu	a
7	C130	43 ²	quadratisch	neu	a
8	C130	43 ²	quadratisch	eingefahren	a
9	C130	50 ²	quadratisch	neu	a
10	C520	50 ²	quadratisch	neu	a
11	C130	40 ²	quadratisch	eingefahren	a
12	C130	50 ²	quadratisch	eingefahren	a
13	C130	25 ²	quadratisch	eingefahren	a
14	C520	25 ²	quadratisch	eingefahren	a
15	C520/C130	25 ² /40 ² /50 ²	quadratisch	neu	a
16	C520	43 ²	hexagonal	neu	b
17	C130	25 ²	hexagonal	neu	b
18	C130	32 ²	quadratisch	neu	b
19	C130	32 ²	hexagonal	neu	b
20	C130	43 ²	quadratisch	neu	b
21	C130	43 ²	hexagonal	neu	b
22	C120	25 ²	quadratisch	neu	b
23	C120	40 ²	quadratisch	neu	b
24	C120	43 ²	quadratisch	neu	b
25	C120	50 ²	quadratisch	neu	b
26	C130	25 ²	quadratisch	neu	b
27	C130	25 ²	quadratisch	neu	c

⁺ glasierter Wabenkörper

^x getauchter Wabenkörper

A.2 Modell-Anlage im Labormaßstab

Tabelle A.2: Technische Daten des zweizonigen Klappofens [6]

Außenabmessungen ohne Stativ	Höhe	900 mm
	Durchmesser	500 mm
Klappofen	Lichter Durchmesser	250 mm
	Beheizte Höhe	550 mm
max. Temperatur (Dauerbetrieb)		1.000 °C (900 °C)
elektrische Leistung		7 kW
Temperaturmessung	Thermoelement	Typ K
	Anzahl Thermoelemente	4
Temperaturregler		2 x Eurotherm 2416
Leistungssteller		2 x Thyristor
Obere Kammer	Material	Cordierit - und Mullitkeramik
	Durchmesser	230 mm
	Höhe	100 mm
	Lochfeld	140 mm x 140 mm
	Gaseinlassstutzen	Ø 20 mm, Länge 100 mm
	Thermoelementstutzen	Ø _i 4 mm, Länge 70 mm
Untere Kammer	Material	Cordierit - und Mullitkeramik
	Durchmesser	230 mm
	Höhe	100 mm
	Lochfeld	140 mm x 140 mm
	Gaseinlassstutzen	Ø 20 mm, Länge 700 mm

A.3 RNV-Anlage im technischen Maßstab

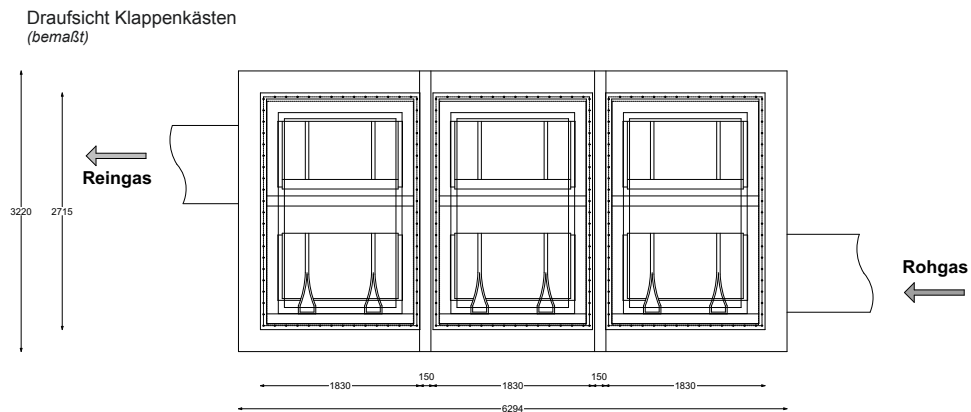


Abbildung A.1: Draufsicht Klappenkästen der RNV-Anlage

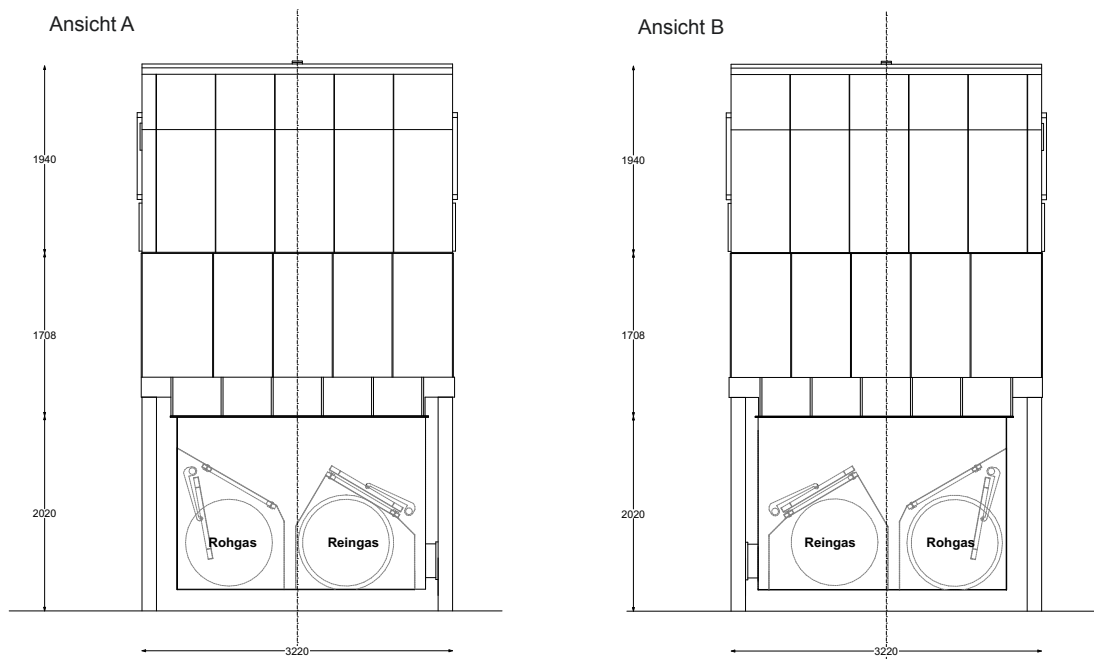


Abbildung A.2: Ansichten der RNV-Anlage

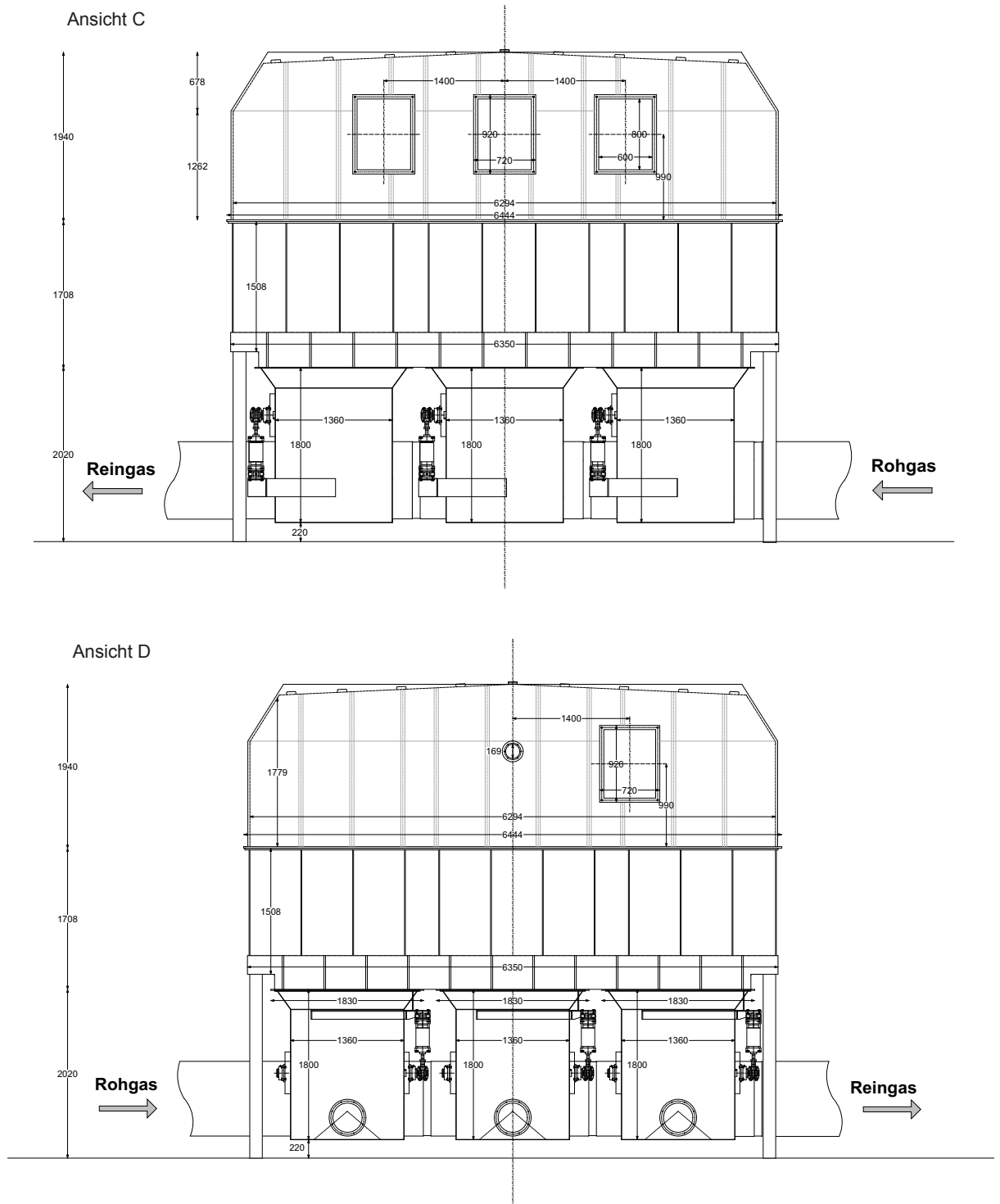


Abbildung A.2: Ansichten der RNV-Anlage (Fortsetzung)

Normierter Strömungsweg

Tabelle A.3: Messpunkte des normierten Strömungsweges mit Kennzeichnung der berücksichtigten Temperaturfühler

Position	Schaltzustand					
	1	1,5	2	2,5	3	3,5
x_0	03 TIRS 2077	03 TIRS 2077	03 TIRS 2078	03 TIRS 2078	03 TIRS 2079	03 TIRS 2079
x_1	03 TIR 2061	03 TIR 2061	03 TIR 2063	03 TIR 2063	03 TIR 2065	03 TIR 2065
x_2	03 TIR 2060	03 TIR 2060	03 TIR 2062	03 TIR 2062	03 TIR 2064	03 TIR 2064
x_3	03 TIR 2074	03 TIR 2074	03 TIR 2074	03 TIR 2074	03 TIR 2074	03 TIR 2074
x_4	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072
x_5	03 TIRS 2073	03 TIRS 2073	03 TIRS 2073	03 TIRS 2073	03 TIRS 2073	03 TIRS 2073
x'_4	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072	03 TIRS 2072
x'_3	03 TIR 2074	03 TIR 2074	03 TIR 2074	03 TIR 2074	03 TIR 2074	03 TIR 2074
x'_2	03 TIR 2062	03 TIR 2062 03 TIR 2060	03 TIR 2064	03 TIR 2064 03 TIR 2060	03 TIR 2060	03 TIR 2060 03 TIR 2062
x'_1	03 TIR 2063	03 TIR 2063 03 TIR 2061	03 TIR 2065	03 TIR 2065 03 TIR 2061	03 TIR 2061	03 TIR 2061 03 TIR 2063
x'_0	03 TIRS 2078	03 TIRS 2078 03 TIRS 2077	03 TIRS 2079	03 TIRS 2079 03 TIRS 2077	03 TIRS 2077	03 TIRS 2077 03 TIRS 2078

A.4 Messtechnische Kenndaten

Tabelle A.4: Verwendete Messtechnik

Gerät	Hersteller	Modell	Messbereich	Genauigkeit
FID	ErsaTec	Smart FID	0 Vol.% bis 10 Vol.%	$\leq 1,5$ % v. EW.
FTIR	Ansyco	CX4000	o.A.	o.A.
Ventilator	HRD	HRD 1/5 T	0 m ³ /min bis 8,5 m ³ /min	o.A.
FU	Siemens	o.A.	0 Hz bis 60 Hz	o.A.
Klappofen	HTM Reetz	LK 1150-250-600-2	0 °C bis 1.000 °C	$\pm 2,5$ °C v. MW.
2-stufiger Druckregler	Air Liquide	EUROJET	Vordruck: 100 bar Hinterdruck: 4 bar	o.A.
Schwebekörperdurchflussmesser	Air Liquide	FLV_CELS_DK_M	0,30 l _N /min bis 3,30 l _N /min	$\pm 2,0$ % v. EW.
Digitalthermometer	VOLTCRAFT	K101	-200 °C bis +1.370 °C	$\pm 0,3$ % ^a bzw. $\pm 0,5$ % ^b v. MW. +1 °C
Thermoelement	TC Direct	Typ K	-40 °C bis +1.200 °C	$\pm 2,5$ °C v. MW.
Kapselfedermanometer	WIKA	612.20	0 mbar bis 10 mbar	$\pm 1,6$ % v. MW.
Gasmengenzähler	Elster	G4	0,04 m ³ /h bis 6,00 m ³ /h	o.A.

^a für Temperaturmessbereich -200 °C bis +200 °C und +400 °C bis +1.370 °C^b für Temperaturmessbereich +200 °C bis +400 °C

Tabelle A.5: Technische Spezifikation FTIR

Allgemeine Parameter	
Messprinzip	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
Messkomponenten	simultane Messung von max. 50 Gasen in Gemischen
Anstiegszeit, T90	typisch < 120 s, abhängig von Gasfluss und Messzeit
Arbeitstemperatur	Normal 20 °C ±5 °C; kurzzeitig 20 °C ±20 °C
	nicht kondensierend
Spektrometer	
Auflösung	empfohlen 8 cm ⁻¹ , optional 4 cm ⁻¹
Scanfrequenz	10 Scans /s
Detektor	MCT, Peltier-gekühlt
IR-Quelle	SiC
Strahlteiler	ZnSe
Fenster	ZnSe
Wellenlängenbereich	900 cm ⁻¹ bis 4.200 cm ⁻¹
Messzelle	
Aufbauprinzip	Mulireflexion, feste Weglänge 5 m
Material	Rhodium beschichtetes Aluminium
Spiegel	monolithisch, Gold Schutzschicht
Volumen	0,45 l
Gasfluss	8 l/min
Gasfiltration	99,99 % aller 0,1 µ Partikel werden entfernt
Temperatur	max. 180 °C
Fenstermaterial	BaF ₂
Messparameter	
Drift Nullpunkt	<2 % vom Messbereich
Drift Empfindlichkeit	keine
Linearität	<2 % vom Messbereich
Einfluss Temperatur	<2 % vom Messbereich, pro 10 K Temperaturänderung
Einfluss Druck	1 % Änderung des Messwertes bei 1 % Änderung des Außenluftdruckes wird gemessen und kompensiert

Tabelle A.6: Technische Spezifikation FID

Messtechnische Eigenschaften	
Messprinzip	Flammen Ionisations Detektion
Messkomponenten	Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe
Anstiegszeit, T90	<1,5 s
Nachweisgrenze	<1,5 % des Messwertebereichs
Messparameter	
Drift Nullpunkt	<0,5 % des Messbereichsendwerts pro Monat
Drift Empfindlichkeit	≤2,8 % des Messbereichsendwerts pro Woche
Linearität	±1,0 % des eingestellten Messbereichs
Einfluss Temperatur	<2 % des Messbereichsendwerts je 10 K (Nullpunkt)
	<1 % des Messbereichsendwerts je 10 K (Empfindlichkeit)
Einfluss Druck	<0,5 % des Messbereichsendwerts je 10 hPa hervorgerufen durch barometrische Luftdruckschwankungen
	<1 % des Messbereichsendwerts je 10 hPa hervorgerufen durch Veränderungen des Messgasdrucks
Wiederholungspräzision	≤1,0 % bei konstanter Temperatur und konstantem Druck
O2-Querempfindlichkeit	<1,2 % bezogen auf 80 ppm C ₃ H ₈
Gasfiltration	75 % aller 0,1 µ Partikel werden entfernt
Gasfluss	1,2 l/min

Tabelle A.7: Technische Spezifikationen Psychrometer

Messtechnische Eigenschaften			
Messprinzip	Psychometrische Gasfeuchtemessung nach dem Prallstrahlverfahren		
Rechengenauigkeit	≤0,01 %		
Rechenzeit	ca. 2 s		
Einschwingzeit	t ₉₀ = 90 s		
Luft-/ Gasdurchsatz	max. 17,5 l _N /min		
Wasserzuführung	max. 25 ml/h		
Druckluftzuführung	2 bar bis 5 bar		
Messgröße	Messbereich	Auflösung	Genauigkeit
Trockentemperatur	0 °C bis 140 °C	0,1 °C	≤0,5 % des M.B.
Feuchtetemperatur	0 °C bis 140 °C		
(Hilfs-)Temperatur	0 °C bis 200 °C		
Absolutdruck	500 hPa bis 1.500 hPa	1 hPa	≤1 %

A.5 Stoffdaten

Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen

In den Tabellen A.8 bis A.10 sind Stoffeigenschaften (Herstellerangaben) der in der Versuchsanlage untersuchten keramischen Wabenkörper aufgelistet.

Tabelle A.8: Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen des Herstellers „a“ [39]

physikalische Eigenschaften	Tonerdeporzellan	Cordierit
Bezeichnung nach DIN EN 60 672	C130	C520
Rohdichte [kg/m^3]	2,7	2,0
spezifische Wärmekapazität bei 100 °C [J/kg K]	877	810
Wärmeleitfähigkeit [W/m K]	2,1	1,9
max. Einsatztemperatur (Erweichungsbeginn) [°C]	>1.200	1.300
Temperaturwechselbeständigkeit [K]	200	350
mittlerer Längenausdehnungskoeffizient [10^{-6} K^{-1}]	6,2	2,8
offene Porosität [Vol-%]	0	20

Tabelle A.9: Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen des Herstellers „b“ [42]

physikalische Eigenschaften	Tonerdeporzellan		Cordierit
Bezeichnung nach DIN EN 60 672	C120	C130	C520
Rohdichte [kg/m^3]	2,4	2,7	2,0
spezifische Wärmekapazität bei 100 °C [J/kg K]	865	910	810
Wärmeleitfähigkeit [W/m K]	1,6	2,1	1,9
max. Einsatztemperatur (Erweichungsbeginn) [°C]	1.200	1.200	1.300
Temperaturwechselbeständigkeit	gut	gut	sehr gut
mittlerer Längenausdehnungskoeffizient bei 800 °C [10^{-6} K^{-1}]	4,9	6,2	2,7
offene Porosität [Vol-%]	o.A.	o.A.	o.A.

Tabelle A.10: Physikalische Eigenschaften keramischer Speichermassen des Herstellers „c“[46]

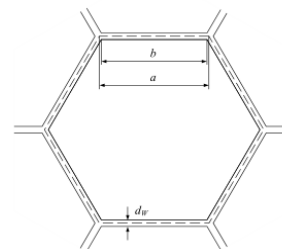
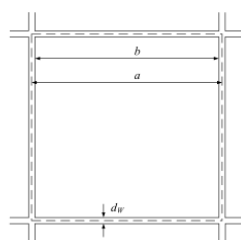
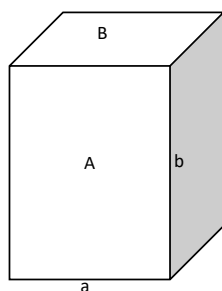
physikalische Eigenschaften	Tonerdeporzellan
Bezeichnung nach DIN EN 60 672	C130
Rohdichte [kg/m^3]	2,7
spezifische Wärmekapazität bei 20 °C bis 100 °C [$\text{J}/\text{kg K}$]	992
Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C bis 100 °C [$\text{W}/\text{m K}$]	2,8
max. Einsatztemperatur (Erweichungsbeginn) [°C]	1.400 (≥ 1.500)
Temperaturwechselbeständigkeit [K]	≥ 500
mittlerer Längenausdehnungs- koeffizient bei 20 °C bis 1.000 °C [10^{-6} K^{-1}]	6,2
offene Porosität [Vol-%]	0,8

Berechnete geometrische Kenndaten

In der Abbildung A.3 sind die berechneten geometrischen Kenndaten der untersuchten keramischen Wabenkörper, nach Zellzahl und -geometrie sortiert, aufgelistet. In Ergänzung dazu sind für ausgewählte Wabenkörper in der Tabelle A.11 die berechneten spezifischen Oberflächen (massenbezogen) genannt.

Tabelle A.11: Teilergebnisse für die Berechnung der spezifischen massenbezogenen Oberfläche

Wabenkörper	m_{WK} [kg]	V_{WK} [m ³]	V_{MA} [m ³]	ρ_{MA} [kg/m ³]	a_V [m ² /m ³]	a_K [m ² /kg]
II_eingefahren_25	4,4	0,00675	0,00450	977,4	573,3	0,587
II_neu_25	4,4	0,00675	0,00450	977,4	573,3	0,587
I_eingefahren_25	5,6	0,00675	0,00450	1243,9	573,3	0,461
I_neu_25	5,6	0,00675	0,00450	1243,9	573,3	0,461
II,I_neu_25,40,50	6,2	0,00675	0,00424	1451,8	894,7	0,616

**Kenngrößen - Wabenkörper**

l [m]	0,3
a [m]	0,15
A [m ²]	0,045
B [m ²]	0,0225
A _M [m ²]	0,18
A _O [m ²]	0,225
V [m ³]	0,00675

Legende

B	Stirnflächen
A	Mantelflächen
A _M	Mantelfläche
A _O	Oberfläche
A _{MA}	Materialfläche
a _v	spez. Oberfläche
ε	Lückengrad
n	Anzahl Kanäle

	quadratische Waben					hexagonale Waben		
	25	32	40	43	50	25	32	43
n [-]	625	1024	1600	1849	2500	738	1168	2172
* b [m]	0,0049	0,0038	0,0029	0,0029	0,0024	0,0028	0,0022	0,0017
a [m]	0,0058	0,0046	0,0036	0,0034	0,0030	0,0037	0,0030	0,0022
* l [m]	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000
* dw [m]	0,0009	0,0008	0,0007	0,0005	0,0006	0,0009	0,0008	0,0006
Kenngrößen - Kanaloberfläche ein Kanal								
A [m ²]	0,0015	0,0011	0,0009	0,0009	0,0007	0,0008	0,0007	0,0005
B [m ²]	2,40E-05	1,44E-05	8,41E-06	8,41E-06	5,76E-06	2,08E-05	1,25E-05	7,25E-06
A _M [m ²]	0,0059	0,0046	0,0035	0,0035	0,0029	0,0051	0,0039	0,0030
Kenngrößen - Kanaloberfläche alle Kanäle								
A [m ²]	0,919	1,167	1,392	1,609	1,800	0,6261	0,7674	1,0879
B [m ²]	0,015	0,015	0,013	0,016	0,014	0,0153	0,0146	0,0157
A _M [m ²]	3,675	4,669	5,568	6,435	7,200	3,7568	4,6043	6,5275
Kenngrößen - Außenfläche mit Berücksichtigung der Kanäle								
A [m ²]	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
B [m ²]	0,007	0,008	0,009	0,007	0,008	0,007	0,008	0,007
A _M [m ²]	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180
A _O [m ²]	0,195	0,195	0,198	0,194	0,196	0,194	0,196	0,194
A _{MA} [m ²]	3,870	4,865	5,766	6,628	7,396	3,951	4,800	6,721
a _v [m ² /m ³]	573	721	854	982	1096	585	711	996
ε [-]	0,67	0,66	0,60	0,69	0,64	0,68	0,65	0,70
* ε [-]	582	724	880	1000	1090	582	690	972
* dh [m]	0,0049	0,0038	0,0029	0,0029	0,0024	0,0049	0,0038	0,0029
abs. Abw a _v [m ² /m ³]	-9	-3	-26	-18	6	3	21	24
rel. Abw a _v [%]	-1,5%	-0,5%	-2,9%	-1,8%	0,5%	0,6%	3,1%	2,4%
abs. Abw ε [-]	-0,013	-0,003	-0,032	-0,019	0,000	0,002	-0,003	0,019
rel. Abw ε [%]	-1,9%	-0,4%	-5,1%	-2,7%	0,0%	0,3%	-0,5%	2,8%

* Herstellerangaben

Abbildung A.3: geometrische Kenngrößen der untersuchten keramischen Wabenkörper

A.6 Erdgaseigenschaften

Das in der RNV-Anlage als Zusatzbrennstoff verwendete Erdgas besitzt die in Tabelle A.12 benannten Eigenschaften.

Tabelle A.12: Exemplarische Analyseergebnisse des Erdgaslieferanten zur bereitgestellten Erdgasqualität (Berechnung nach DIN 51857 ISO 6976) [9]

Stoff	Symbol	Mol-%	Kennzahl	Wert	Einheit
Helium	He	-	Brennwert	40,592	MJ/m ³
Kohlendioxid	CO ₂	0,335	Brennwert	11,276	kWh/m ³
Stickstoff	N ₂	0,834			
Sauerstoff	O ₂	0,002	Heizwert	36,620	MJ/m ³
Wasserstoff	H ₂	-	Heizwert	10,172	kWh/m ³
Kohlenmonoxid	CO	-			
Methan	CH ₄	95,698	Molare Masse	16,810	kg/kmol
Ethan	C ₂ H ₆	2,423			
Ethen	C ₂ H ₄	-	Normdichte	0,752	kg/m ³
Propan	C ₃ H ₈	0,502	relative Dichte	0,582	-
Propen	C ₃ H ₆	-			
i-Butan	i-C ₄ H ₁₀	0,088	Wobbeindex (oben)	53,227	MJ/m ³
n-Butan	n-C ₄ H ₁₀	0,076	Wobbeindex (oben)	14,785	kWh/m ³
i-Pentan	i-C ₅ H ₁₂	0,015			
n-Pentan	i-C ₅ H ₁₂	0,011	Wobbeindex (unten)	48,019	MJ/m ³
neo-Pentan	neo-C ₅	0,009	Wobbeindex (unten)	13,339	kWh/m ³
Summe C6+	C ₆ +	0,006			
Summe		99,999	Realgasfaktor	0,997	-

Hilfs- und Betriebsmittel

In der Tabelle A.13 sind die verwendeten Hilfs- und Betriebsmittel aufgelistet.

Tabelle A.13: Eingesetzte Hilfs- und Betriebsmittel

Hilfs- und Betriebsmittel	Hersteller / Lieferant	Reinheit [%]
Propan, technisch	Air Liquide	97,5
Prüfgas	Air Liquide	99,5
Stickstoff	Air Liquide	≥ 99,999
Wasserstoff	Air Liquide	≥ 99,999
Tendid	Bartec Benke	o.A.
destilliertes Wasser	EuroPart	o.A.

B Berechnungsdetails

B.1 Luftüberschuss

Aus den Experimenten an der Modell-Anlage wurden für die Luftüberschussrechnung folgende Messdaten zugrunde gelegt. Der im Mittel dosierte Propanvolumenstrom ($\dot{V}_{\text{C}_3\text{H}_8}$) in Höhe von $0,025 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$ und der resultierende Gesamtvolumenstrom ($\dot{V}_{\text{gesamt}}$) in Höhe von $5,5 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$.

Für die Bestimmung des Luftüberschusses wurden unter der Berücksichtigung des molaren Volumen (V_m) zunächst die Stoffmengenströme ($\dot{n}$) berechnet und daraus der stöchiometrische Sauerstoffbedarf. Dazu wurden die stöchiometrischen Koeffizienten (ν) aus der Reaktionsgleichung $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \longrightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ zugrunde gelegt.

$$\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{e}} = \frac{\dot{V}_{\text{C}_3\text{H}_8}}{V_\text{m}} = \frac{0,0250 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}}{0,0224 \text{ mol}/\text{m}_\text{N}^3} = 1,12 \text{ mol/h} \quad (1)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2, \text{stöch}} = \nu_{\text{O}_2} \cdot \dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{e}} = 5,58 \text{ mol/h} \quad (2)$$

$$\dot{n}_{\text{Luft}, \text{stöch}} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2, \text{stöch}} \cdot 100\%}{20\%} = 27,90 \text{ mol/h} \quad (3)$$

$$\dot{V}_{\text{Luft}} = \dot{V}_{\text{gesamt}} - \dot{V}_{\text{C}_3\text{H}_8} = 5,475 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h} \quad (4)$$

$$\text{Luftüberschuss} = \frac{\dot{V}_{\text{Luft}}}{\dot{n}_{\text{Luft}, \text{stöch}} \cdot V_\text{m}} = \frac{5,475 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}}{27,90 \text{ mol/h} \cdot 0,0224 \text{ mol}/\text{m}_\text{N}^3} = 8,08 \quad (5)$$

Die in der Modell-Anlage untersuchte Propanoxidation erfolgte mit 8-fachen Luftüberschuss.

B.2 Reaktionstemperaturen

Tabelle B.14: Zusammenfassung der axialen Reaktionstemperatur bei vorgegebenen Umsatz für alle untersuchten keramischen Wabenkörper

Bezeichnung Wabenkörper	$T_{R,axial}$ [K]			
	0,25	0,50	0,75	1,00
II_eingefahren_qua_25_a	969	989	1.002	1.052
I_eingefahren_qua_25_a	987	1.005	1.014	1.058
I_neu_qua_25_a	981	1.000	1.018	1.061
II_neu_qua_25_a	988	1.010	1.019	1.062
I_eingefahren_qua_40_a	984	1.005	1.020	1.070
III_neu_qua_25_b	1.033	1.044	1.049	1.075
I_neu_hex_25_b	1.003	1.025	1.034	1.075
II_getaucht_neu_qua_25_a	1.005	1.031	1.044	1.082
I_neu_qua_25_b	1.028	1.045	1.051	1.083
I_neu_hex_43_b	1.004	1.027	1.041	1.083
I_eingefahren_qua_43_a	988	1.020	1.042	1.086
I_neu_qua_43_b	1.022	1.042	1.051	1.088
I_neu_qua_25_c	995	1.022	1.041	1.091
III_neu_qua_40_b	1.020	1.041	1.051	1.091
I_neu_qua_32_b	1.022	1.044	1.055	1.092
II_neu_hex_25_b	1.011	1.035	1.051	1.093
I_eingefahren_qua_50_a	989	1.012	1.032	1.094
I_neu_hex_32_b	1.037	1.054	1.064	1.095
I_glasiert_neu_qua_40_a	1.016	1.038	1.052	1.096
II_neu_qua_40_a	989	1.014	1.035	1.097
I_neu_qua_40_a	990	1.016	1.037	1.097
III_neu_qua_43_b	1.030	1.052	1.062	1.097
I_neu_qua_50_a	992	1.020	1.042	1.098
II_neu_qua_50_a	994	1.016	1.035	1.100

Tabelle B.15: Zusammenfassung der radialen Reaktionstemperatur bei vorgegebenen Umsatz für alle untersuchten keramischen Wabenkörper

Bezeichnung Wabenkörper	$T_{R,radial}$ [K]			
	0,25	0,50	0,75	1,00
III_neu_qua_25_b	938	954	961	1.017
I_neu_qua_25_a	924	941	952	1.021
II_eingefahren_qua_25_a	924	945	955	1.022
II_neu_qua_25_a	934	954	964	1.024
I_eingefahren_qua_40_a	925	948	962	1.024
I_eingefahren_qua_25_a	931	946	953	1.024
II_getaucht_neu_qua_25_a	898	938	962	1.025
I_neu_hex_25_b	945	960	968	1.030
I_neu_qua_25_c	940	964	975	1.042
I_neu_qua_32_b	949	970	981	1.046
I_neu_hex_32_b	950	973	986	1.046
I_neu_hex_43_b	948	968	986	1.048
I_eingefahren_qua_50_a	918	946	968	1.050
I_neu_qua_40_a	-	936	956	1.051
I_eingefahren_qua_43_a	935	957	971	1.053
I_neu_qua_43_b	943	962	-	1.053
I_neu_qua_25_b	987	1.001	1.008	1.054
II_neu_qua_40_a	926	952	970	1.055
II_neu_qua_50_a	920	943	962	1.056
III_neu_qua_40_b	951	982	1.000	1.057
III_neu_qua_43_b	961	983	998	1.061
II_neu_hex_25_b	934	957	978	1.065
I_glasiert_neu_qua_40_a	951	971	997	1.071
I_neu_qua_50_a	951	979	1.010	1.091

B.3 Details zyklisch stationärer Zustand

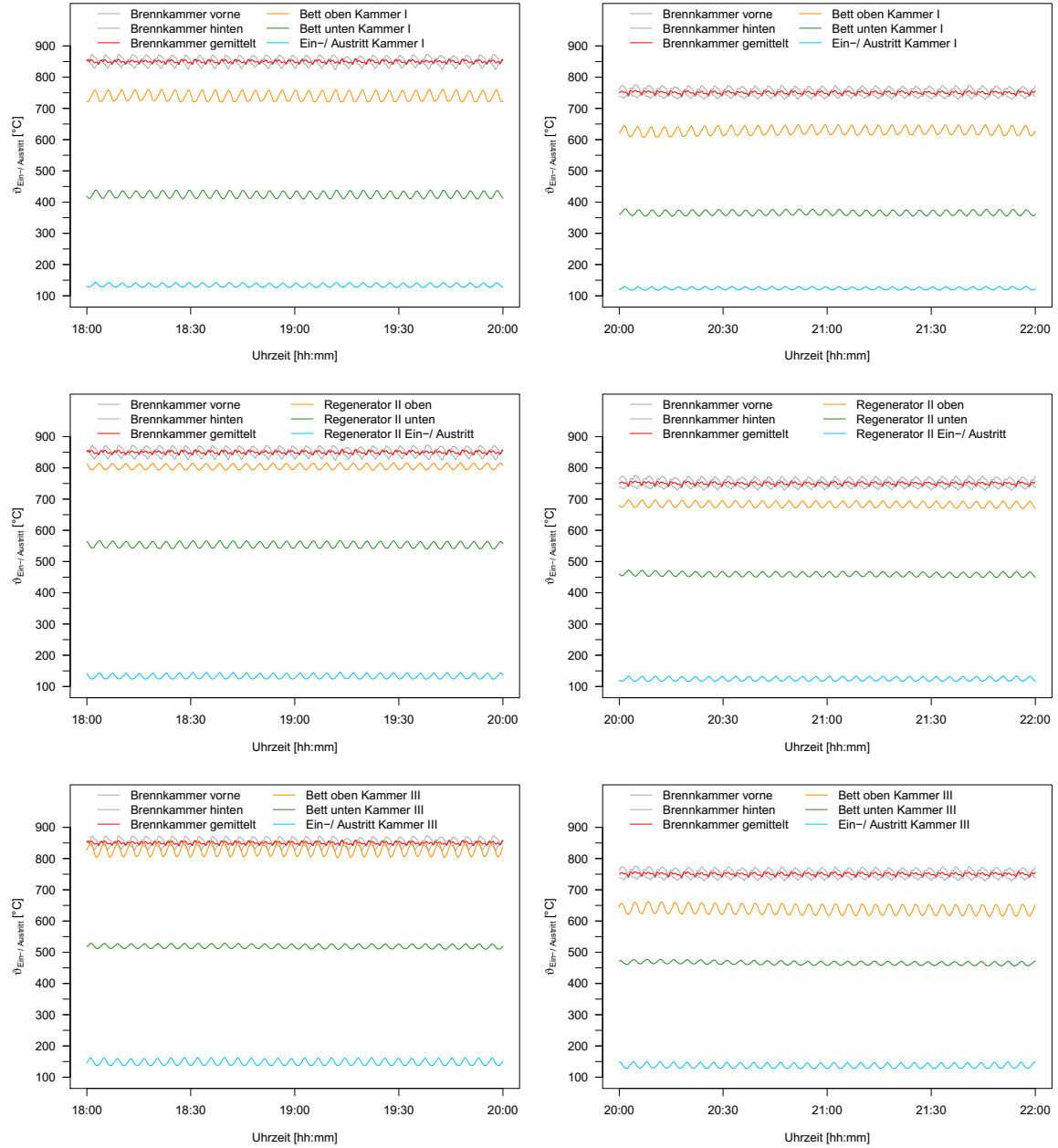


Abbildung B.4: Darstellung der zeitlichen Temperaturverläufe für alle Regeneratoren bei einer Solltemperatur des Brenners von 850 °C (links) und 750 °C (rechts) als Beleg des zyklisch-stationären Zeitverhaltens in der RNV-Anlage

B.4 Details kinetisch Modellierung

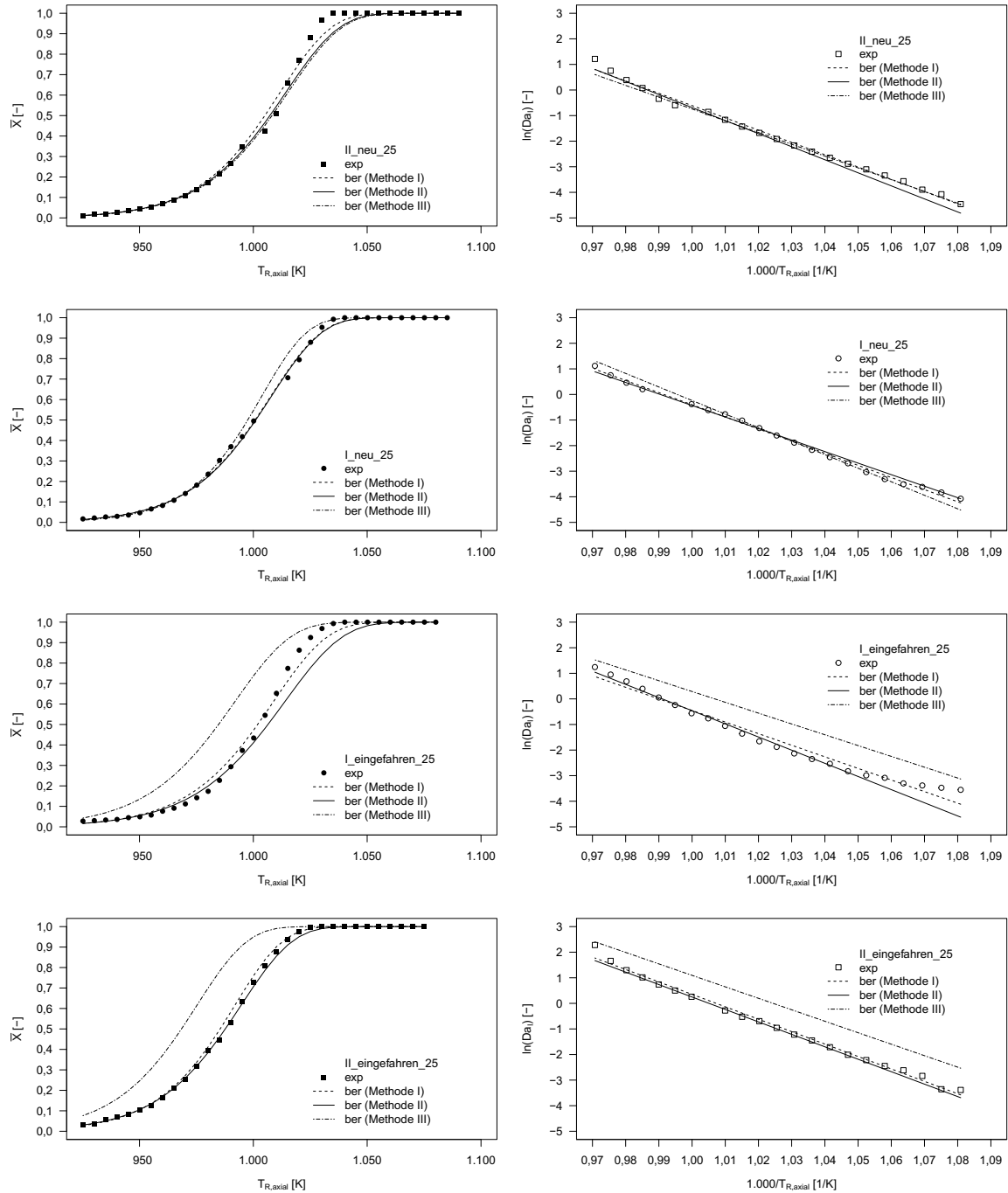


Abbildung B.5: Darstellung der experimentellen und über die kinetische Modellierung berechneten Umsatzgradkurven über die axiale Reaktionstemperatur (links) und der DAMKÖHLER-Zahl über die reziproke Temperatur (rechts) für ausgewählte keramische Wabenkörper

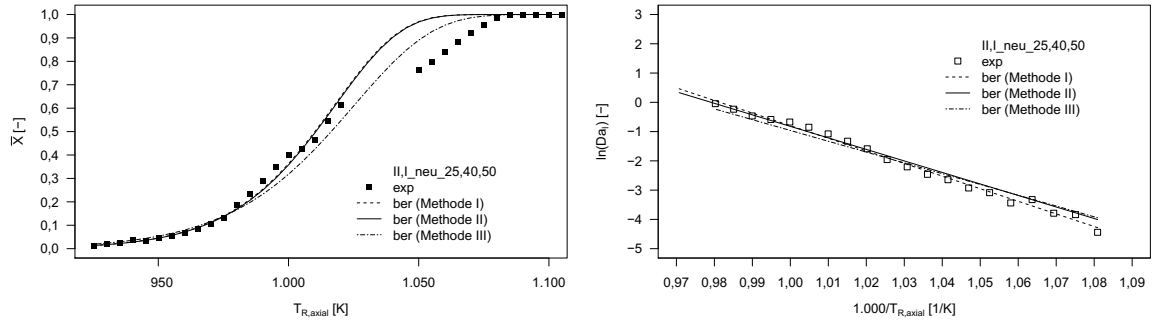


Abbildung B.5: Darstellung der experimentellen und über die kinetische Modellierung berechneten Umsatzgradkurven über die axiale Reaktionstemperatur (links) und der DAMKÖHLER-Zahl über die reziproke Temperatur (rechts) für ausgewählte keramische Wabenkörper (Fortsetzung)

B.5 Details Überprüfung der Wabenkörperauswahl in der RNV-Anlage

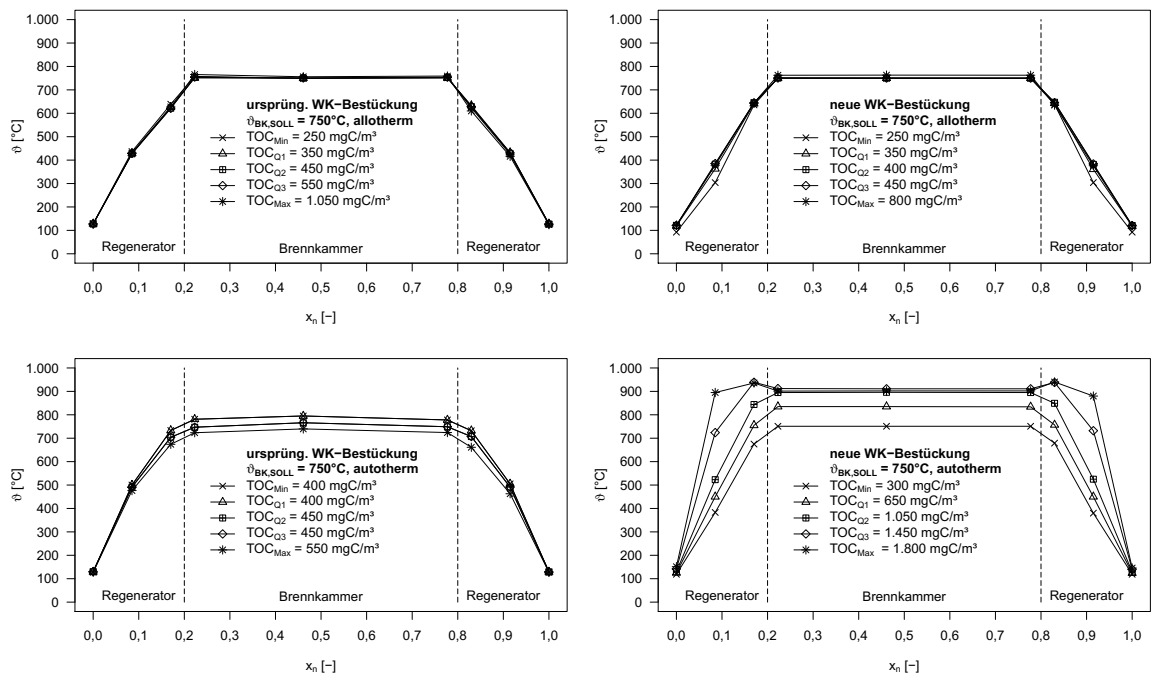


Abbildung B.6: Darstellung der Temperaturprofile (separiert nach auto- und allothermen Betriebszuständen) über den normierten Strömungsweg bei $\vartheta_{BK,Soll} = 750 \pm 20^\circ\text{C}$ und verschiedene TOC-Klassen nach Messungen in der RNV-Anlage mit ursprünglicher (links) und Wabenkörperbestückung

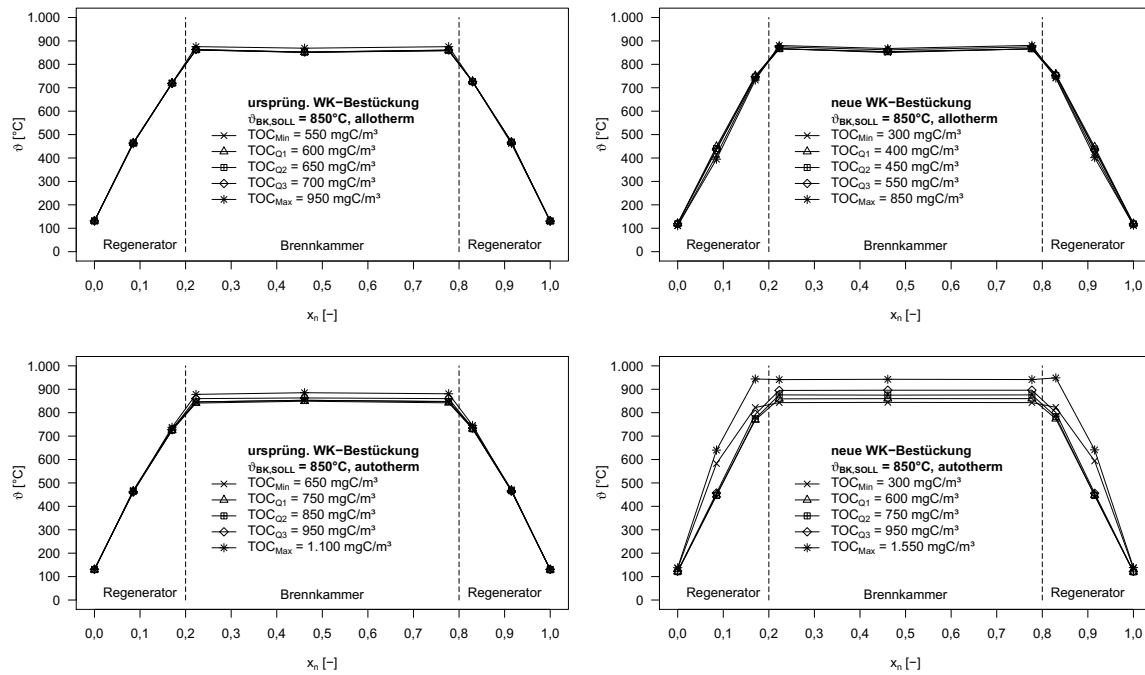


Abbildung B.7: Darstellung der Temperaturprofile (separiert nach auto- und allothermen Betriebszuständen) über den normierten Strömungsweg bei $\vartheta_{BK,SOLL} = 850 \pm 30^\circ\text{C}$ und verschiedene TOC-Klassen nach Messungen in der RNV-Anlage mit ursprünglicher (links) und neuer (rechts) Wabekörperbestückung