Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur katalytischen Niedertemperatur-Entfernung von NO_x aus industriellen Abgasen

2. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses des IGF-Vorhabens Nr. 18515N

28. Juni 2016, Duisburg

Marcus Kasprick

Waldimir Suprun

Roger Gläser

Institut für Technische Chemie,
Universität Leipzig

Inhalt

- Vorstellung des Projektes
- Stand der Technik
- Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
- Experimentelles
- Ausgewählte Ergebnisse (Highlights)
- Zusammenfassung
- Ausblick

Vorstellung des Projektes

Projektbegleitender Ausschuss

- ADSOR-TECH GmbH, *Premnitz*
- Blücher GmbH, *Erkrath*
- CarboTech AC GmbH, *Essen*
- CRI Catalyst Leuna GmbH, *Leuna*
- Eproplan GmbH, *Stuttgart*
- ete.a GmbH, *Lich*
- GEA Deutschland, *Düsseldorf*
- Huntsman Pigments and Additives
- LÜHR FILTER GmbH Co. KG, *Stadthagen*
- M&C TechGroup Germany GmbH, *Ratingen*
- Nederman Filtration GmbH, *Friesenheim*
- Palas GmbH, *Karlsruhe*
- Rheinkalk GmbH, *Wülfrath*
- Tiede- & Niemann Ingenieurgesellschaft mbH, *Hamburg*

Drei Aufgabenstellungen des Projekts

1. Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatoren und Laboruntersuchungen zur Umsetzung von NO_x in Anwesenheit von NH_3 und hoher Gasfeuchte bei niedrigen Temperaturen (< 200 °C)

   UNIVERSITÄT LEIPZIG

2. Aufbau und Betrieb einer Laboranlage zum messtechnischen Nachweis der Leistungsfähigkeit

   iuta

3. Optimierung des verfahrenstechnischen Konzepts auf Basis der Versuchsergebnisse

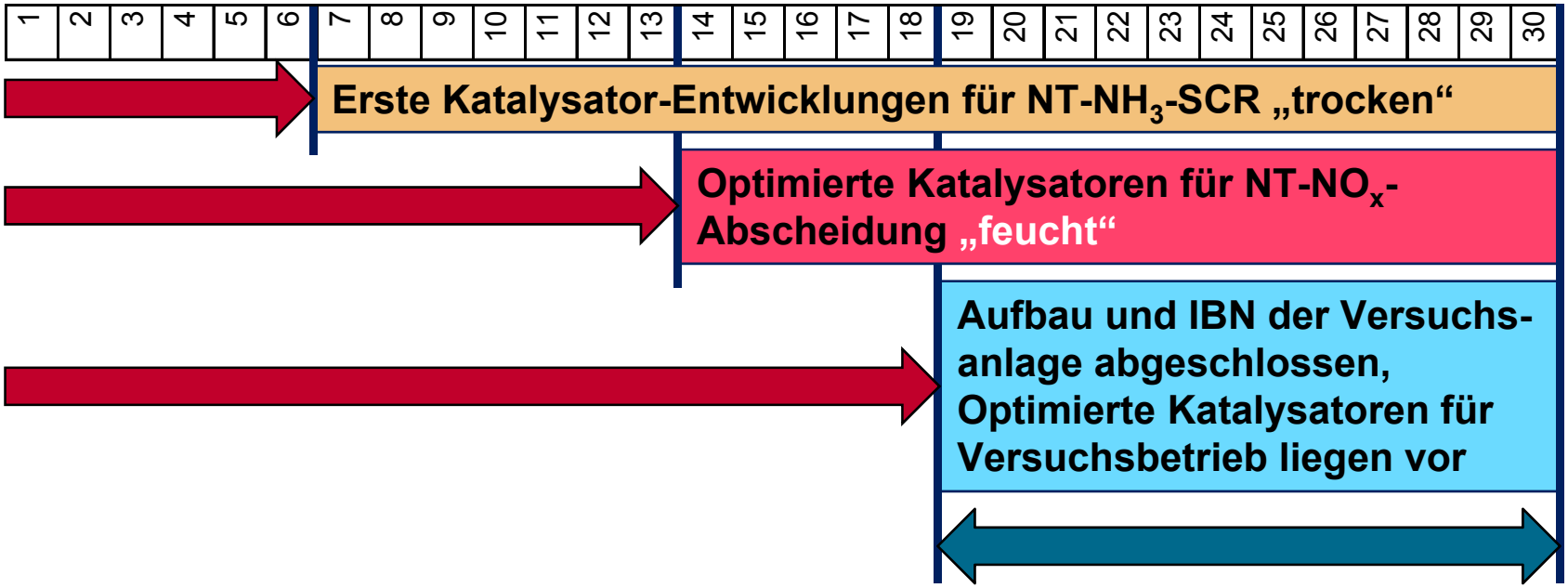
   iuta

Parametervergleich der konventionellen NH_3-SCR und zu entwickelnder Niedertemperatur (NT-)NH_3-SCR

Materialentwicklung	Stand konventionell	Projektgegenstand
Temperatur / °C	280 - 380	< 200
Trägermaterial	TiO_2	Aktivkohle, TiO_2, Al_2O_3, Mischoxide
Aktive Komponente	V_2O_5 + MoO_3 + WO_3	MnO_x, CuO_x, FeO_x, Mischoxide
Oberflächenbehandlung	Nein	Hydrophobierung durch $(Me)_n$-Si bzw. NO_2-Modifizierung für Aktivkohle
Ausführung	Monolith	Partikel: Staub / Pellets Applikation als Monolith möglich

AIF-Antrag FV 508, Seite 2

Projektplanung - Arbeits- und Zeitplan

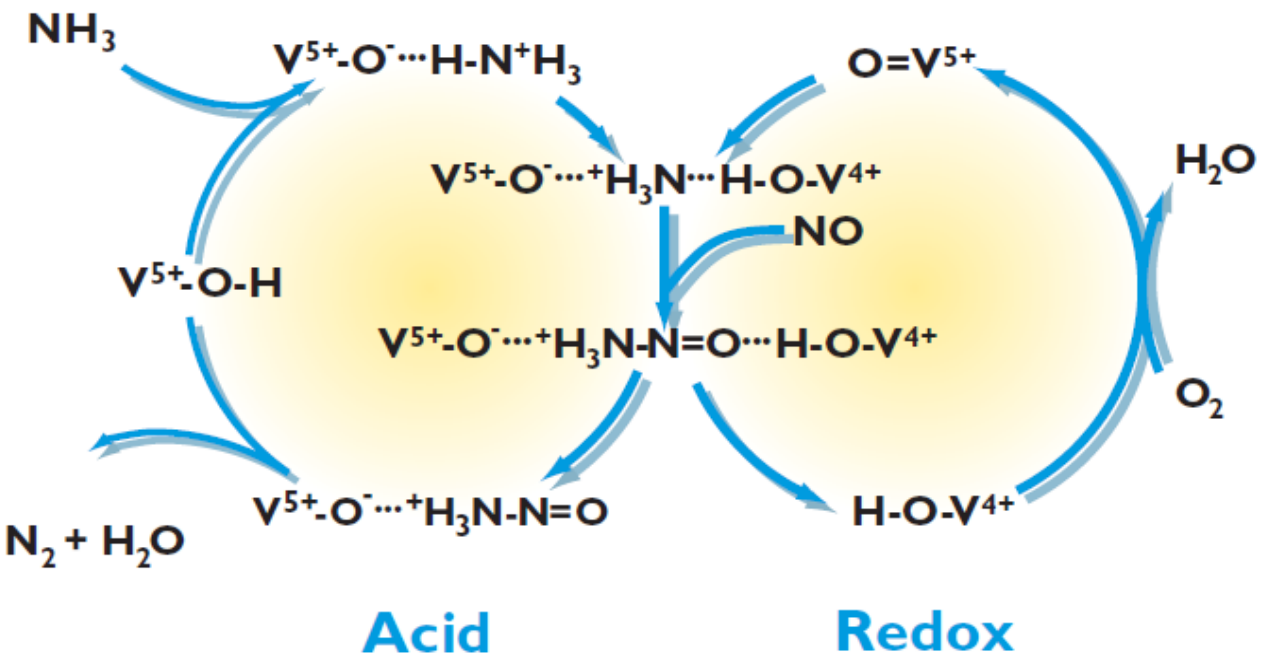


Testung der vorausgewählten Materialien hinsichtlich:

- mechanische Dauerstabiltät
- Abreinigungsverhalten und Handling
- Desaktivierung aufgrund von Feuchte als f(T)
- Desaktivierung aufgrund von Katalysatorgiften als f(T)
- Verbesserung der NO_x-Umsetzung durch nachgeschaltete Behandlung

Stand der Technik

Katalysezyklus für die SCR-Reaktion an V_2O_5 / TiO_2

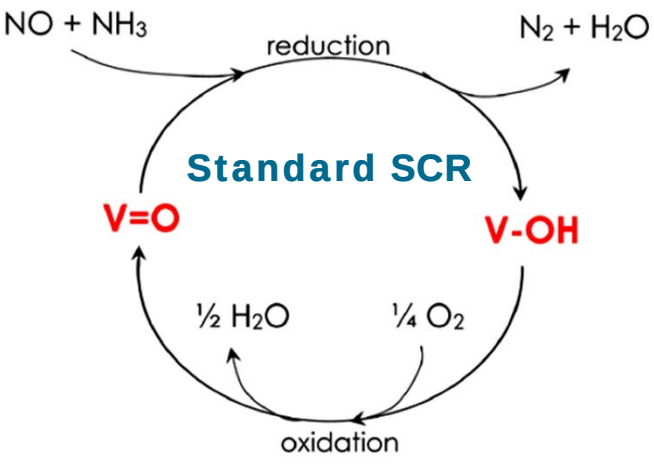


- Untersuchungen zeigen direkten Zusammenhang zwischen NO_x-Umsatz und Brønsted-Säurezentren (BAS)-Konzentration
- komplizierter Zusammenhang zwischen Art der sauren Zentren (LAS bzw. BAS)

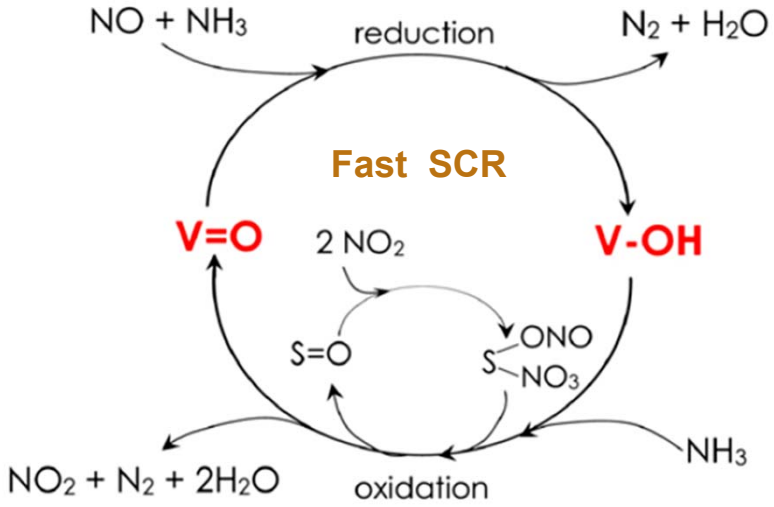
N.-Y. Topsøe, Science, 265 (1994) 1217.
N.-Y. Topsøe, J.A. Dumesic, H. Topsøe, J. Catal. 151 (1995) 241.

Mechanismus der „standard“- und „fast“-SCR-Reaktion

$$2\ NH_3 + 3\ NO \rightarrow 2{,}5\ N_2 + 3\ H_2O$$



Reoxidation von V^{4+} durch O_2
(„standard“)



Reoxidation von V^{4+} durch NO_2
(„fast“)

Redox-Katalysezyklen:

$$V^{5+}{=}O + NO \leftrightarrow V^{4+}\text{-}ONO$$

$$V^{4+}\text{-}ONO + NH_3^{(ads)} \rightarrow [NH_4NO_2] \rightarrow N_2 + H_2O + V^{4+}\text{-}OH$$

E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, J. Cat. 245 (2007) 1–10.

Multiple Mechanismen zur N_2O-Bildung während der $DeNO_x$-Reaktion

a)

Partielle Oxidation von Ammoniak:

$NH_3^{(ads)} + [O] \rightarrow N_2O + H_2O$

f = {NH_3-Gehalt, ÜMO-Gehalt, Temp. und Redox-Aktivität von ÜMO („oxidation power“)}

ÜMO = Übergangs-metalloxid, z.B. Mn, Cu, Fe, V …

b)

Rekombination von $NO^{(ads)}$:

$2\ NO \rightarrow N_2O + [O]$

f = {ÜMO-Dichte auf OF, Temp., Redox-Aktivität, NO-Ads.-Kapazität, Präsenz von HC und Wasser}

c)

Thermischer/katalytischer Zerfall von $NH_4NO_3^{(ads)}$:

$NH_4NO_3^{(ads)} \rightarrow N_2O + H_2O + N_2$

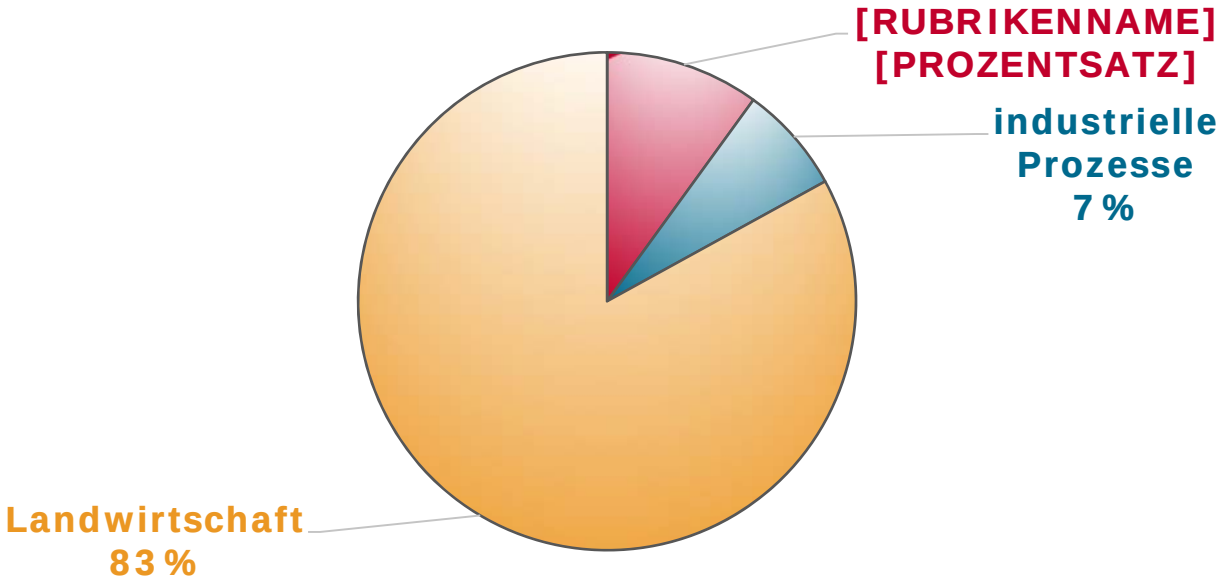
f = {NO_2-Gehalt, Säure/Base-Eigenschaften, Temp., Redox-Aktivität}

ÜMO = Übergangsmetalloxid

M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, Catal. Today 151 (2010) 223.

Verringerung der N_2O-Emission

Eine Reduktion der Emission von N_2O, was ein ca. 300-mal größeres Treibhauspotential aufweist als CO_2, gehört zur Zeit zu einem der wichtigsten Ziele im Umweltschutz und LT-SCR-Technologie.

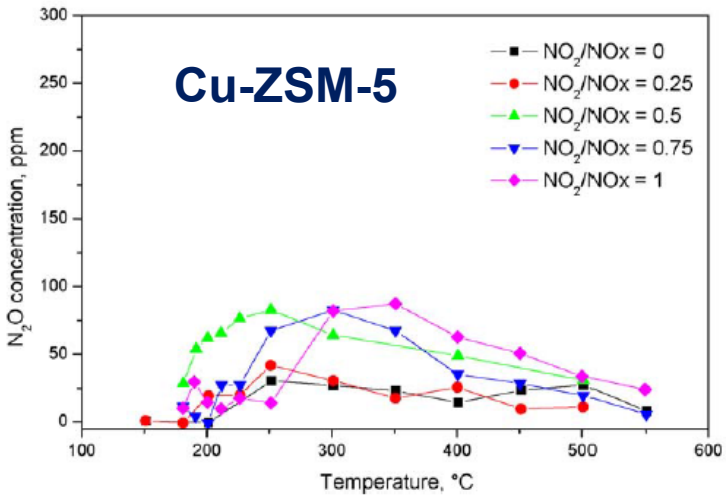


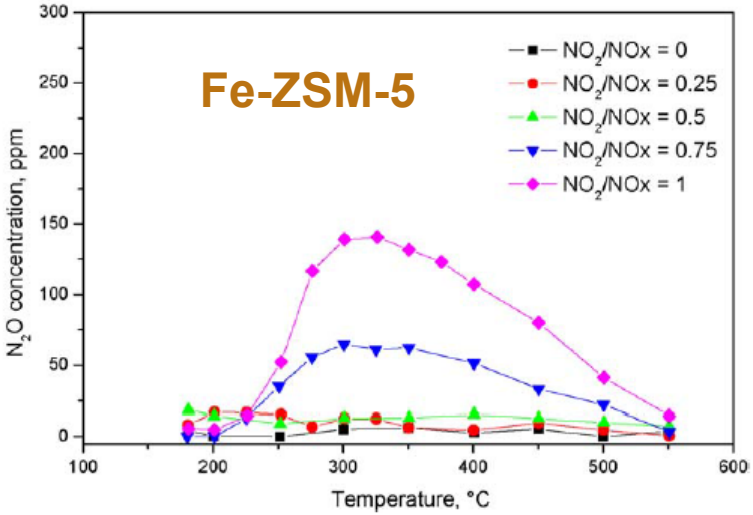
2014 betrug der Anteil an N_2O von menschenverursachten Treibhausgasen ca. 6 %.

N_2O wird als Ergebnis des mikrobiologischen Abbaus von Dünger im Boden freigesetzt.

A. Adamski, W. Zaj¸ F. Zasada, Z. Sojka, Catal. Today 191 (2012) 129.
J. Kruk, K. Stołecki, K. Michalska, M. Konkol, P. Kowalik, Catal. Today 191 (2012) 125.
G. Centi, G. Cerrato, S. D'Angelo, U. Finardi, E. Giamello, Catal. Today 27 (1996) 265.

Einfluss des NO_2 / NO_x-Verhältnisses auf die N_2O-Bildung während SCR-Reaktion





500 ppm NH_3, 500 ppm NO_x, 3% H_2O, 2% O_2

- N_2O-Bildung findet im Fe-haltigen Katalysator nur bei NO_2-Überschuss statt.
- N_2O-Bildung hängt vom NO_2/NO_x-Verhältnis ab

M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, Catal. Today, 151 (2010) 223.

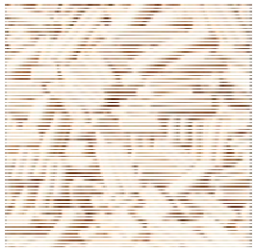
Eigene Ergebnisse

Experimentelles

Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
Reaktionsbedingungen
Präparation
Trägermaterial
Aktive Komponente
Musterkatalysatoren
Oberflächenmodifikation

Katalysatorpräparation

Träger

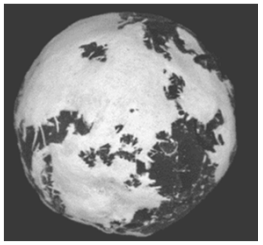


Alumina (γ-Al_2O_3): CRI (Leuna) und Alfa Aesar

Titanoxid (TiO_2): P-25 (Evonik), Hombikat UV100 und 8602 (Huntsman)

Mischoxide: SiO_2-TiO_2 (Huntsman), SiO_2-Al_2O_3 (CRI), TS-1 (Evonik)

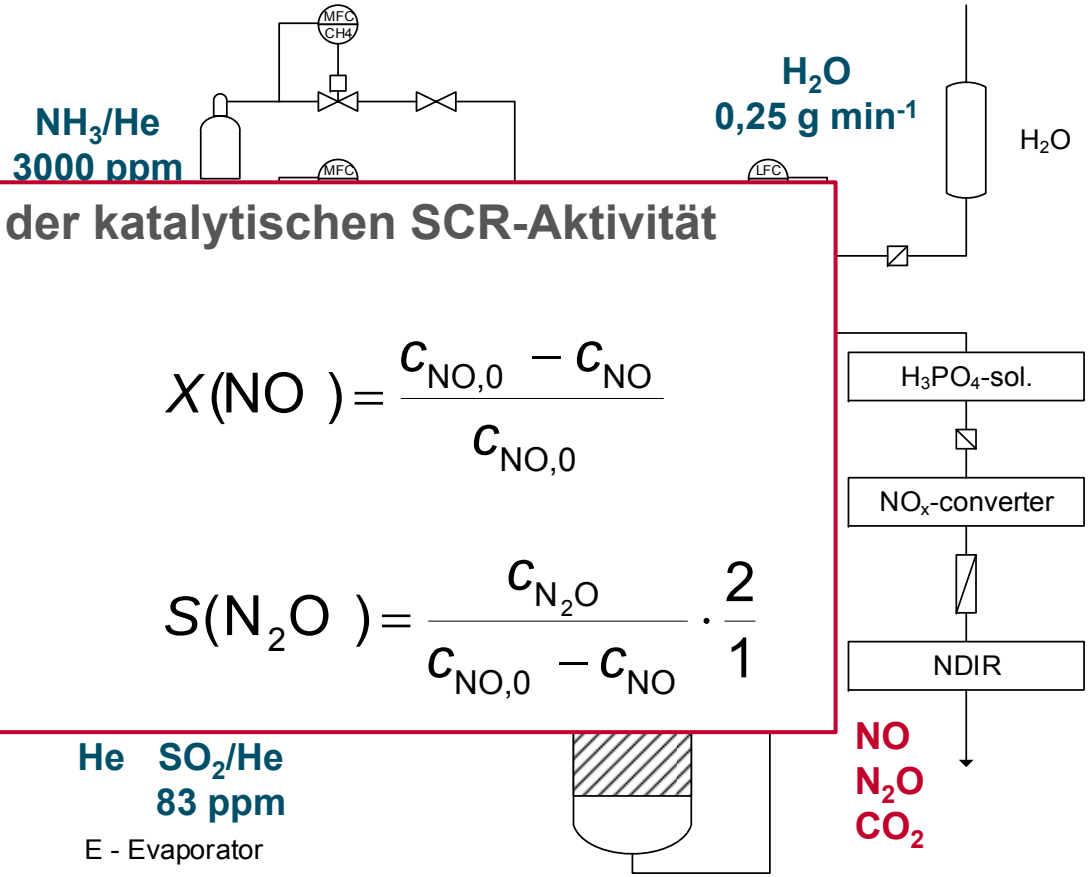
Aktivkohle: PBS-AC (Blücher), konv.-AC (Gryfskand)



Nass-Imprägnierung

- mit wässrigen Lösungen von Fe-, Cu- bzw. Mn-Nitraten oder -Acetaten
- Massenanteil: 12 - 24 Ma.-%
- Trocknung bei 60 °C unter Vakuum oder 75 °C unter Luft
- Calzinierung: 5 h bei 350 - 500 °C unter Luft oder N_2

Verwendete NH_3-SCR-Apparatur



Charakterisierung der katalytischen SCR-Aktivität

- NO-Umsatz: $$X(\mathrm{NO}) = \frac{c_{\mathrm{NO},0} - c_{\mathrm{NO}}}{c_{\mathrm{NO},0}}$$
- N_2O-Selektivität: $$S(\mathrm{N_2O}) = \frac{c_{\mathrm{N_2O}}}{c_{\mathrm{NO},0} - c_{\mathrm{NO}}} \cdot \frac{2}{1}$$

200 mg Katalysator, 120 ml min^{-1} Gesamtstrom,
4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}
50 ppm SO_2*, 4,5 Vol.-% H_2O*

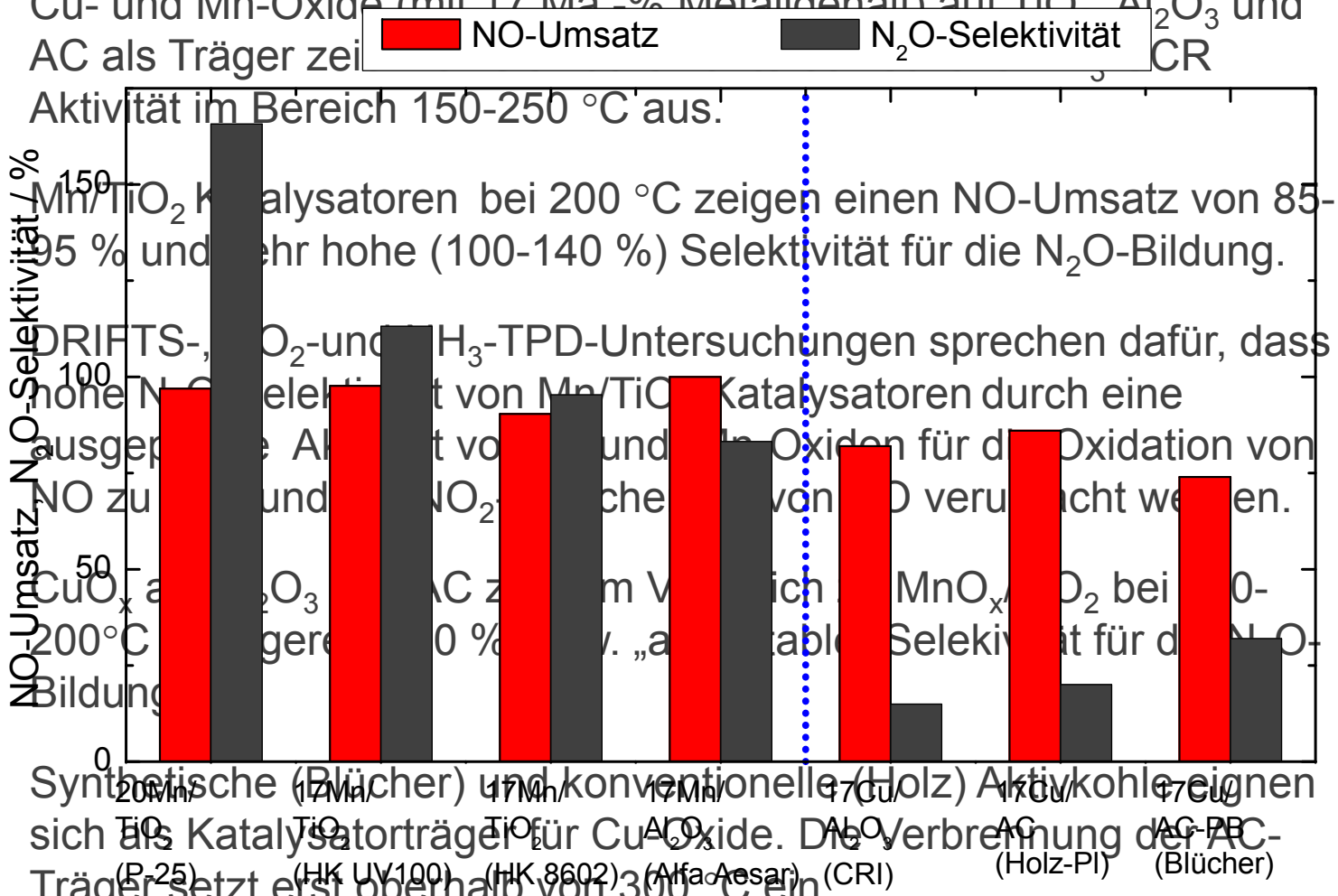
* nur für Vergiftungsversuche

Eigene Ergebnisse

Experimentelles
Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
Reaktionsbedingungen
Präparation
Trägermaterial
Aktive Komponente
Musterkatalysatoren
Oberflächenmodifikation

Ergebnisse (1. PBA, Juli 2015)

- Cu- und Mn-Oxide (mit 17 Ma.-% Metallgehalt) auf TiO_2, Al_2O_3 und AC als Träger zei[illegible] CR Aktivität im Bereich 150-250 °C aus.
- Mn/TiO_2 K[illegible]alysatoren bei 200 °C zeigen einen NO-Umsatz von 85-95 % und [illegible]hr hohe (100-140 %) Selektivität für die N_2O-Bildung.
- DRIFTS-, [illegible]O_2-und [illegible]H_3-TPD-Untersuchungen sprechen dafür, dass hohe N[illegible]elekti[illegible]t von Mn/TiO[illegible]Katalysatoren durch eine ausgep[illegible]e Al[illegible]t vo[illegible] und [illegible]n-Oxiden für d[illegible]Oxidation von NO zu [illegible]und [illegible]NO_2[illegible]che [illegible]von [illegible]O veru[illegible]acht we[illegible]en.
- CuO_x a[illegible]$_2O_3$ [illegible]AC z[illegible]m V[illegible]ich [illegible] MnO_x/[illegible]O_2 bei [illegible]0-200°C [illegible]gere[illegible]0 % [illegible]v. „a[illegible]table Selekiv[illegible]t für d[illegible]N_2O-Bildung.
- Synthetische (Blücher) und konventionelle (Holz) Aktivkohle eignen sich als Katalysatorträger für Cu-Oxide. Die Verbrennung der AC-Träger setzt erst oberhalb von 300 °C ein.



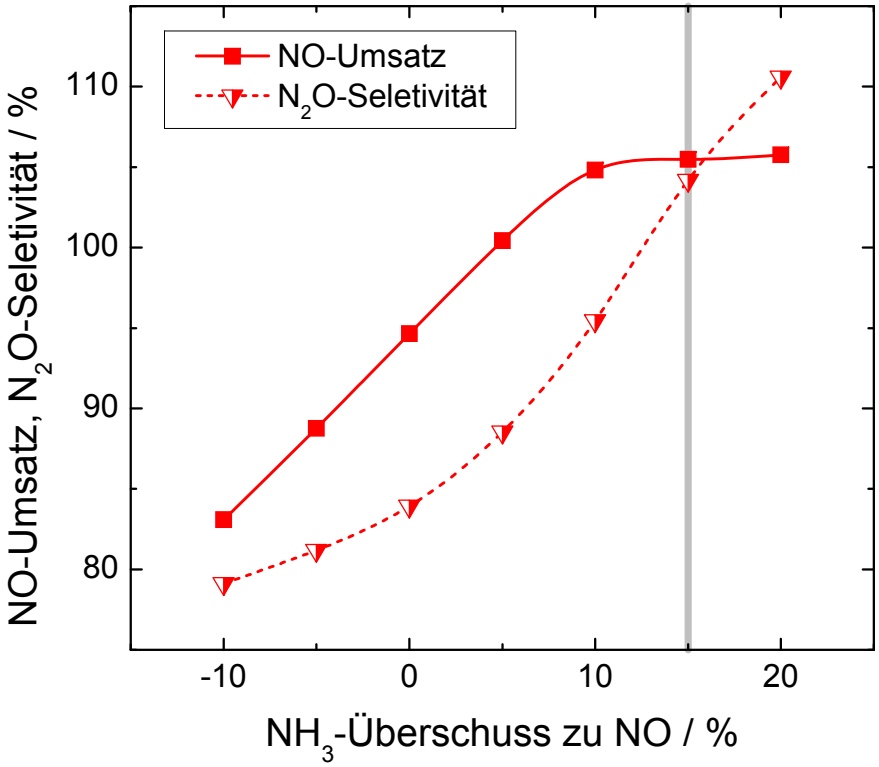
Ausblick (1. PBA, Juli 2015)

- Variation des Gehaltes an aktiver Komponente (Inhibierung der N_2O-Bildung)
- binäre oder ternäre Mischoxidsysteme mit anderen Metallen (Mg, Cu, Ni, Co, Fe; z.B. Mn + Cu)
- Einfluss des NO : NH_3 Verhältnisses
- Einfluss der Kontaktzeit (GHSV)
- Einfluss der Vergiftung (H_2O, SO_2, H_2O + SO_2) auf Aktivität und Erhöhung der „Feuchte-Resistenz“ (Hydrophobisierung)

Eigene Ergebnisse

Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
Experimentelles
Reaktionsbedingungen
Präparation
Trägermaterial
Aktive Komponente
Musterkatalysatoren
Oberflächenmodifikation

NO / NH_3-Verhältniss

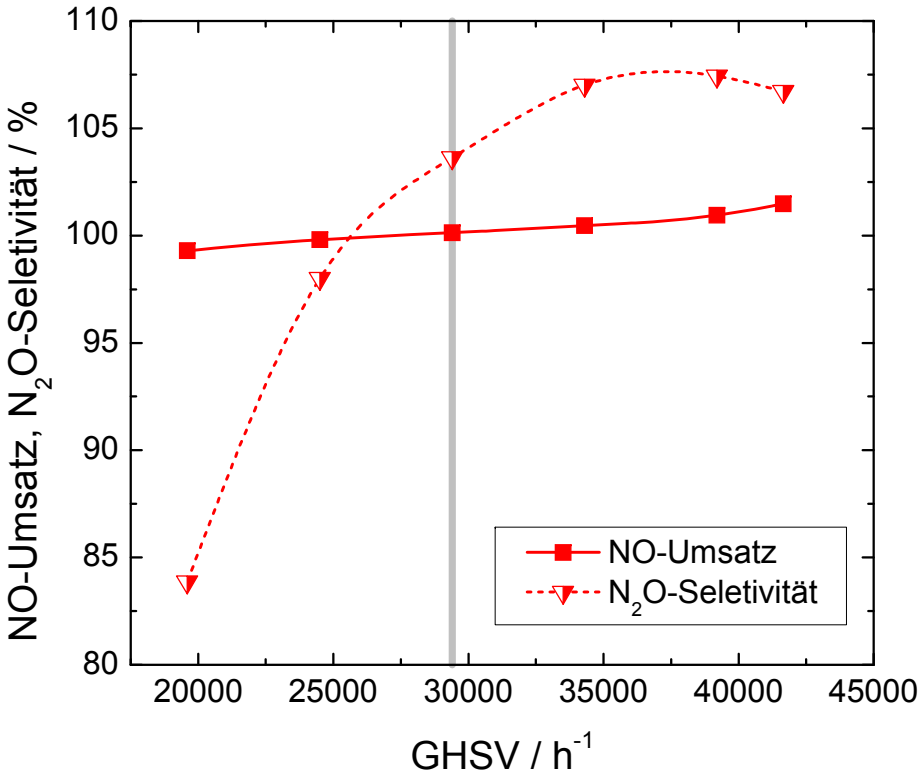


450 - 600 ppm NH_3

- **0,3MnO_x/TiO_2**
- unproduktiver NH_3-Verbrauch durch konkurrierende Oxidation
- maximaler Umsatz nur mit NH_3-Überschuss

200 °C, 4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, GHSV = 30.000 h^{-1}
n(Mn)/n(Ti) = 0,3
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman)

Kontaktzeit (GHSV)



- **$0{,}3MnO_x/TiO_2$**
- Bereich mit maximaler N_2O-Bildung: GHSV > 33.000 h^{-1}
- NH_3-Oxidation schneller als NO_x-Reduktion

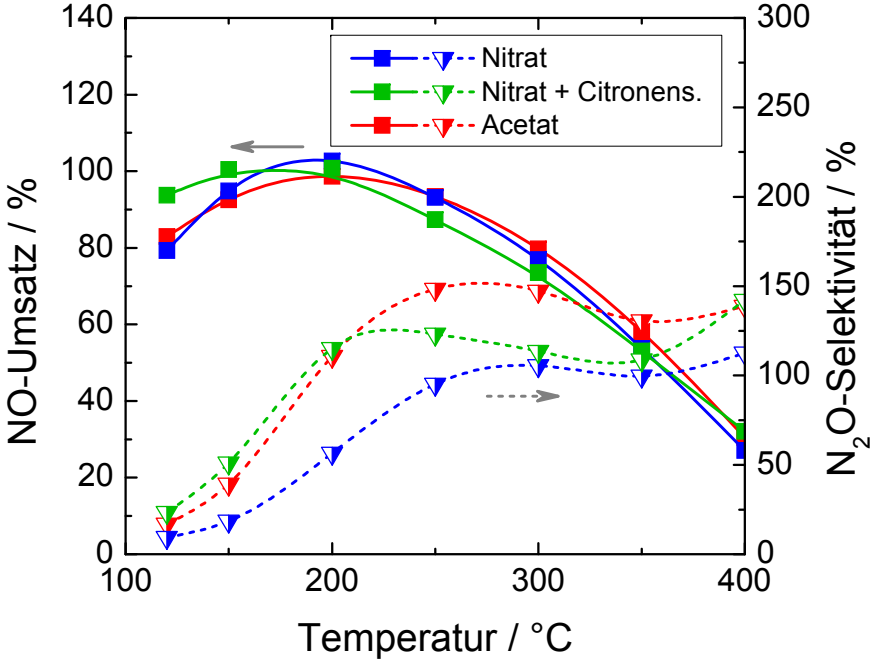
GHSV = 20.000 - 45.000 h^{-1}

200 °C, 4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3
n(Mn)/n(Ti) = 0,3
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman)

Eigene Ergebnisse

Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
Experimentelles
Reaktionsbedingungen
Präparation
Trägermaterial
Aktive Komponente
Musterkatalysatoren
Oberflächenmodifikation

Metallvorläufer



- **$0{,}3MnO_x/TiO_2$**
- bei Nitrat im LT-Bereich (< 200 °C) Hälfte der N_2O-Selektivität
- evtl. mindert höherer Anteil MnO_2 die N_2O-Bildung

H_2-TPR

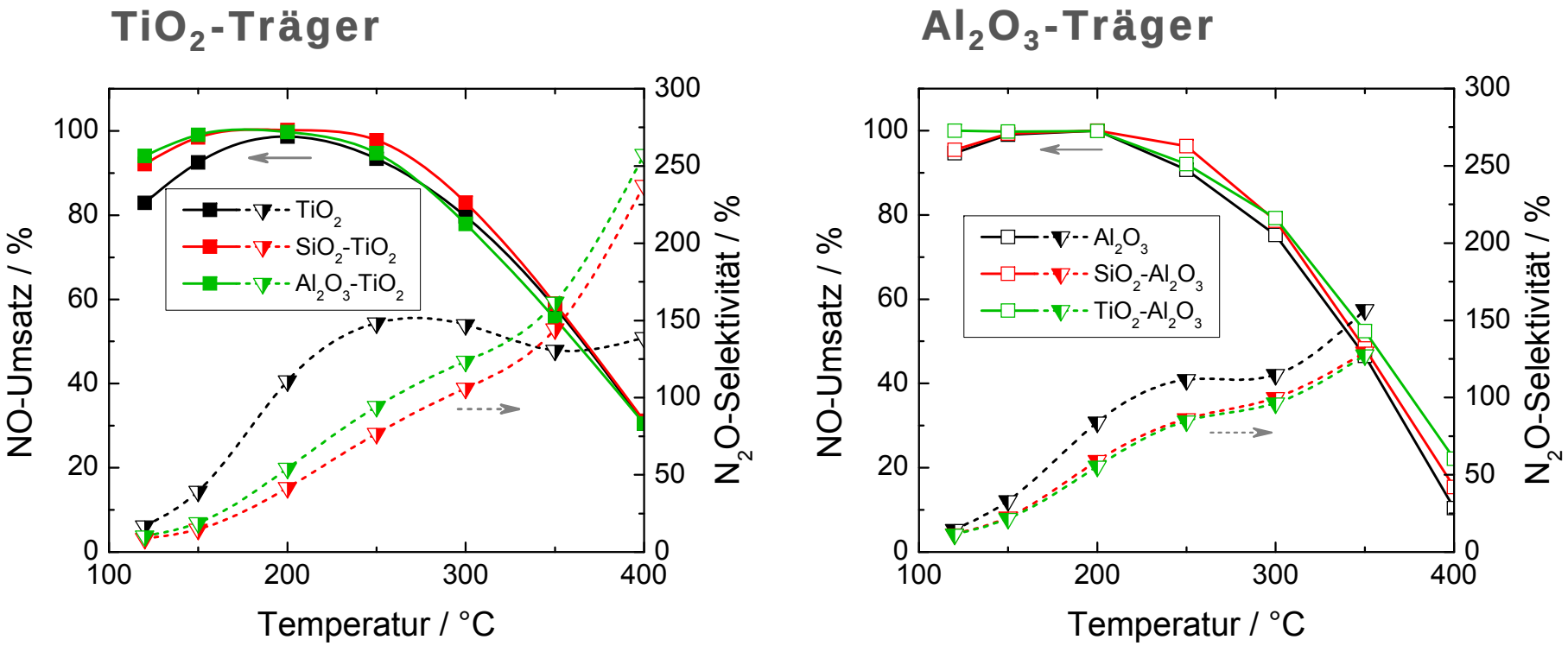
	H_2-Verbrauch / mmol g^{-1}	Mittlerer Oxidations-Zustand Mn
Nitrat	2,6	3,5
Nitrat + Citronensäure	1,7	3,0
Acetat	1,6	2,9

4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}
n(Mn)/n(Ti) = 0,3
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman)

Eigene Ergebnisse

Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
Experimentelles
Reaktionsbedingungen
Präparation
Trägermaterial
Aktive Komponente
Musterkatalysatoren
Oberflächenmodifikation

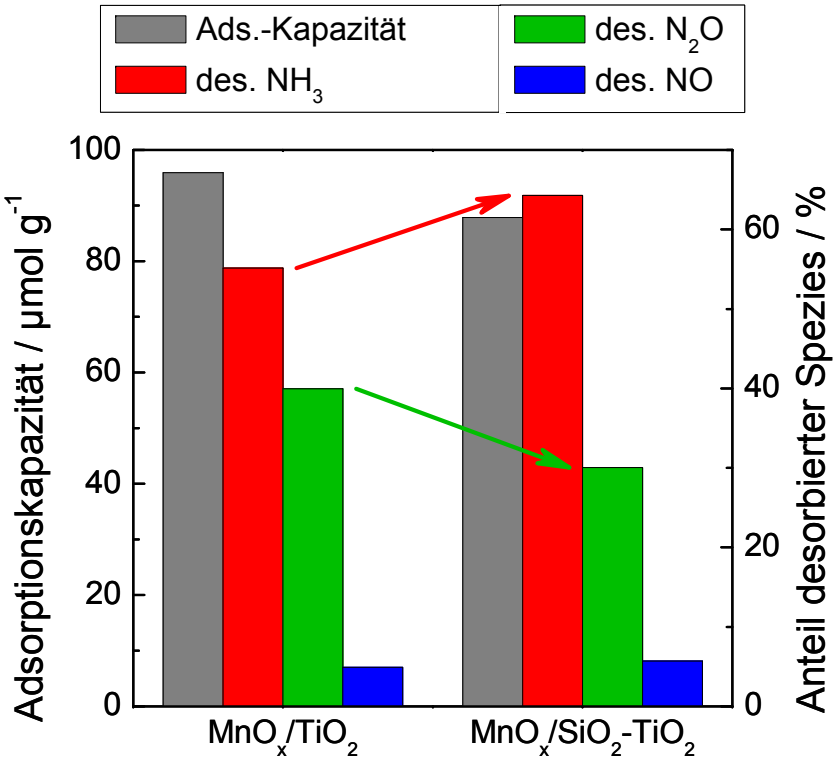
MnO_x / Träger-Beladung mit „Fremdoxid“

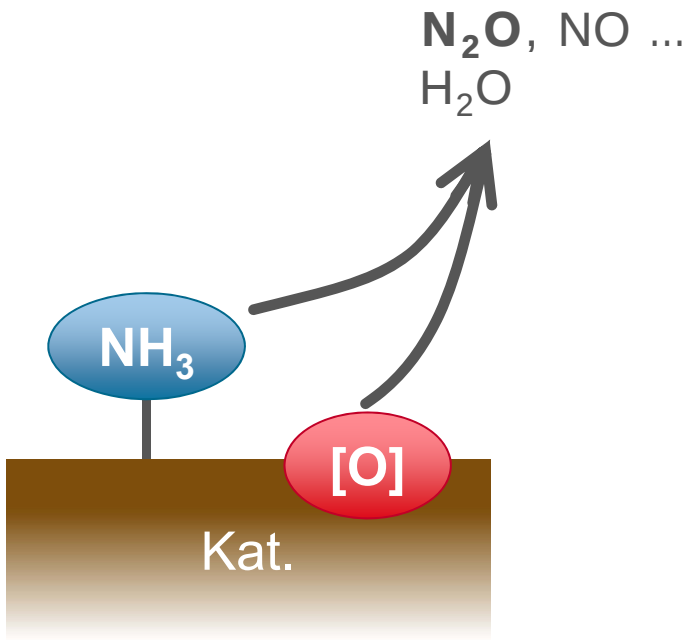


- Trägermaterial beladen mit ca. 3 Ma.-% Fremdoxid (Si, Ti bzw. Al)
- Fremdoxid unterdrückt N_2O-Bildung

4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}
n(Mn)/n(M) = 0,3
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman), Al_2O_3: γ-Alumina Pellets (Alfa Aesar)

Untersuchung des Einflusses von SiO_2 (NH_3-TPD)

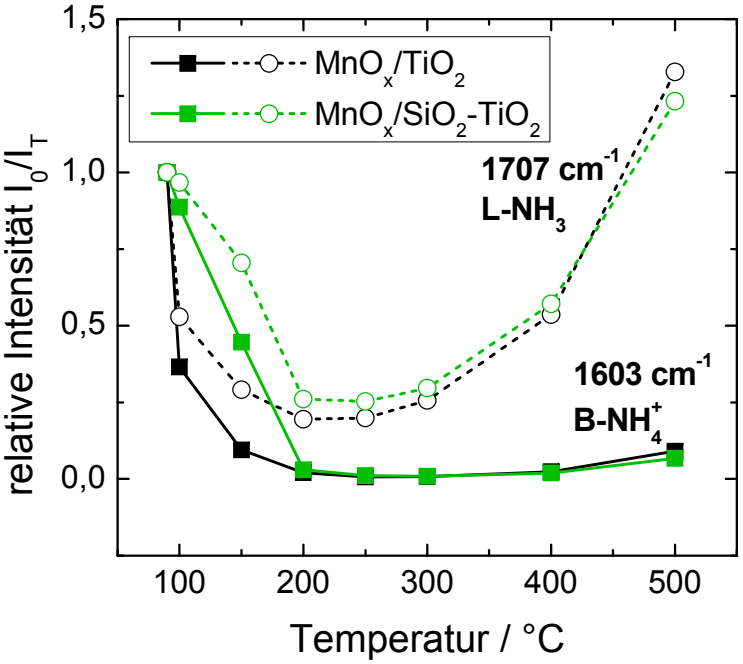


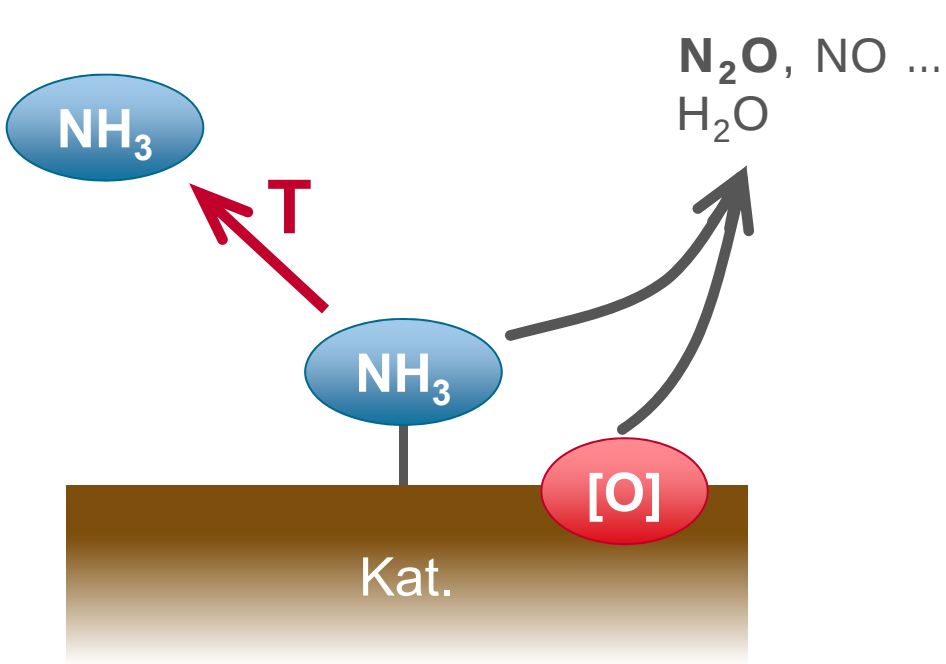


- Verringerung Aktiviät für die NH_3-Oxidation (Oxidationsaktivität)

Sättigung: 90 °C, NH_3-Pulse; T bis 550 °C
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman)

Untersuchung des Einflusses von SiO_2 (DRIFTS-NH_3-TPD)

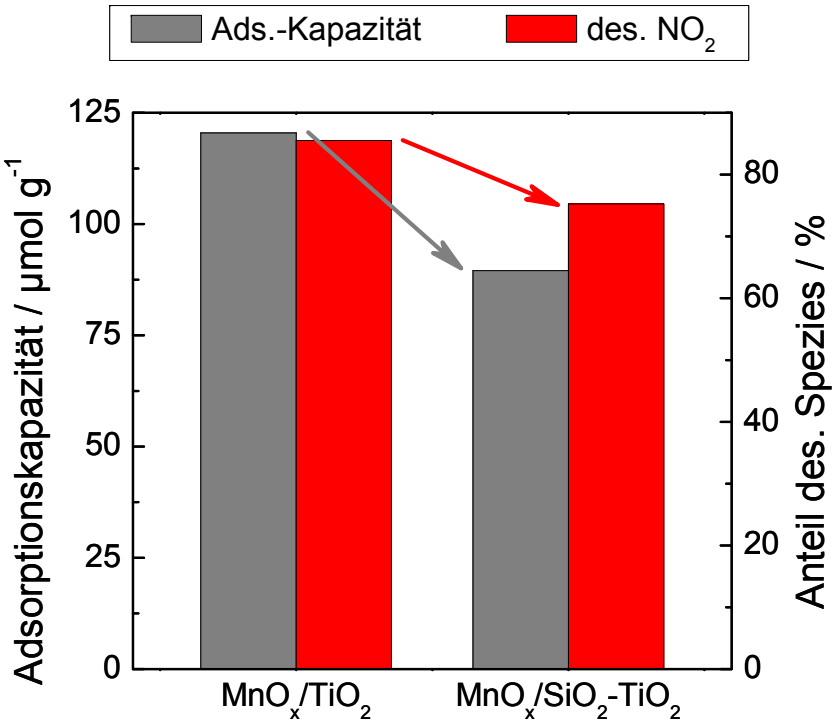


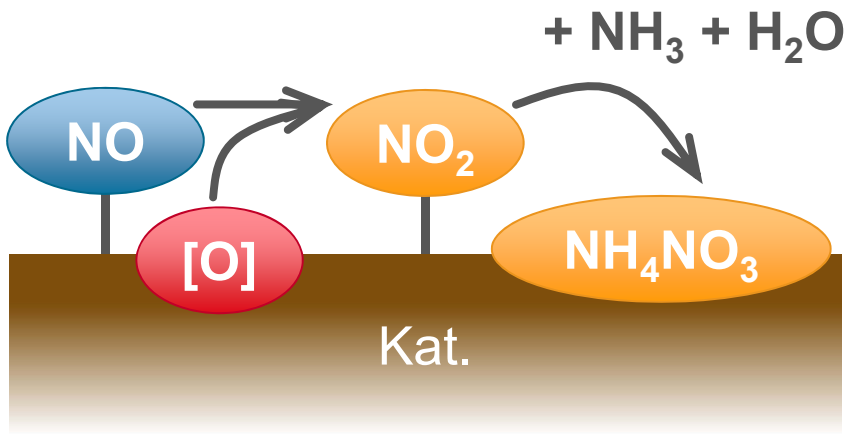


- Steigerung der Stabilität von adsorbiertem NH_3

Sättigung: 90 °C, 1000 ppm NH_3
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman), B - Brønsted Adsorptionszentrum, L - Lewis Adsorptionszentrum
K.I. Hadjiivanov, Catalysis Reviews 42 (2000) 71–144.

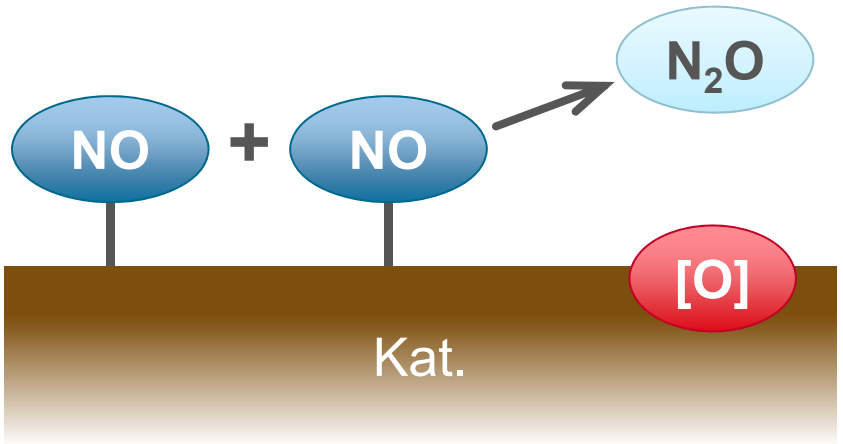
Untersuchung des Einflusses von SiO_2 (NO_x-TPD)





$NH_4NO_3 \rightarrow 2\,H_2O + N_2O$

$NH_4NO_2 \rightarrow 2\,H_2O + N_2$



- Verringerung der Adsorptionskapazität und NO-Oxidation

Sättigung: 90 °C, 1200 ppm NO, 4 Vol.-% O_2
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman)

Untersuchung des Einflusses von SiO_2 (Zusammenfassung)

Multiple Mechanismen zur N_2O-Bildung während DeNOx-Prozess

a.) **Partielle Oxidation von Ammoniak:**
$NH_3^{(ads)} + [O] \rightarrow N_2O + H_2O$
f = {NH_3(%), ÜMO(%), Temp. und Redox-Aktivität von ÜMO („oxydation power")}

b.) **Rekombination von $NO^{(ads)}$:**
$2\ NO \rightarrow N_2O + [O]$
f = {ÜMO(%), ÜMO-Dichte auf OF, Temp., Redox-Aktivität, NO-Ads.-Kapazität, Präsenz von HC und Wasser}

c.) **Thermischer/katalytischer Zerfall von $NH_4NO_3^{(ads)}$:**
$NH_4NO_3^{(ads)} \rightarrow N_2O + H_2O + N_2$
f = {NO_2(%), Säure/Base-Eigenschaften, Temp., Redox-Aktivität}

ÜMO = Übergangsmetalloxid
M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, Catal. Today 151 (2010) 223.

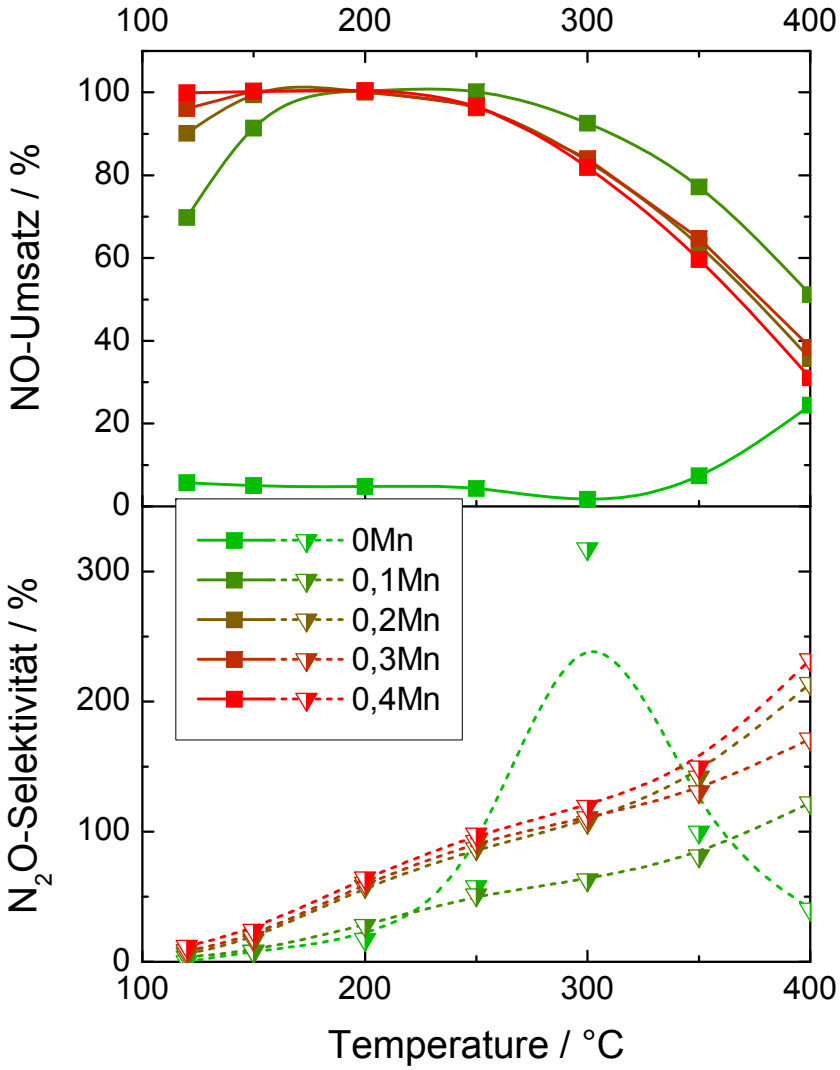
12 UNIVERSITÄT LEIPZIG

	Erklärung zur SCR-Aktivität
ion	weniger NH_3 wird zu N_2O oxidiert
	adsorbiertes NH_3 steht zur SCR zur Verfügung, gesteigerter NO-Umsatz
	Rekombination von adsorbiertem NO zu N_2O wird erschwert
on	weniger NO_2, weniger NH_4NO_3, was zu N_2O zerfällt

Eigene Ergebnisse

Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
Experimentelles
Reaktionsbedingungen
Präparation
Trägermaterial
Aktive Komponente
Musterkatalysatoren
Oberflächenmodifikation

Variation des Mangangehalts

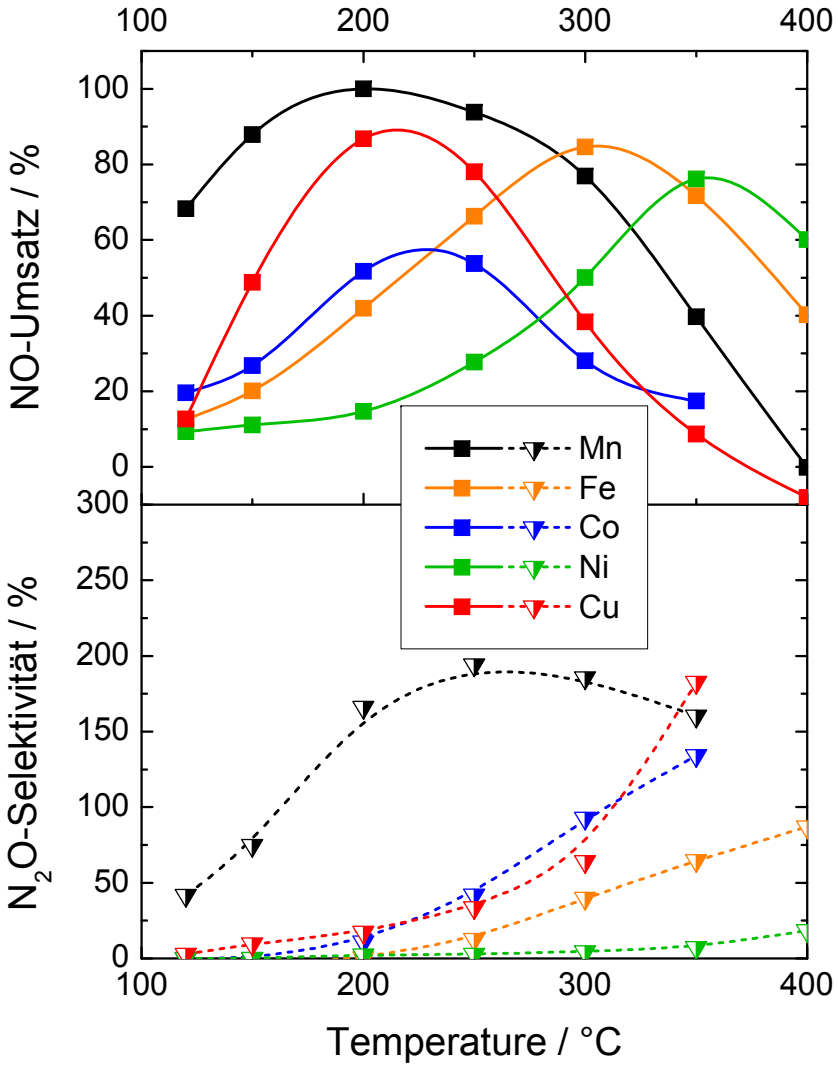


- **$yMnO_x/TiO_2$**
- TiO_2-Träger zeigt kaum katalytische Aktivität
- bei 0,1Mn überwiegen Mn-Ti-Wechselwirkungen (Submonolage möglich)

n(Mn)/n(Ti) = y	Massenanteil Mn / %
0	0
0,1	6,4
0,2	12,1
0,3	17,1
0,4	21,6

4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}
n(Mn)/n(Ti) = y
TiO_2: Hombikat 8602 (Huntsman)

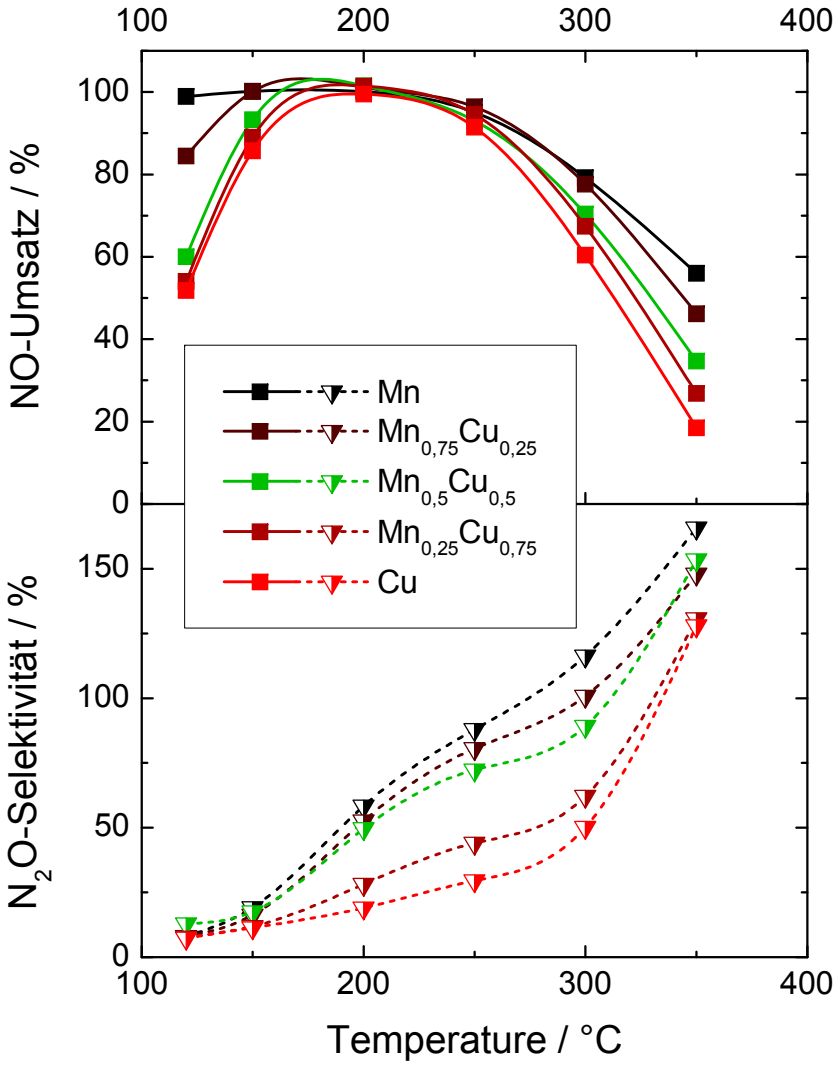
Unterschiedliche Übergangsmetalloxide



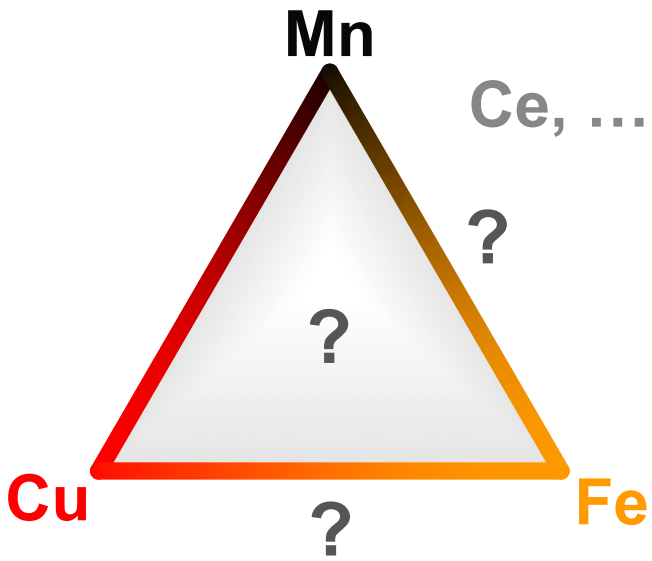
- **$0{,}4MO_x/TiO_2$**
- Mn, Cu und Fe zeigen hohe Umsätze
- Mn weißt sehr hohe N_2O-Selektivität auf
- Co und Ni zeigen nur geringe Aktivität

4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}
n(M)/n(Ti) = 0,4
TiO_2: P-25 (Evonik)

Mischoxide



- **$0{,}2MO_x/TiO_2$** mit **$M = Mn_{1-y}Cu_y$**
- $Mn_{0,5}Cu_{0,5}O_x/TiO_2$ zeigt NO-Umsatz ähnlich zu Cu und N_2O-Selektivität ähnlich zu Mn



4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}
n(M)/n(Ti) = 0,2
TiO_2: Hombikat 8602 (Huntsman)

Eigene Ergebnisse

Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
Experimentelles
Reaktionsbedingungen
Präparation
Trägermaterial
Aktive Komponente
Musterkatalysatoren
Oberflächenmodifikation

Herstellung und Charakterisierung

- für IUTA-Testversuche
- Mn- und Cu-haltig
- Imprägnierung mit Nitrat
- Calcinierung: 5 h bei 350 °C
- Mischoxid-Träger:
  - TP Hombikat 4%SiO_2-96%TiO_2 (Huntsman)
  - 20%SiO_2-80%Al_2O_3 (CRI)
- Herstellung: CRI Catalyst Leuna GmbH

- RFA

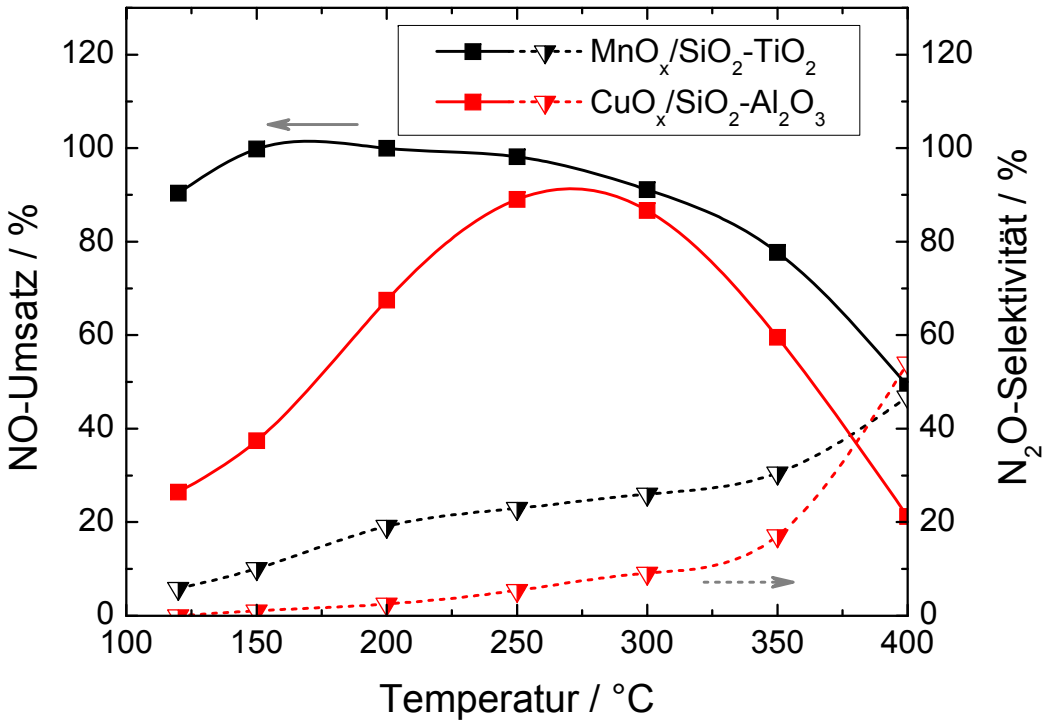
MnO_x/SiO_2-TiO_2	CuO_x/SiO_2-Al_2O_3
19 % MnO_2	26 % CuO
77 % TiO_2	59 % Al_2O_3
3 % SiO_2	15 % SiO_2

- XRD:

MnO_x/SiO_2-TiO_2	CuO_x/SiO_2-Al_2O_3
Pyrolusit MnO_2	Tenorit CuO
Anatas TiO_2	

- BET-Oberfläche
  - MnO_x/SiO_2-TiO_2 142 $m^2\ g^{-1}$
  - CuO_x/SiO_2-Al_2O_3 274 $m^2\ g^{-1}$

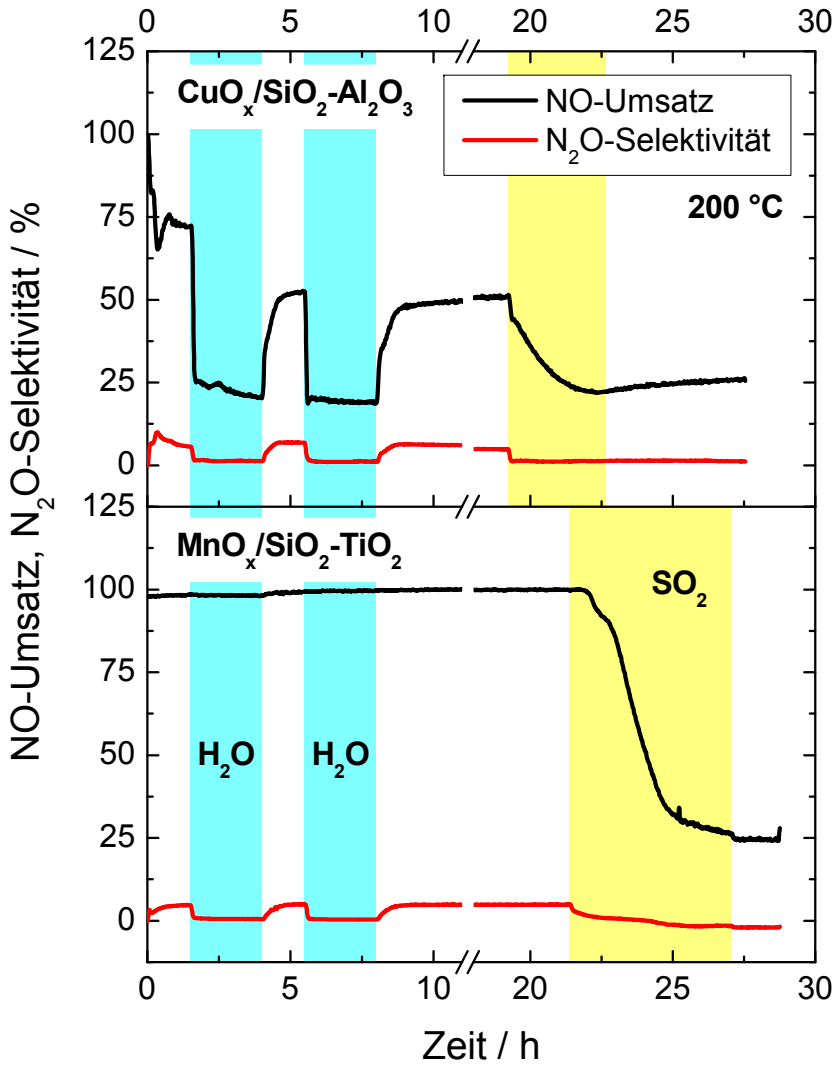
NH_3-SCR-Aktivität



- breites Temperaturfenster hoher Aktivität bei Mn-haltigem Katalysator
- geringe N_2O-Selektivität für Cu-haltigen Katalysator

4 vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}

Einfluss von H_2O und SO_2 auf SCR-Aktivität



4,5 % H_2O
50 ppm SO_2

- H_2O bewirkt starke, irreversible Desaktivierung des Cu-haltigen Katalysators
- NO-Umsatz des Mn-haltigen Katalysators wird durch H_2O kaum beeinflusst
- irreversible Desaktivierung durch SO_2
- Minderung der N_2O-Bildung

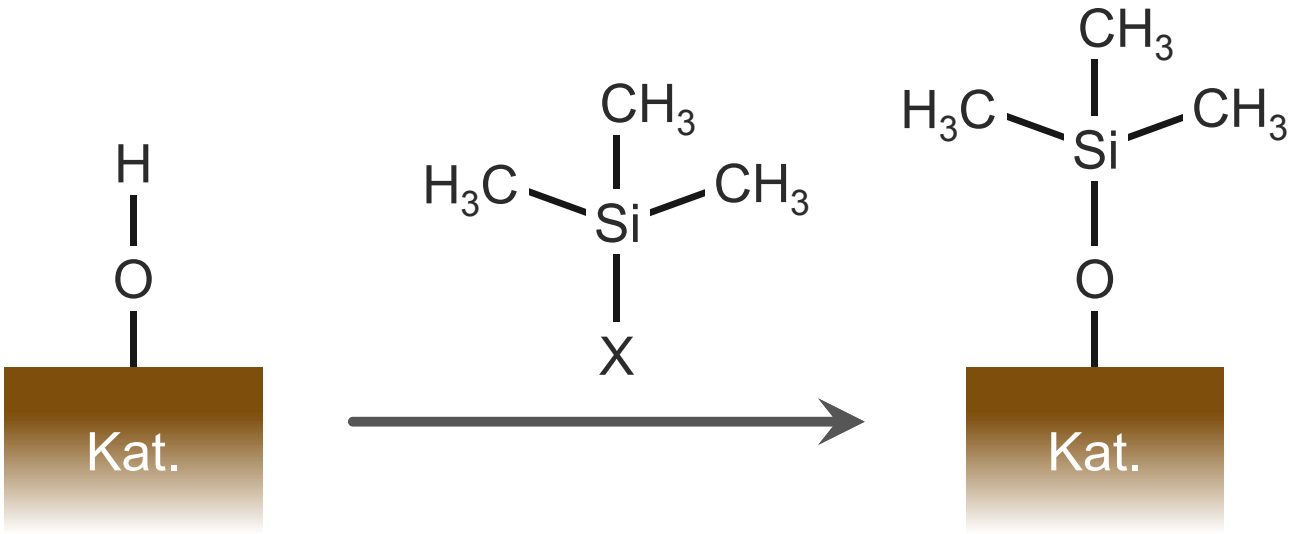
4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}

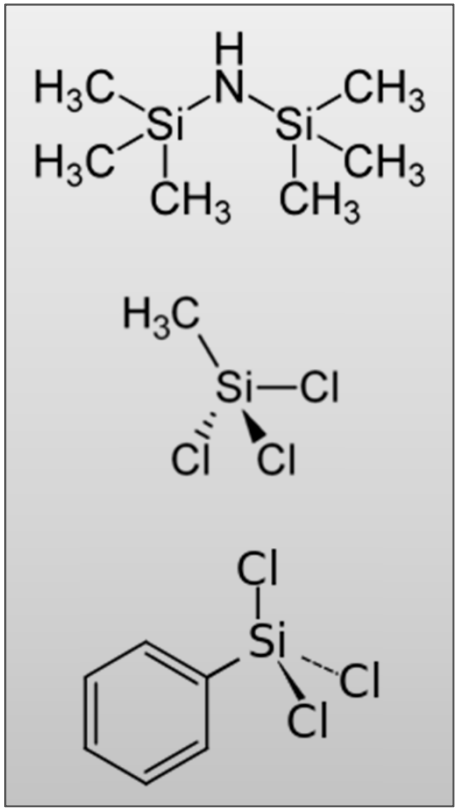
Eigene Ergebnisse

Zusammenfassung 1. PBA-Treffen
Experimentelles
Reaktionsbedingungen
Präparation
Trägermaterial
Aktive Komponente
Musterkatalysatoren
Oberflächenmodifikation

Idee der Oberflächenmodifizierung

Silylierung: Oberflächenmodifizierung mit Organosilica-Gruppen



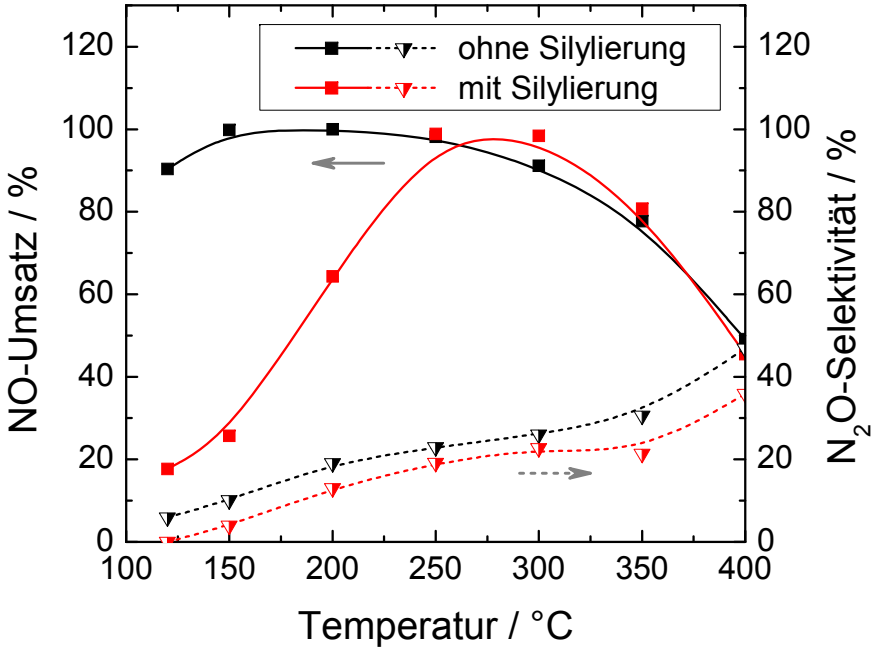


- Hydrophobierung soll höhere H_2O-Resistenz bewirken
- Blockieren der aktiven Zentren?
- thermische Stabilität?

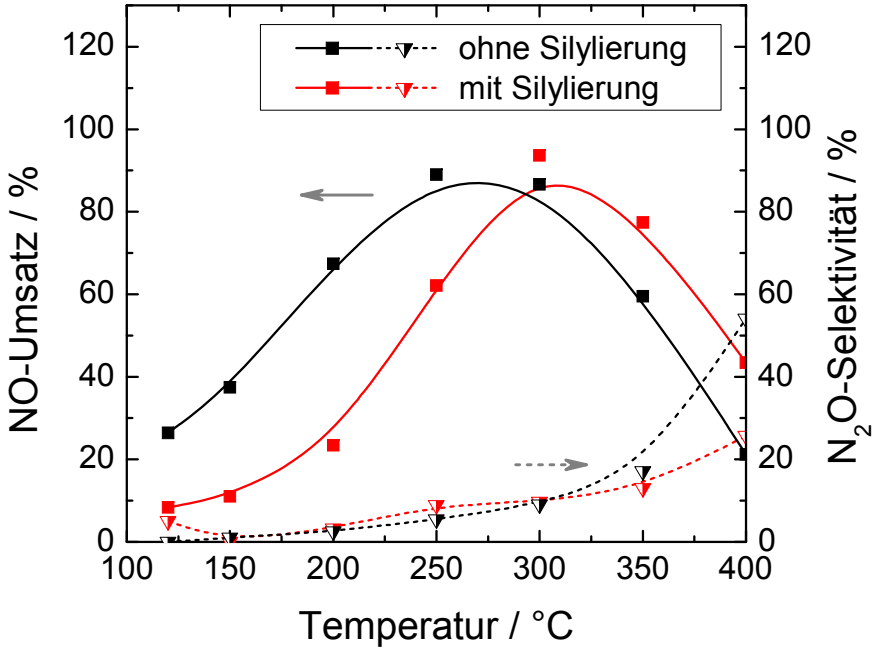
Erste Ergebnisse

Modifizierung mit HMDS

MnO_x/SiO_2-TiO_2

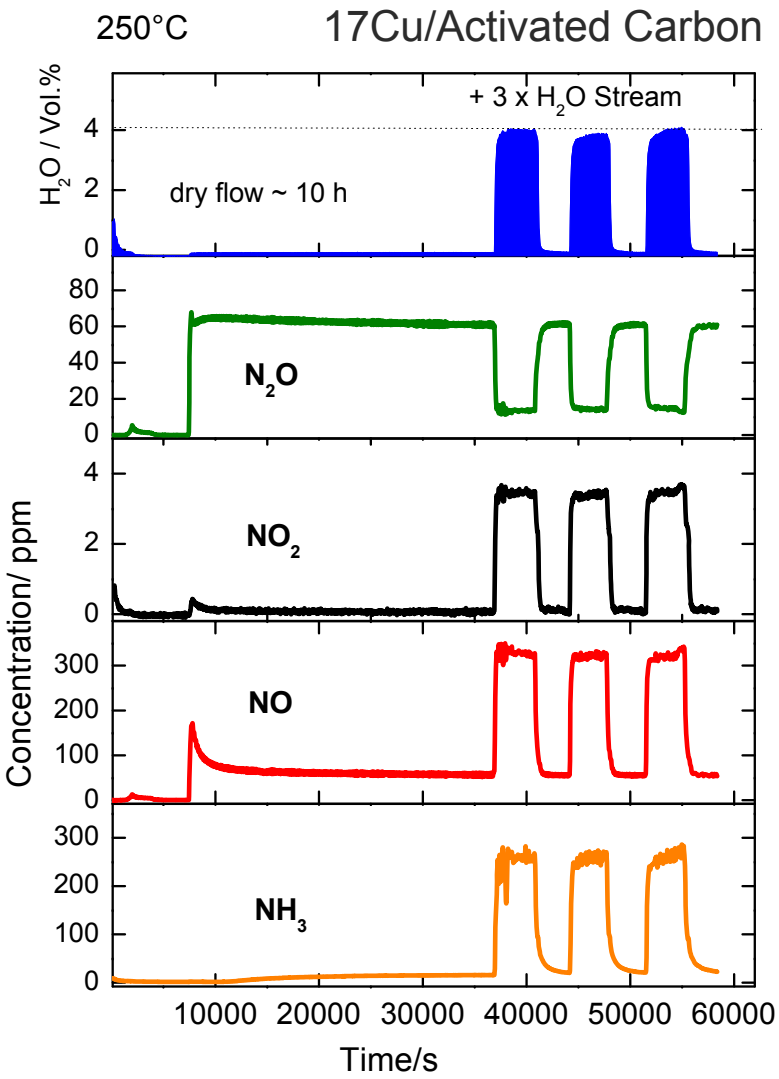


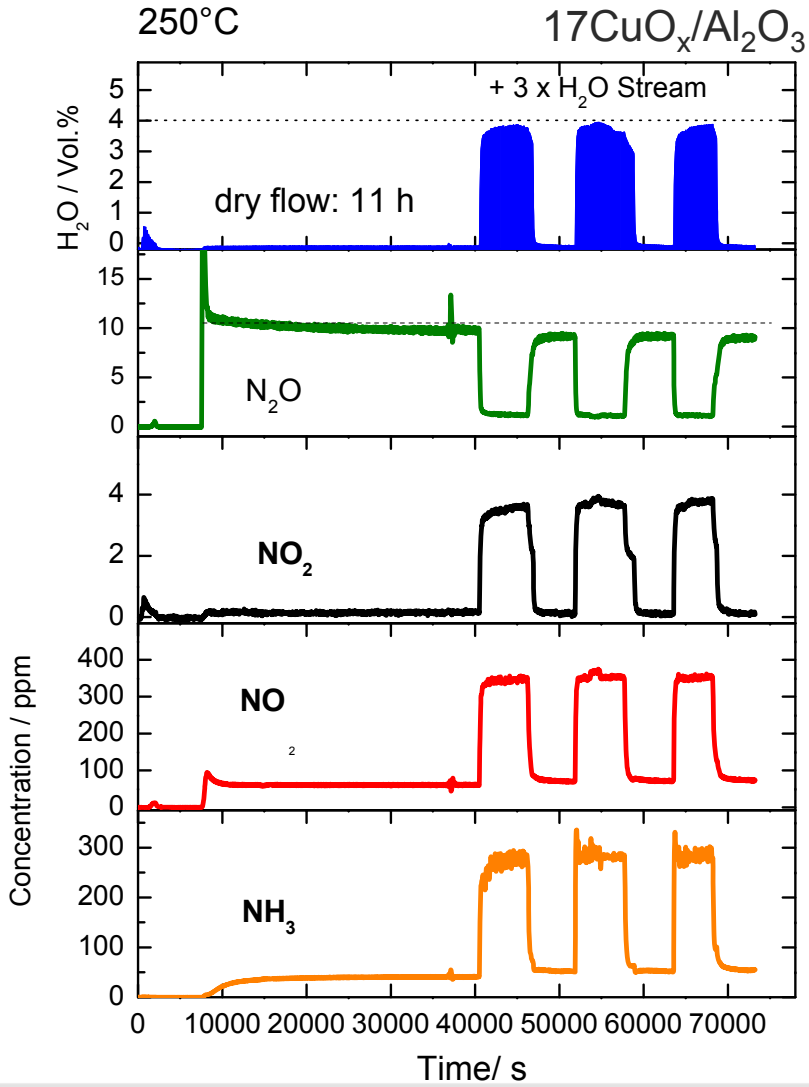
CuO_x/SiO_2-Al_2O_3



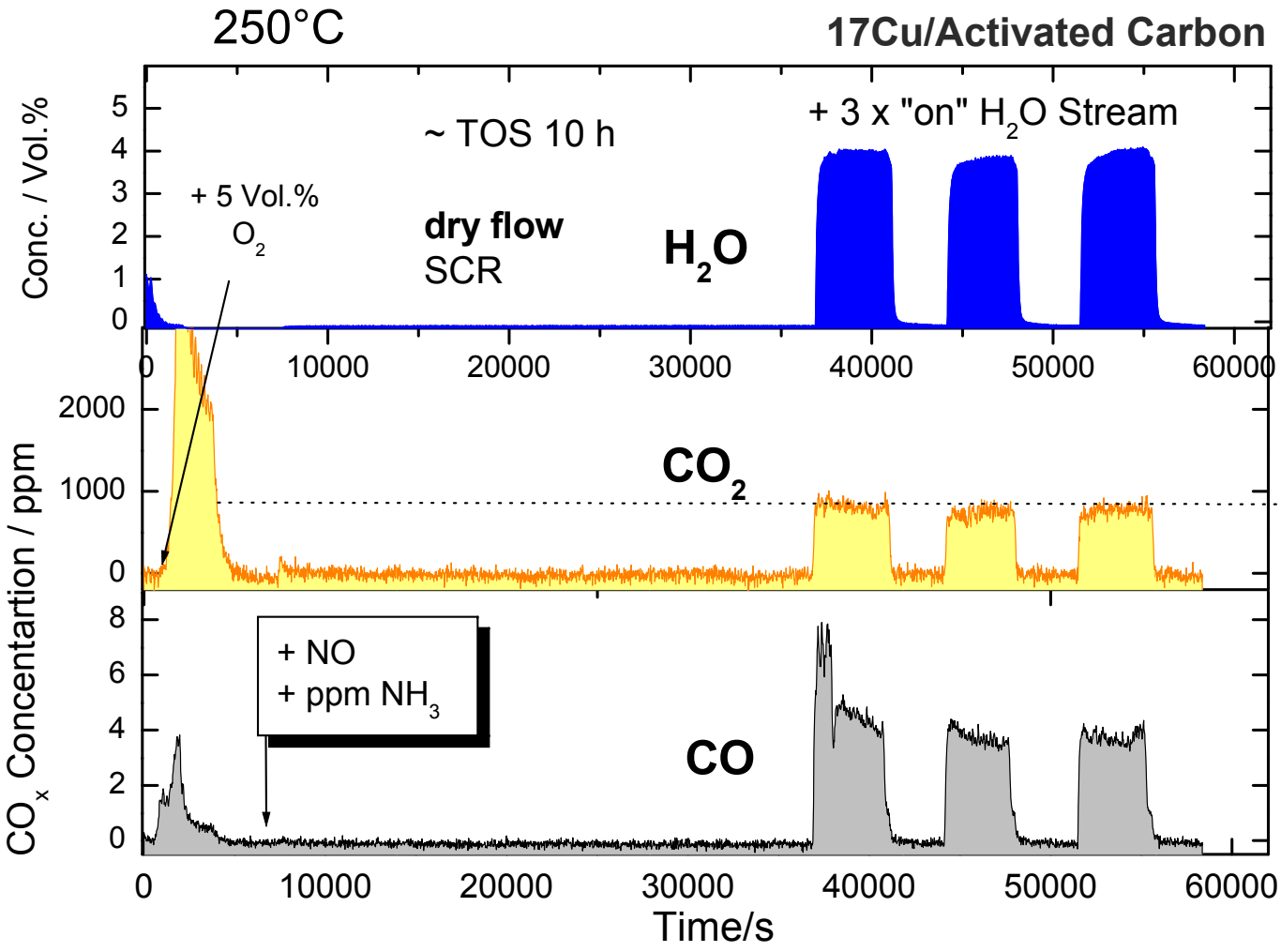
- Methylsilylierung bewirkt starke Minderung der Aktivität unter 300 °C
- sterischer Effekt der Trimethylsilyl-Gruppe

Einfluss von Wasser auf SCR-Aktivität von Cu / AC und Cu / Al_2O_3

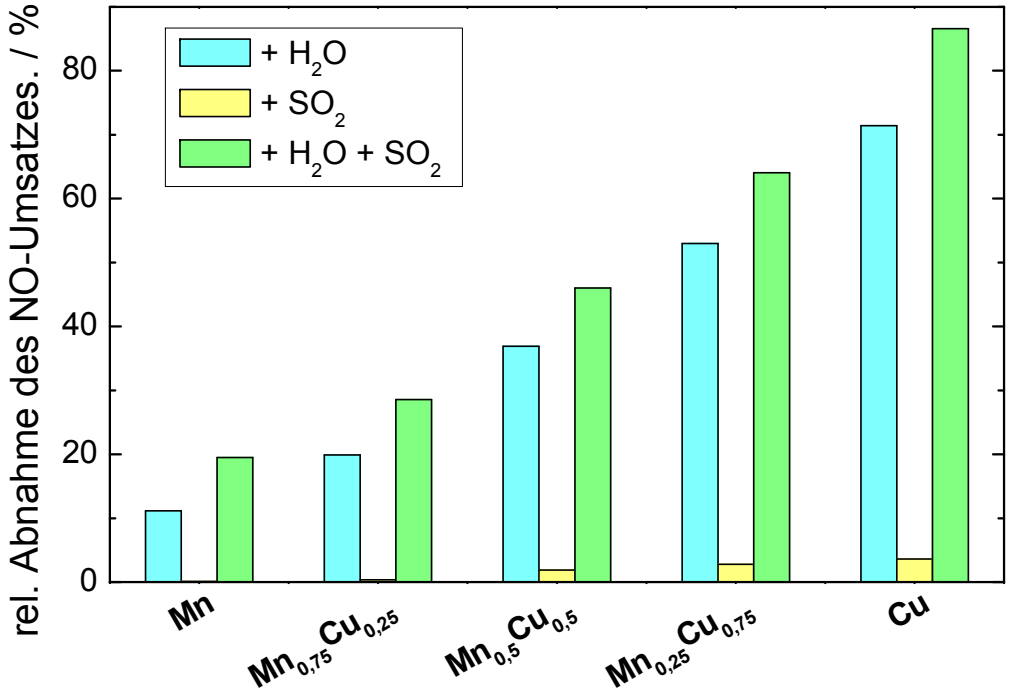




CO_x-Entwicklung aus $17CuO_x$ / AC-Katalysator während NH_3-SCR in Ab- und Anwesenheit von Wasser



Einfluss von H_2O und SO_2 auf den NO-Umsatz an Mn-Cu-Mischoxid-haltigen Katalysatoren



4,5 % H_2O
50 ppm SO_2
4,5 % H_2O 50 ppm SO_2

- **$0{,}2MO_x/TiO_2$** mit **$M = Mn_{1-y}Cu_y$**
- Vergiftungsresistenz nimmt mit Mn-Gehalt zu
- Synergie bei simultaner Vergiftung

200 °C, 4 Vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}
n(M)/n(Ti) = 0,2
TiO_2: Hombikat 8602 (Huntsman)

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

- N_2O-Selektivität für MnO_x/TiO_2-basierten Katalysatoren konnte durch Modifikationen (SiO_2, Nitrat, …) von 160 % auf 19 % (200 °C) reduziert werden.
- SiO_2-Beladung von MnO_x/TiO_2 führt zu verminderter N_2O-Bildung und stabilisiert SCR-aktive NH_3-Spezies auf Katalysatoroberfläche.
- Mn-, Cu- bzw. Fe-Mischoxide sind vielversprechende Kandidaten als aktive Komponenten in Katalysatoren für die LT-SCR.
- Präparationsweg für Musterkatalysatoren für IUTA wurde entwickelt. Von CRI hergestellte Katalysatoren zeigen gute SCR-Aktivität.

Ausblick

- Untersuchung der Mischoxide von Mn-Fe und Fe-Cu (evtl. ternäres System Mn-Cu-Fe)
- weitere Untersuchung des Einflusses von Silylgruppen
  - Erhalt der Aktivität vs. H_2O-Resistenz
- Einfluss von CeO_x-Beladung des Trägermaterials
- weitere Untersuchungen zu Aktivkohle-basierten Katalysatoren

UNIVERSITÄT LEIPZIG

Danke für

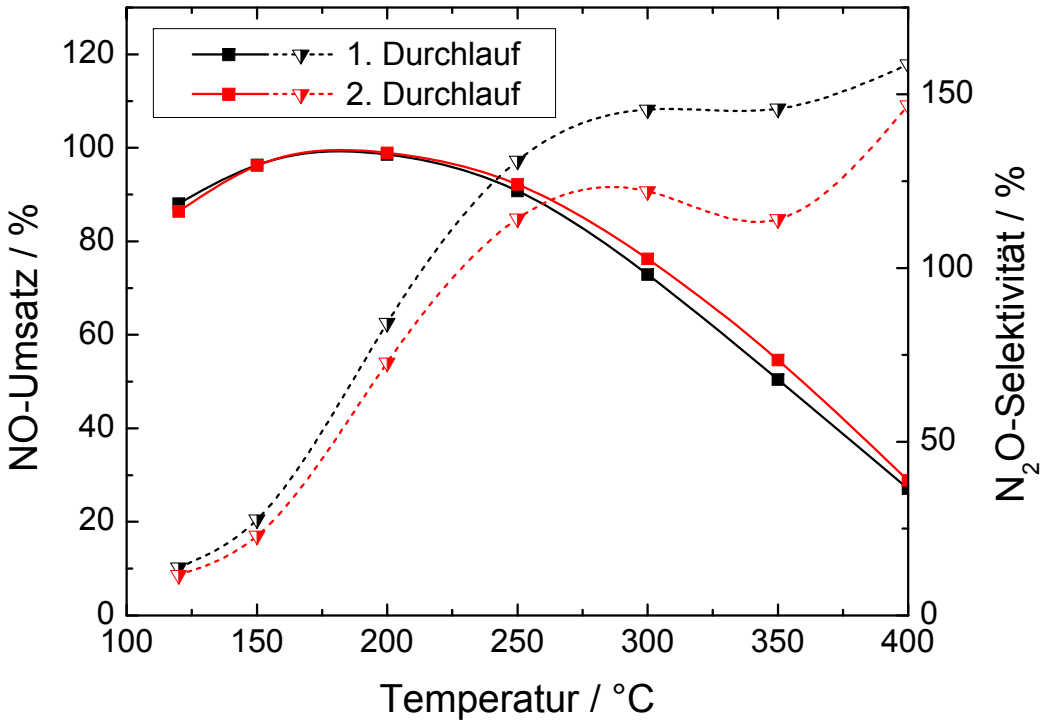
Ihre Aufmerksamkeit

2. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses

Marcus Kasprick
Wladimir Suprun
Roger Gläser

Institut für Technische Chemie
Universität Leipzig

Wiederverwendbarkeit eines MnO_x/TiO_2-Katalysators

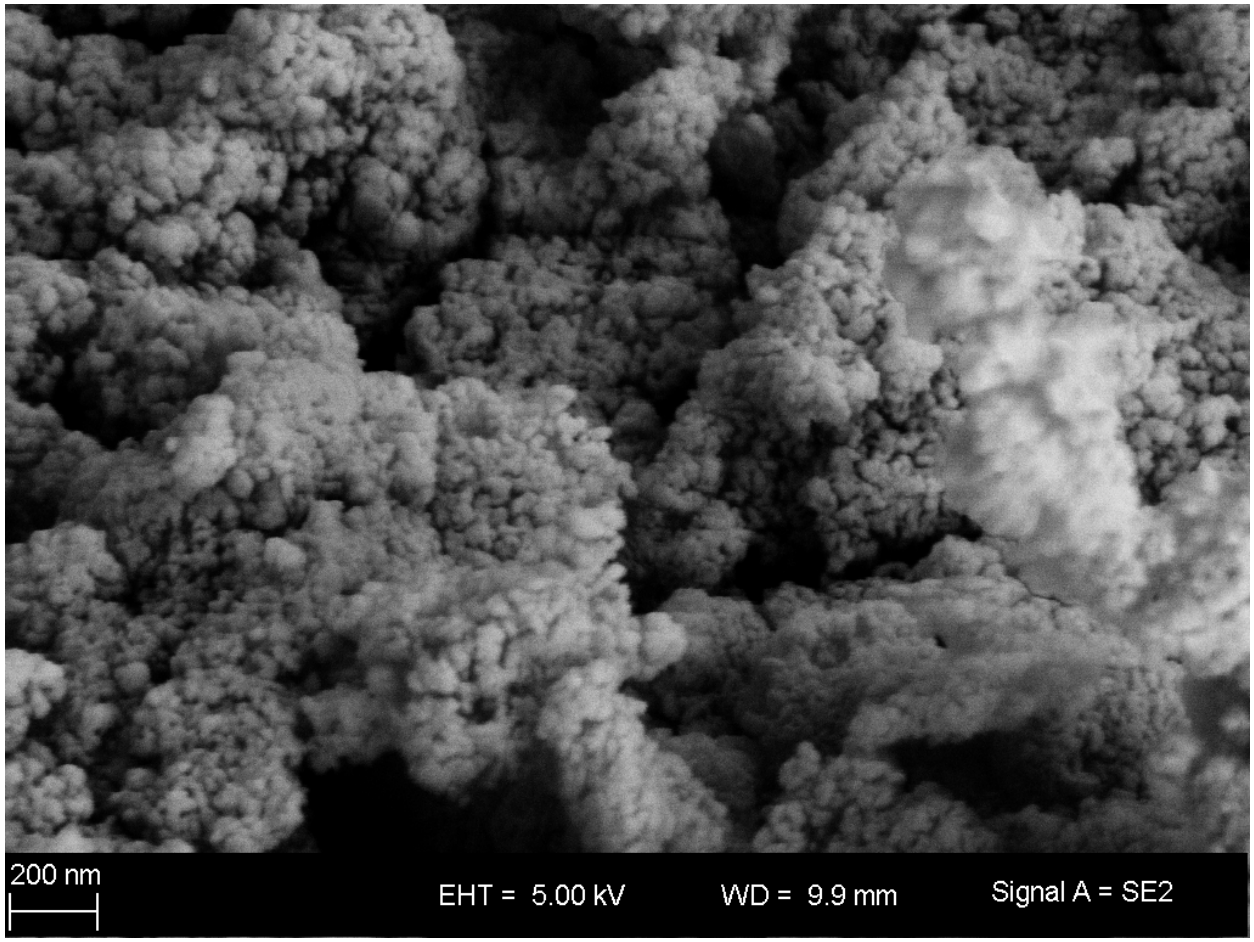


- keine Abnahme des NO-Umsatzes
- Verringerung der N_2O-Bildung

4 vol.-% O_2, 500 ppm NO, 575 ppm NH_3, GHSV = 30.000 h^{-1}

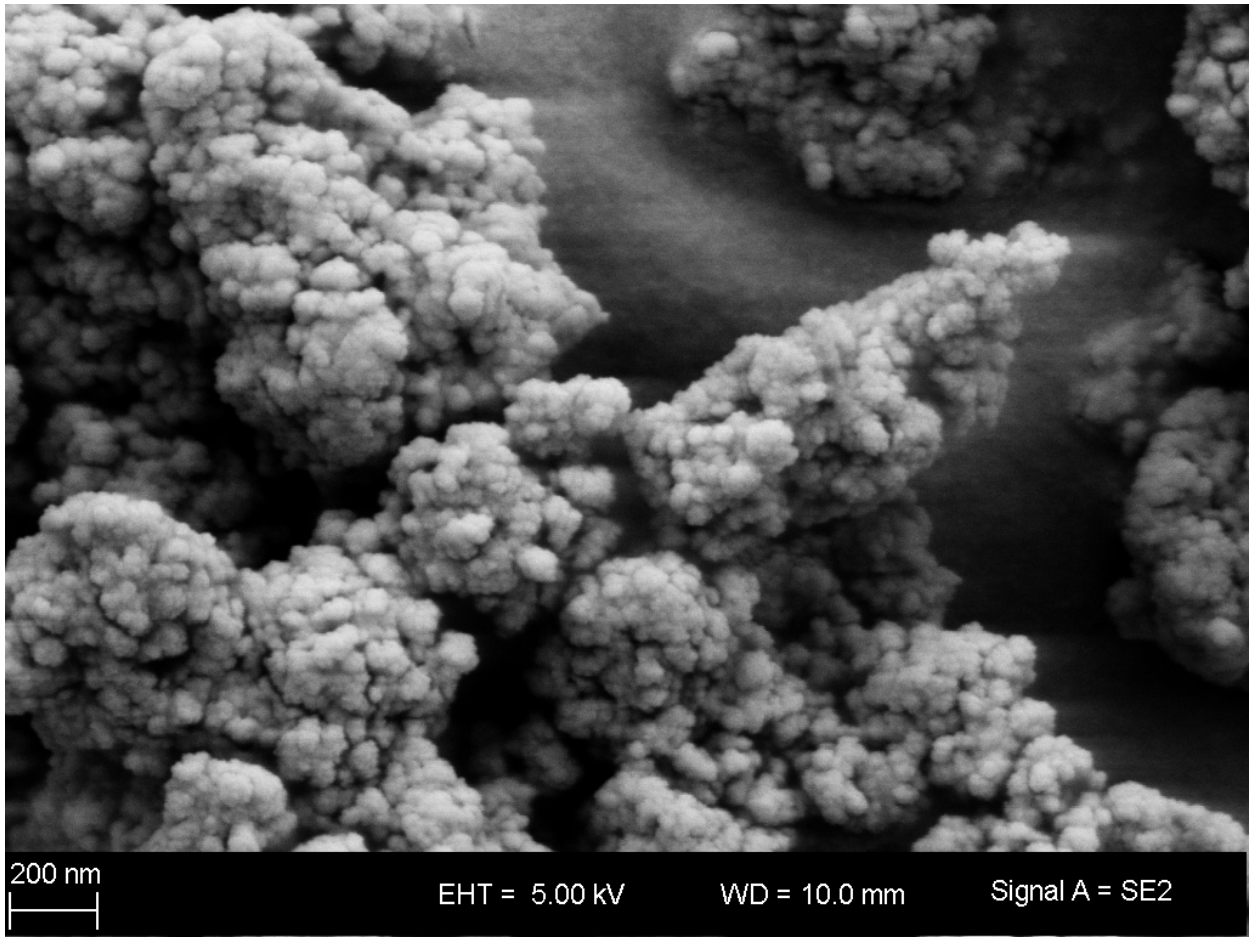
SEM (I)

0,3MnO_x/Hombikat UV100 (calciniert 500°C)

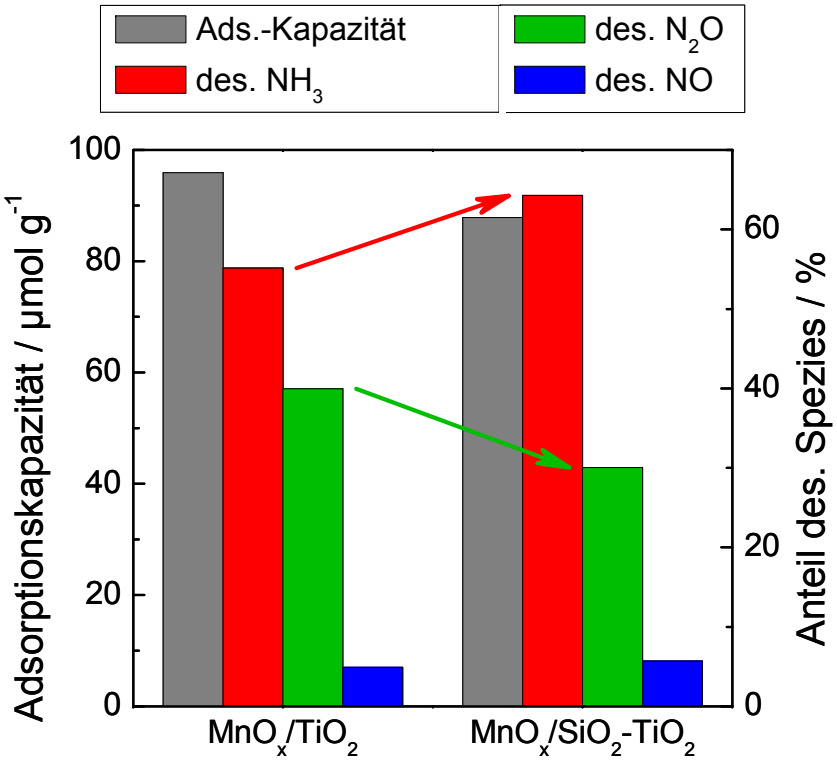


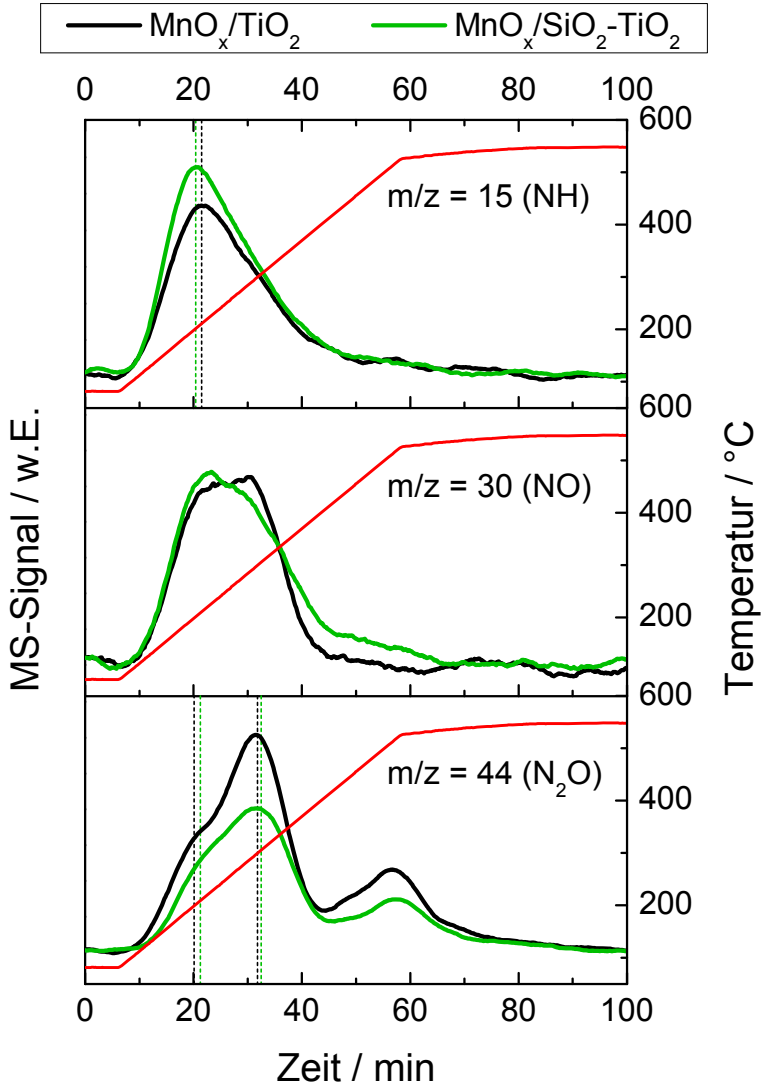
SEM (II)

Hombikat UV100 (calciniert 500°C)



Untersuchung des Einflusses der Si-Dotierung (NH_3-TPD)

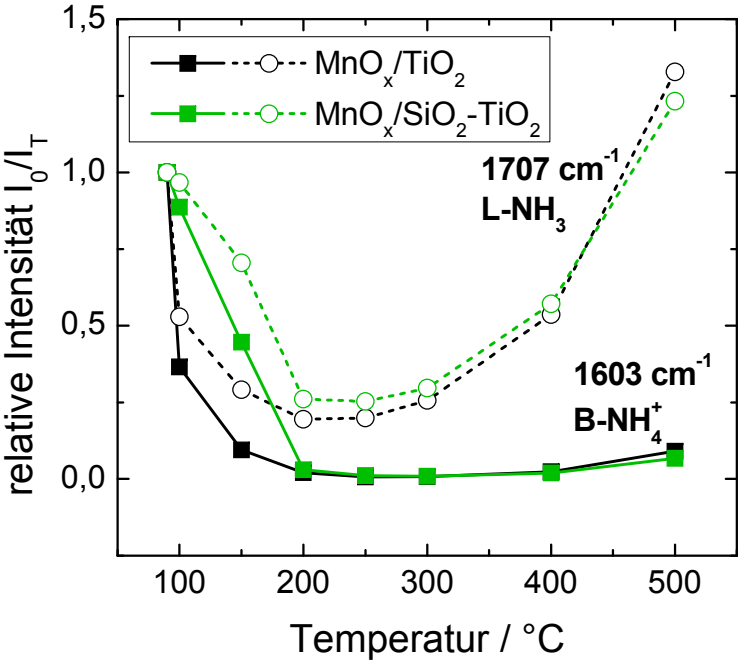


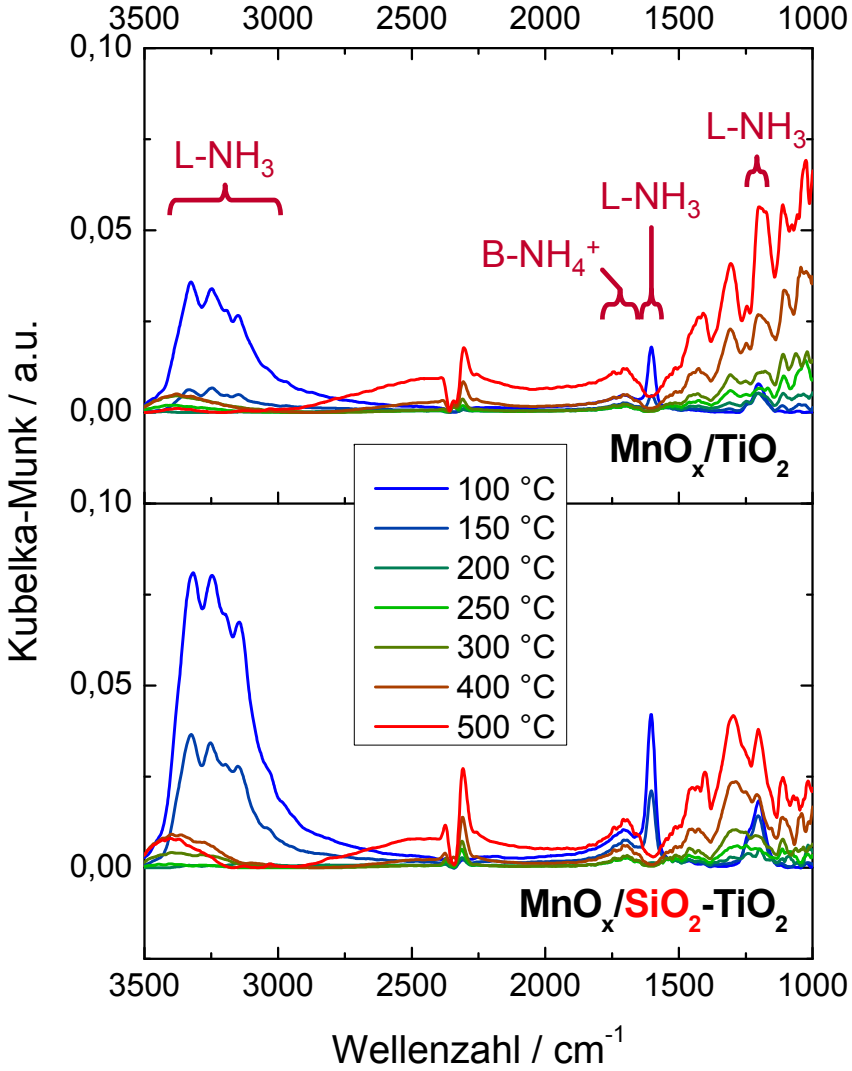


- Verringerung der Aktivität zur NH_3-Oxidation

Sättigung: 90 °C, NH_3-Pulse
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman)

Untersuchung des Einflusses der Si-Dotierung (DRIFTS-NH_3-TPD)

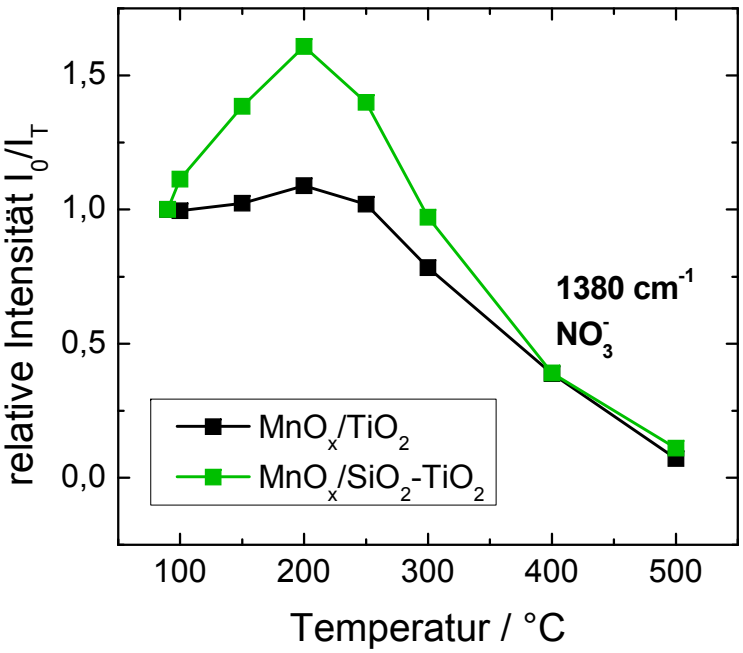


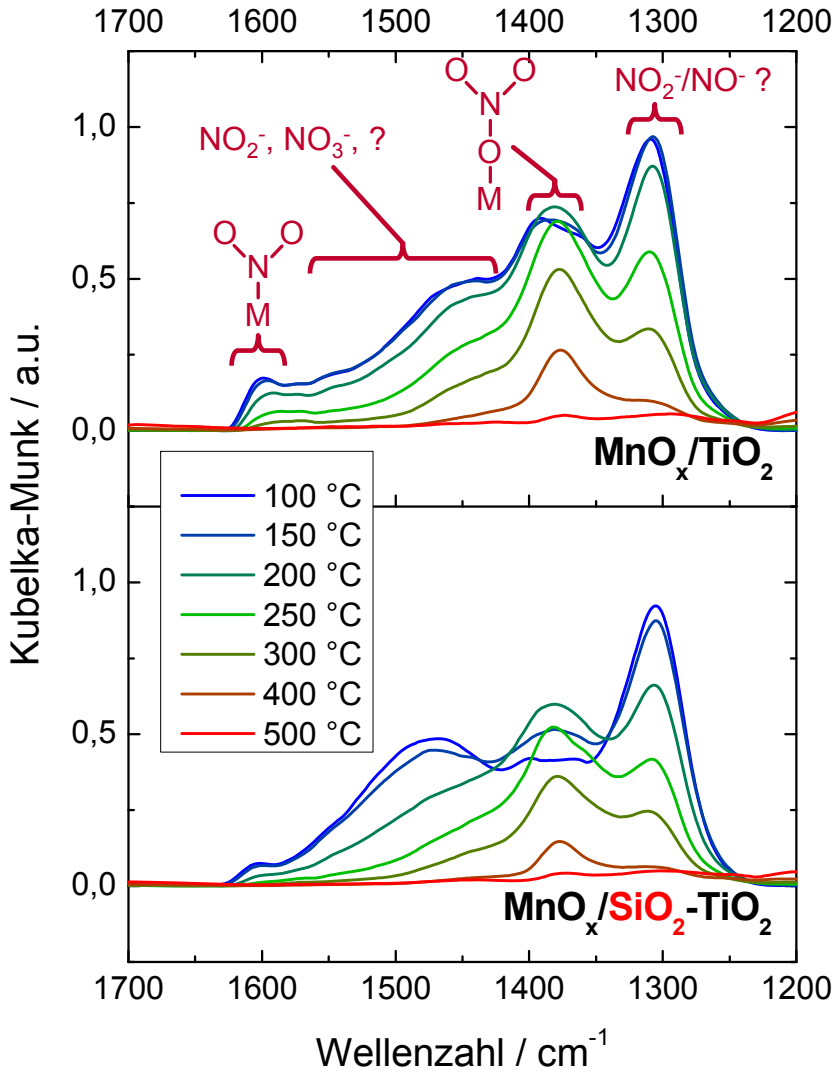


- Steigerung der thermischen Stabilität von adsorbiertem NH_3

Sättigung: 90 °C, 1000 ppm NH_3
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman), B - Brønsted Adsorptionszentrum, L - Lewis Adsorptionszentrum
K.I. Hadjiivanov, Catalysis Reviews 42 (2000) 71–144.

Träger: Einfluss Si-Dotierung (DRIFTS NO_x-Adsorption)

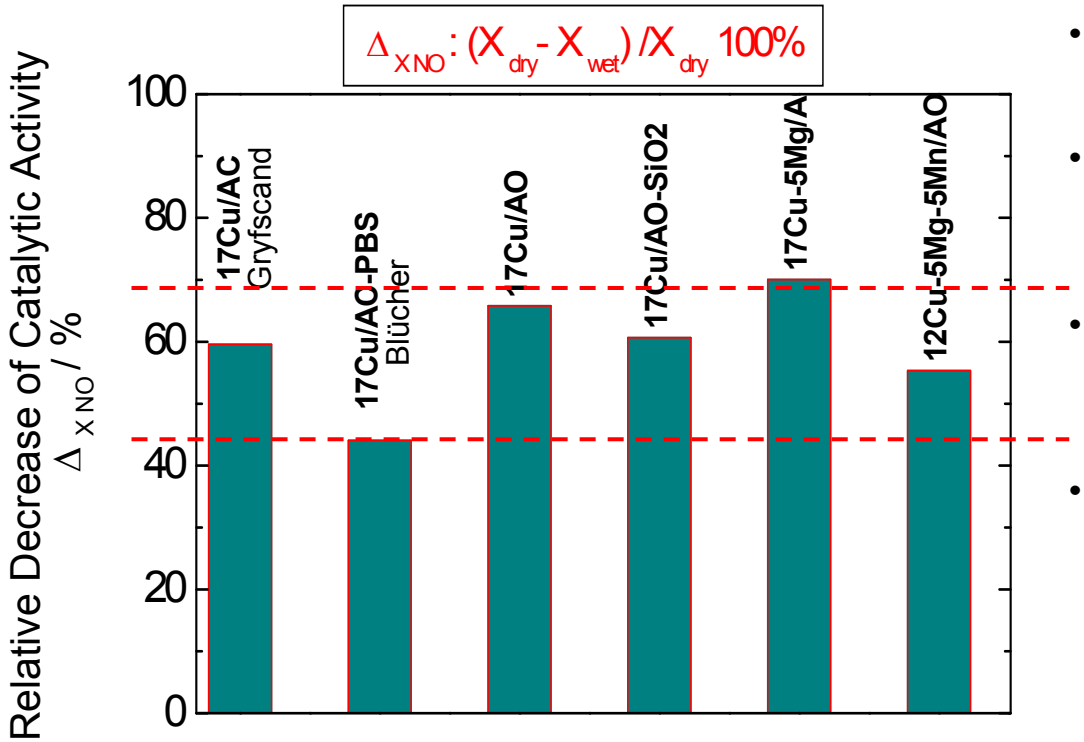




- nicht eindeutig

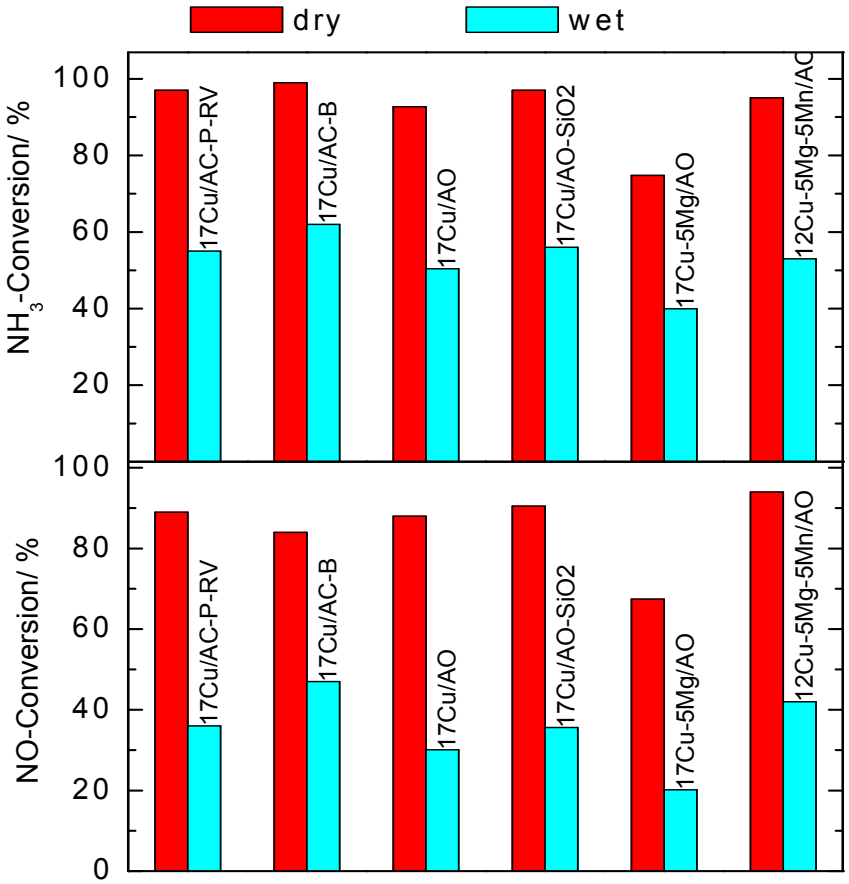
Sättigung: 90 °C, 1000 ppm NO, 4 % O_2
TiO_2: Hombikat UV100 (Huntsman)
K.I. Hadjiivanov, Catalysis Reviews 42 (2000) 71–144.

Influence of Water on NO_x-Conversion by SCR on CuOx Contrainig Catalysts (relative conversion drops at 250°C)



- NO_x conversion decreases more for CuO_x loaded AO than for AC supported catalysts
- CuO supported over Silica-Alumina shows lower conversion drop than CuO supported over Alumina (AO)
- Mix of **Cu+Mn+Mg** oxides show higher resistance towards poisoning than CuO loaded AO (Synergie ?),
- PBS-AC supported catalyst posesses higher resistance towards poisoning than convent. charcoal AC supported catalyst

Comparison of NH_3-SCR-Activity in Dry and Wet Flow at 250 °C



- Addition of water supressed catalytic activity (drop of NH_3 and NO conversion)
- NO_x conversion decreases more for CuO_x loaded AO catalysts than for AC supported catalysts
- CuO_x supported over Silica-Alumina shows lower Conversion drop than CuO_x supported over γ-Al_2O_3

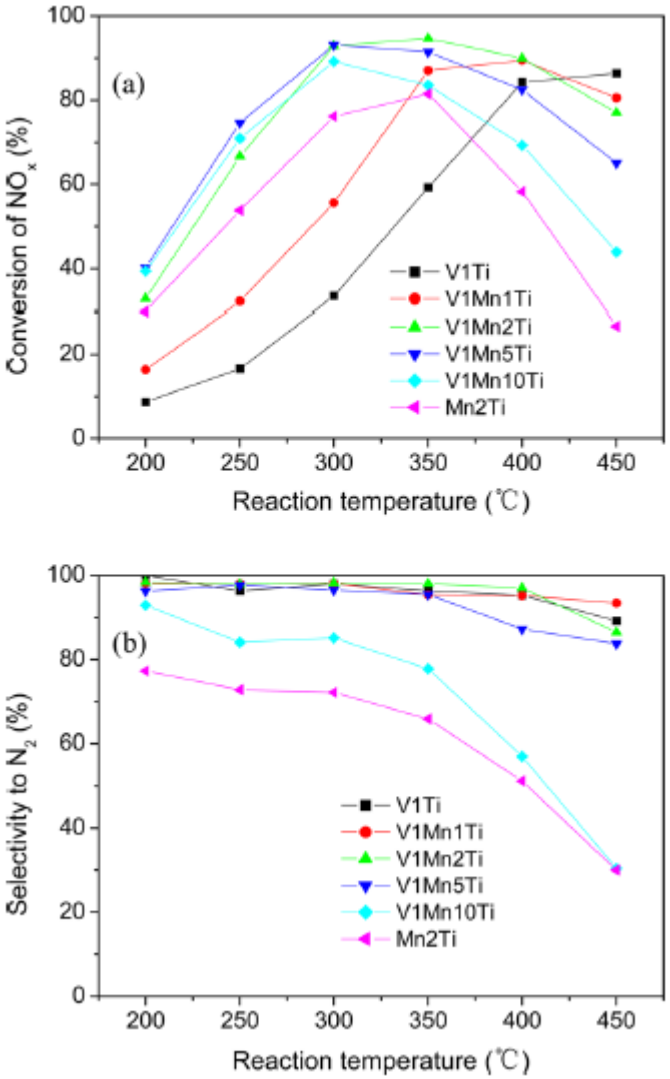


Figure 1. (a) NH3-SCR activity and (b) N2 selectivity of V1Ti, Mn2Ti, and V1MnxTi with various Mn loadings for the NOx reduction with NH3. Reaction conditions: [NO] = [NH3] = 500 ppm, [O2] = 5%, GHSV = 128 000 h−1.

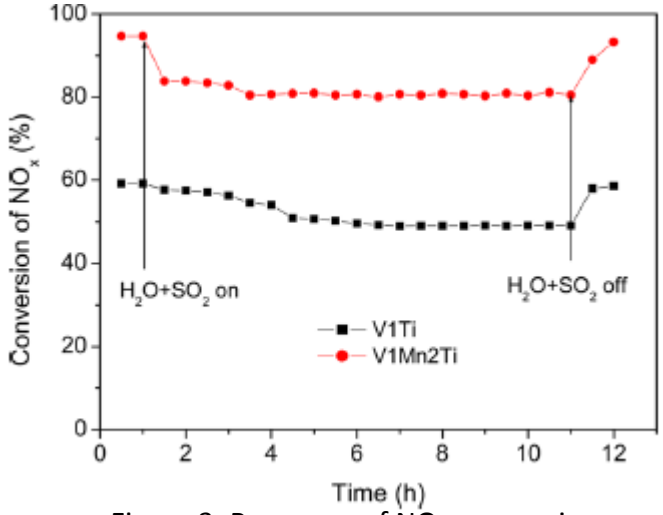
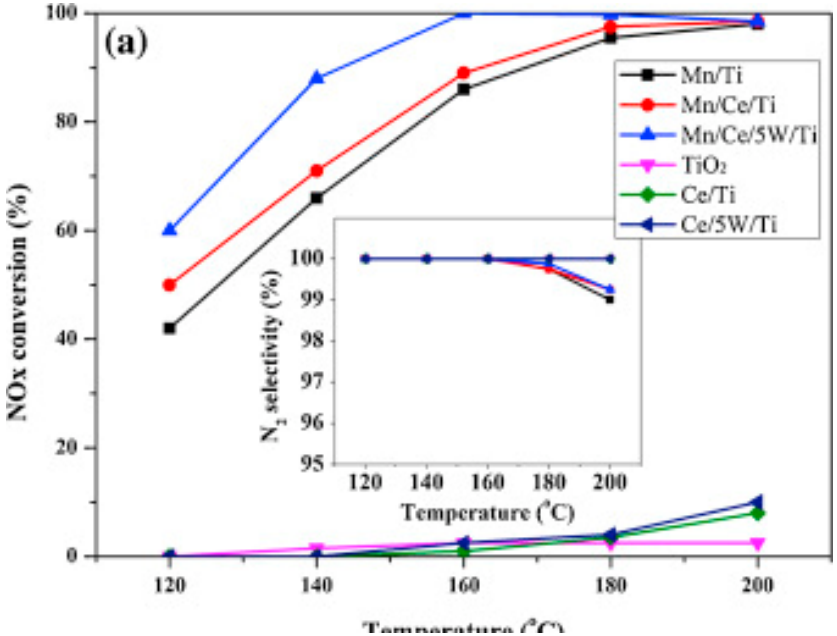


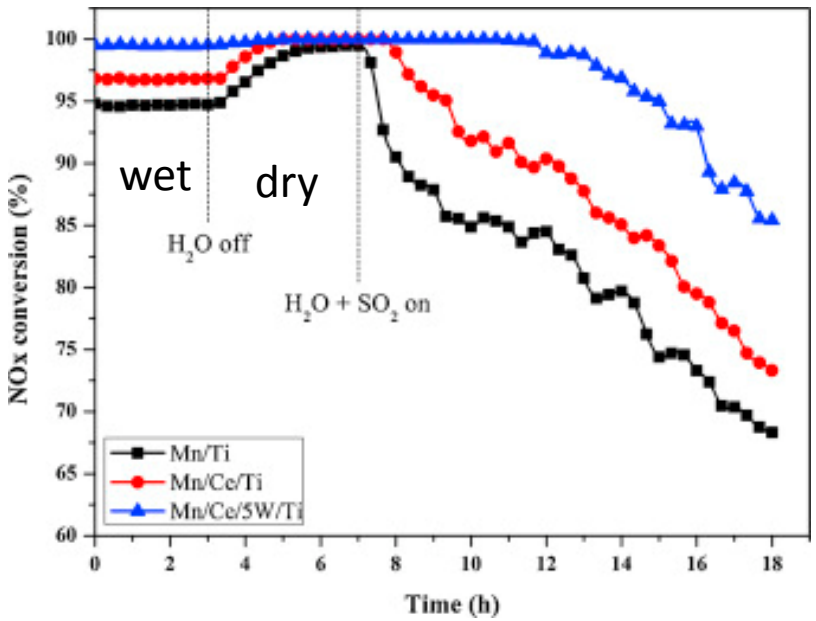
Figure 3. Response of NOx conversion over V1Ti and V1Mn2Ti catalysts at 350 °C to intermittent feed of H2O and SO2. Reaction conditions: [NO] = [NH3] = 500 ppm, [O2] = 5%, [H2O] = 5%, [SO2] = 50 ppm, GHSV = 128 000 h−1.

MnO significantly enhanced the activity of V_2O_5/TiO_2 catalyst for NH_3-SCR below 400 °C.

Z. Liu, Y.Li, T. Zhu, H. Su, J. ZhuInd. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 12964−12970

Influence of WO_x on the Activity of a $MnO/CeO_x/TiO_2$ Catalyst for LT NH_3-SCR





D. W. Kwon, K.B. Nam, S. C. Hong, App. Catal. A: Gen. 497 (2015) 160–166

The Mn/TiO_2 anatase catalyst is very active for LT –NH_3-SCR of NO in comparison Rutile supported Mn catalysts.

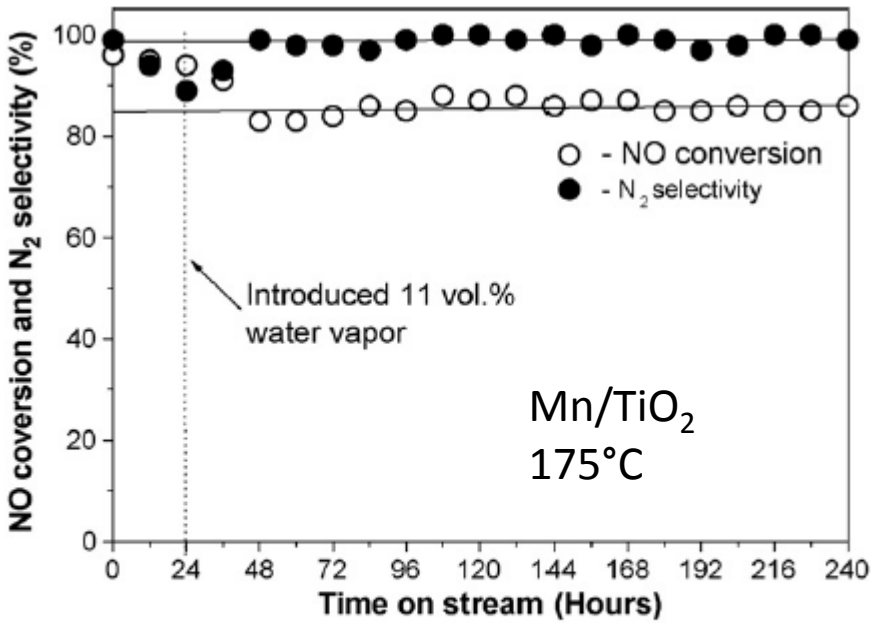
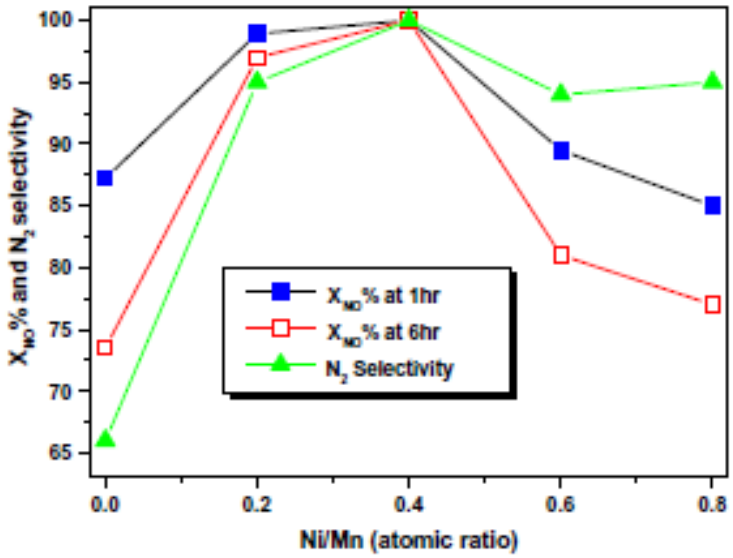


Fig. 13. Time-on-stream behavior of 16.7 wt.% Mn/TiO_2 anatase (Hombikat) catalyst in the absent and presence of the 11 vol.% water vapor: NH_3 = 400 ppm; NO = 400 ppm; O_2 = 2.0 vol.%; GHSV = 50,000 h^{-1}; catalyst wt. = 100 mg; reaction temperature = 175 °C.

Appl. Catal. B: Environm. 76 (2007) 123–134
P. R. Ettireddy , N. Ettireddy , S. Mamedov , P. Boolchand , P. G. Smirniotis



Effect on NO conversion and N2 selectivity in the SCR reaction of Mn/TiO2 and Mn–Ni/TiO2 catalysts with respect to the Ni/Mn atomic ratio;
T = 200 C; GHSV = 50,000 h1; feed: NO = 400 ppm, NH3 = 400 ppm, O2 = 2 vol.%, N2 selectivities at 6 h of TOS

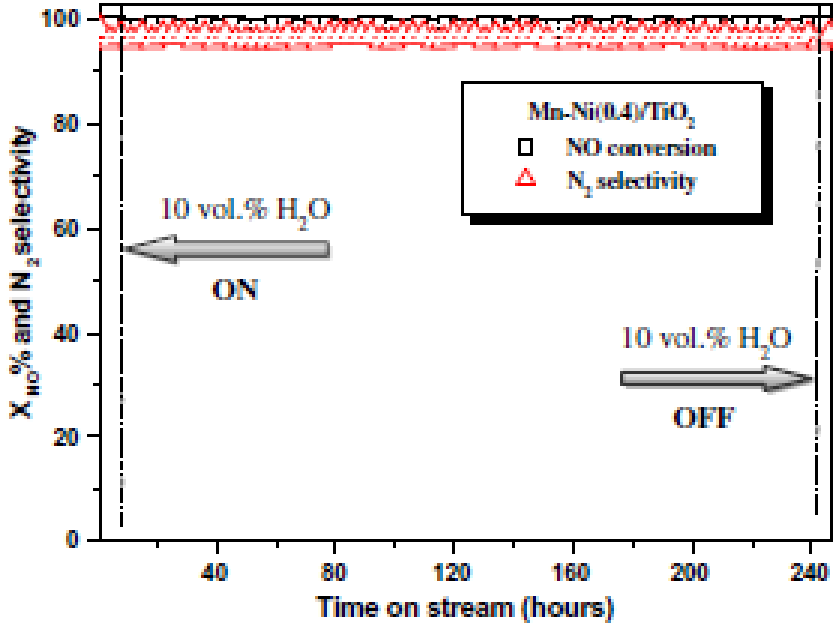


Fig. 4. Influence of inlet water concentrations (10 vol.%) on NO conversion in the SCR reaction over Mn–Ni(0.4)/TiO_2 catalyst at 200 °C; feed: NO, 400 ppm NH_3/NO, 1.0, O_2, 2 vol.%, He carrier gas, catalyst, 0.1 g, GHSV, 50,000 h^{-1}.

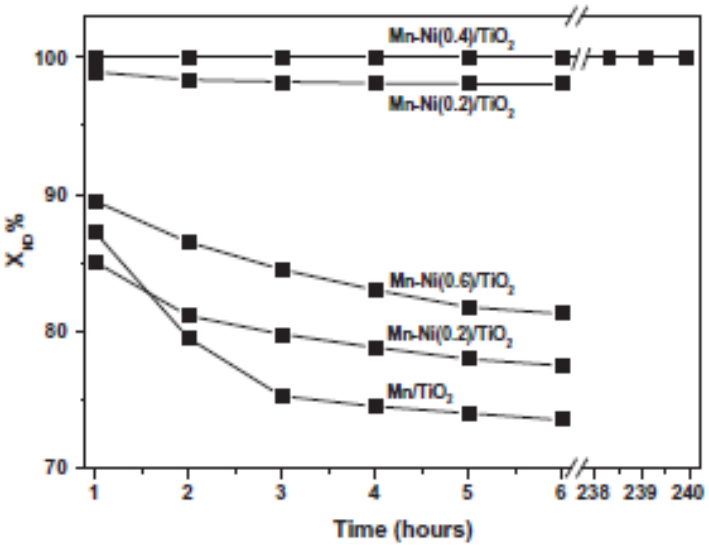
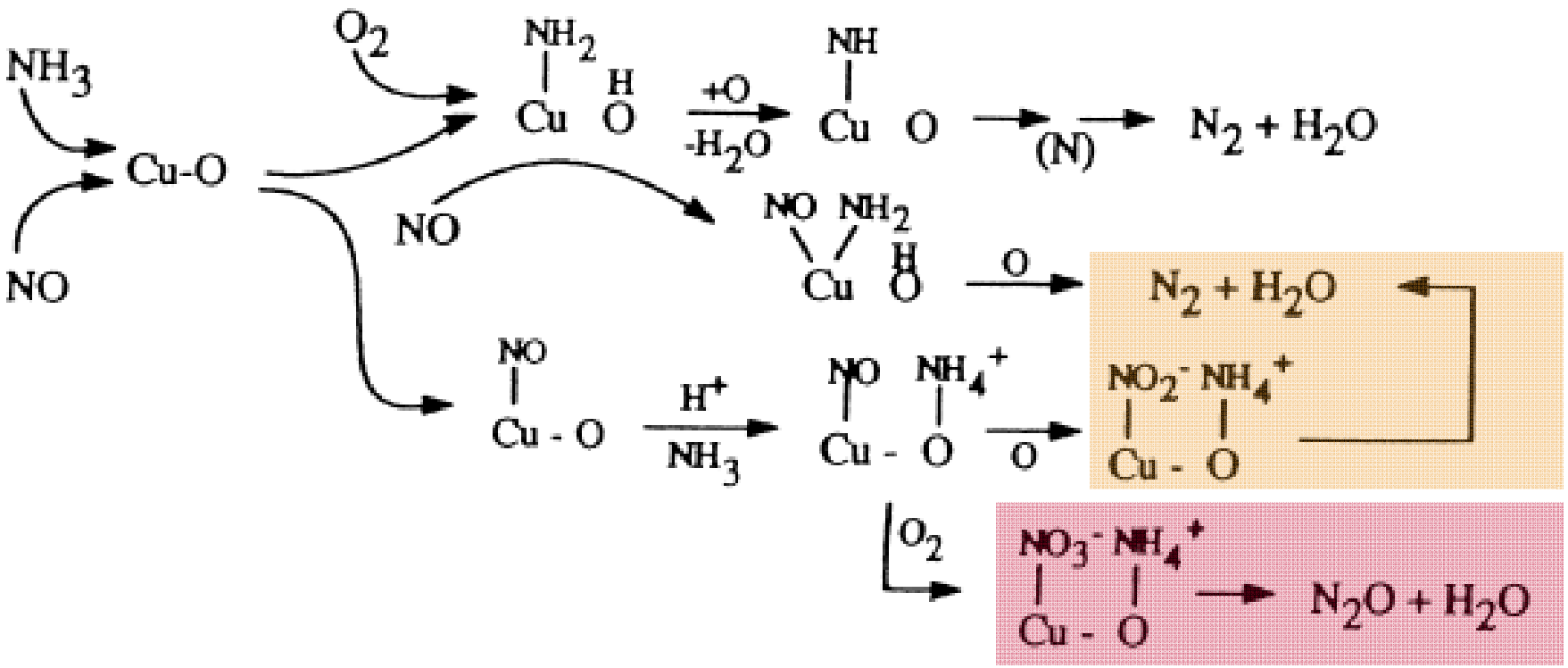


Fig. 3. SCR of NO with NH3 at 200 C over Mn/TiO2 and Mn–Ni/TiO2 catalysts;
(j): GHSV = 50,000 h1;
feed: NO = 400 ppm, NH3 = 400 ppm,
O2 = 2 vol.%, He carrier gas,
total flow = 140 mL min1, XNO% = conversion of NO; catalyst = 0.1 g.

B. Thirupathi, P. G. Smirniotis J. Catal. 288 (2012) 74–83

Mechanismus der NH_3-SCR-Reaction an Cu-haltigen Katalysatoren in Gegenwart von O_2



N_2O-Bildung aus ads. NH_4NO_3

G. Centi, S. Perathoner, Appl. Catal. A 132 (1995) 179.

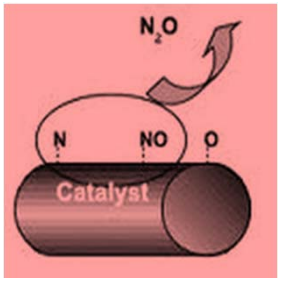
Herstellung von Distickstoffmonoxid

- I. Erhitzen einer Mischung aus Natriumnitrat und Ammoniumnitrat.

  $$2\ NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ N_2O + 4\ H_2O$$

- II. Nebenprodukt beim Ostwald Process am Pt/RhKatalysator.

  $$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O \qquad (\Delta H = -905.2\ kJ)$$



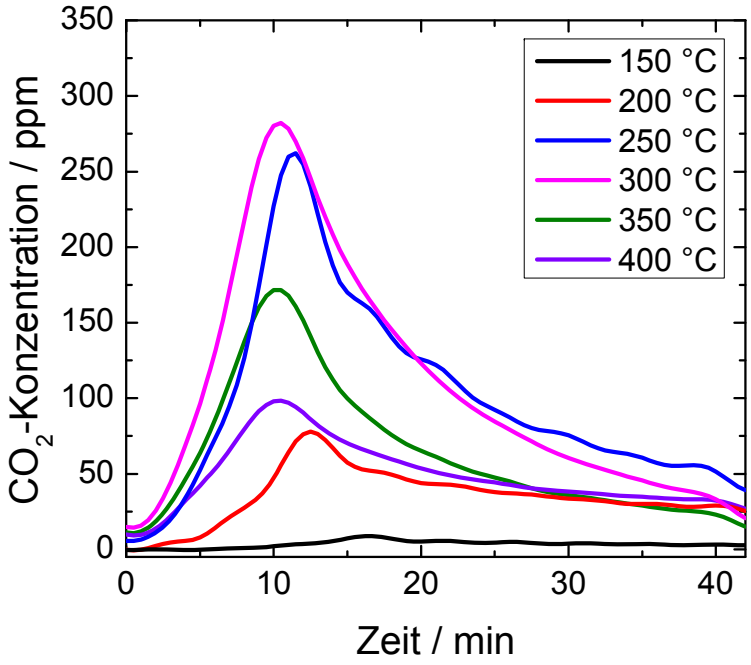
- III. Oxidation of Ammoniak an einem Mn-BiO-Katalysator.

  $$2\ NH_3 + 2\ O_2 \rightarrow N_2O + 3\ H_2O$$

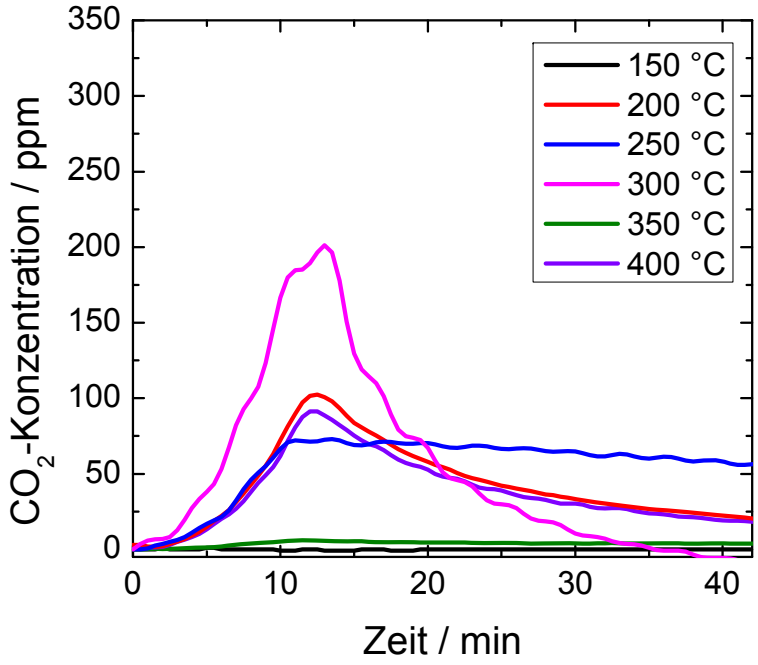
"Nitrogen Family" www.chemistry.tutorvista.com (25.05.16)
T. Suwa, A. Matsushima A, Y. Suziki, Y. Namina , Kohyo Kagaku Zasshi, 64 (1961) 1879

CO_2-Entwicklung während SCR an Musterkatalysatoren

MnO_x/SiO_2-TiO_2

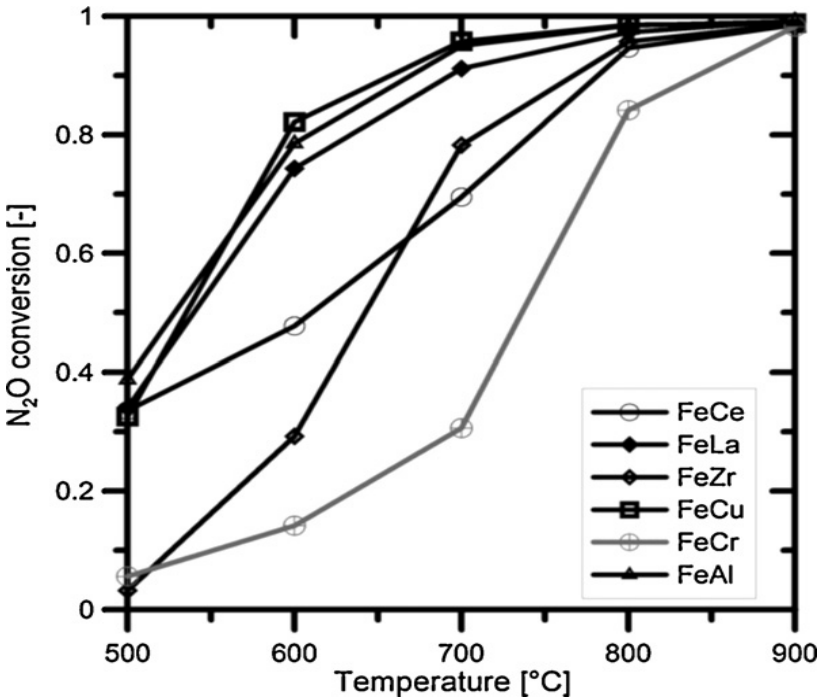


CuO_x/SiO_2-Al_2O_3

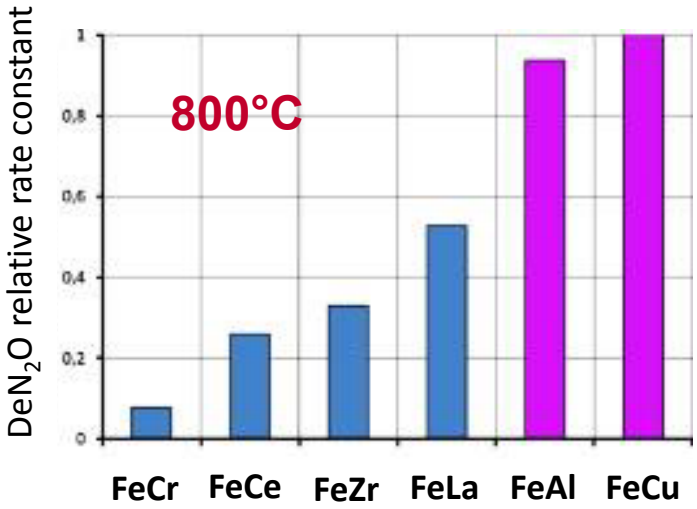


Aktivität von Fe_2O_3-Katalysatoren zur Hochtemperatur-N_2O-Zersetzung (HT-DeN_2O)

$$N_2O \rightarrow N_2 + 0{,}5\ O_2$$



Einfluss der Temperatur auf den N_2O-Umsatz der Fe_2O_3-basierten Katalysatoren mit unterschiedlichen Promotoren.



Aktivierungsenergie für DeN_2O an Fe_2O_3-basierten Katalysatoren:

Catalyst	E_a (kJ mol^{-1})
FeCu	85.0 ± 13.7
FeAl	98.7 ± 8.6
FeLa	108.9 ± 7.9
FeCe	125.7 ± 17.9
FeZr	149.1 ± 4.2
FeCr	165.8 ± 30.3

J. Kruk, K. Stołecki, K. Michalska, M. Konkol, P. Kowalik, Catal. Today 191 (2012) 125.