

Leipzig, 29. Juli 2015

1. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses

Protokoll

Teilnehmer Industrie:

Hr. Ralf Becker, Huntsman Pigments and Additives, Krefeld
Prof. Dr. Rudi Karpf, ete.a GmbH, Lich
Dr. Bernd Kelterborn LÜHR FILTER GmbH Co. KG, Stadthagen
Dr. Antje Modrow, ADSOR-TECH GmbH, Premnitz
Hr. Klaus Niemann, Tiede- & Niemann Ingenieurgesellschaft mbH, Hamburg
Hr. Markus Schilli, Nederman Filtration GmbH, Friesenheim
Hr. Ulrich Schwarz, GEA Bischoff GmbH, Frankfurt
Hr. Martin Sindram, Rheinkalk GmbH, Wülfrath
Hr. Rüdiger Trumpf, Eproplan GmbH, Stuttgart

Teilnehmer Forschungsstellen:

Prof. Dr. Roger Gläser, ITC, Leipzig
Hr. Marcus Kasprick, ITC, Leipzig
Dr. Wladimir Suprun, ITC, Leipzig
Dr. Margot Bittig, IUTA, Duisburg
Fr. Sabine Kreckel, IUTA, Duisburg

Forschungsstelle 1: Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Duisburg

Forschungsstelle 2: Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig (ITC), Leipzig

13:00 Uhr Beginn der Sitzung

Herr Gläser begrüßt die Anwesenden.

Frau Bittig stellt die Mitglieder des Projektteams vor. Anschließend stellen sich die Gäste aus der Industrie vor.

Frau Bittig gibt einen kurzen Überblick über den Projektstatus. Das Vorhaben „Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur katalytischen Niedertemperatur-Entfernung von NO_x aus industriellen Abgasen“ wurde zum 01.12.2014 gestartet. Gegenstand der Arbeiten am

Institut für Technische Chemie ist die Entwicklung von Katalysatoren, an denen sich bei niedrigen Temperaturen (< 200 °C) im feuchten Abgas (< 25 % Feuchte) unter Anwesenheit von NH₃ Stickoxide zu Stickstoff und Wasser umsetzen. Nach erfolgreicher Entwicklung werden die Materialien in einem am IUTA aufgebauten Versuchsstand auf die Leistungsfähigkeit im Flugstrom und in der Filterschicht, sowie auf mechanische Eigenschaften wie Dispergier-, Abreinigungs- und Transportverhalten untersucht. Im weiteren Projektverlauf sind auch Untersuchungen zum Leistungsvermögen bei Rezirkulation sowie zur Regenerierbarkeit geplant. Zurzeit liegt der Schwerpunkt der Arbeiten mit der ersten Phase der Entwicklung von geeigneten Katalysatormaterialien am ITC

Die Ergebnisse der am ITC durchgeführten experimentellen Untersuchungen werden von Herrn Suprun anhand von Folien präsentiert (Folien im Anhang unter „18515N Präsentation pbA 2015-07-29.pdf“).

Für die zu entwickelnden Katalysatoren wurden insgesamt 7 verschiedene Trägermaterialien ausgewählt: Alumina (2x), Titanoxid (3x) und Aktivkohle (2x). Diese wurden jeweils mit Mn- und Cu-Nitraten und Acetaten imprägniert.

Die so erzeugten Proben wurden auf ihr SCR-Verhalten und Adsorptionsverhalten von NO_x und NH₃ untersucht. Die erzielten Ergebnisse werden präsentiert und diskutiert. Es wurden SCR-Versuche im trockenen Gasstrom im Bereich von 120 – 400 °C durchgeführt. Dabei kamen TiO₂, Al₂O₃- und Aktivkohle-basierte Katalysatoren mit Mn- und Cu-Oxidbeladung zum Einsatz. Die Mn-haltigen Katalysatoren zeigen eine hohe SCR-Aktivität im NT-Bereich, jedoch auch eine erhebliche Selektivität zu N₂O. Cu-haltige Katalysatoren weisen dagegen eine geringere SCR-Aktivität aber auch geringere N₂O-Selektivität auf. Des Weiteren stellt sich auch Aktivkohle als geeignetes Trägermaterial bis zu einer Temperatur von 250 °C dar.

Herr Becker: Sind die Ergebnisse zur NH₃-SCR-Aktivität von MnO_x-haltigen Katalysatoren auf Basis von TiO₂ und γ-Al₂O₃ (Folie 24) auch über mehrere Hystereseloops reproduzierbar?

Herr Suprun: Für jede Katalysatorprobe wurde die SCR-Aktivität nur in einem Temperatur-Steigerungsprogramm von 120 bis 400 °C mit nachfolgendem Temperatur-Abkühlprogramm von 400 bis 120 °C untersucht, wobei die Versuchsdauer bei jeder Temperaturstufe (120 °C, 180 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C) jeweils 120 min betrug.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es je nach Trägermaterial und Imprägnierung zur unerwünschten Bildung von N₂O (Lachgas) kommt. Lachgas verursacht einen 100-fach stärkeren Treibhauseffekt als Stickoxide, so dass die Bildung von Lachgas bei der Entstickung unbedingt vermieden werden sollte. Es hat sich gezeigt, dass Mn als aktives Katalysatormaterial die Lachgasbildung wesentlich stärker unterstützt als Cu, ca. 3/4 des adsorbierten Ammoniak wird durch den aktiven MnO_x-Gerüstsauerstoff zu N₂O und NO oxidiert. Die Untersuchungen wurden unter Zudosierung von NO oder NO₂ durchgeführt.

Herr Becker: Es wäre sinnvoll, die Untersuchungen durch Versuche mit einem Gemisch aus NO und NO₂ zu ergänzen, um mögliche Wechselwirkungen erkennen zu können.

Herr Trumpf: Führt die hohe Bildung von N₂O dazu, dass Mn Katalysatoren als ungeeignet eingestuft werden müssen. Sind damit Cu-Katalysatoren besser?

Aufgrund der bisher erzielten Ergebnisse kann noch keines der untersuchten Materialien als ungeeignet eingestuft werden. Mn zeichnet sich durch eine sehr hohe Aktivität bei geringen Temperaturen aus. Es kann sein, dass die Bildung von N₂O durch eine geringere Dotierung erreicht werden kann. Die Dotierung ist mit 17 Mas.-% sehr hoch. In anderen Anwendungen

wird Material mit ca. 5 Mas.-% Mn eingesetzt. Cu erzeugt weniger Lachgas, verfügt jedoch auch über eine deutlich geringere Aktivität bei niedrigen Temperaturen.

Herr Gläser: Aus technischer Sicht erweisen sich einzelne Katalysatoren bereits jetzt als besonders geeignet. Allerdings wird die Selektion geeigneter Materialien neben den technischen Eigenschaften auch über den Preis entschieden. Derzeit kann eine endgültige Entscheidung noch nicht getroffen werden. Materialien sollten bisher noch nicht ausgeschlossen werden.

SEM-BSE (scanning electron microscope - backscattered electrons) Aufnahmen haben gezeigt, dass nur die äußere Oberfläche der Aktivkohle mit Cu belegt wurde. Die innere Oberfläche konnte nicht dotiert werden. Wenn Nitrate auftreten, kann es zur partiellen Ablösung der Cu-Schicht kommen.

Herr Kelterborn: Der Bezug der Metaldichte auf die BET-Oberfläche macht dann keinen Sinn.

Herr Schilli: Reicht der Befund, dass die Dotierung auf der äußeren Oberfläche sitzt, aus oder ist das Ziel, zukünftig auch die innere Oberfläche zu nutzen?

Herr Gläser: Es gibt relativ große Freiheiten bei der Partikelherstellung. Untersuchungen einer mit 5 Ma.-% Kupfer imprägnierten Aktivkohle haben eine sehr gleichmäßige Verteilung auch der inneren Oberfläche gezeigt (S. Fichtner, Dissertation, Universität Leipzig, 2012). Bei höheren Metallgehalten wird nicht immer eine gleichmäßige Beladung der inneren Oberfläche erzielt. Die Hydrophilie der Aktivkohle kann vom Hersteller eingestellt werden.

Herr Niemann: Sind die Dotierungen unabhängig von der Geometrie des Trägermaterials oder ergeben sich daraus Beschränkungen.

Herr Suprun: Die geplante Anwendung gibt die Beschaffenheit des Materials vor: Dosierung im Flugstrom erfordert staubförmiges Material bzw. Pellets, die Korngröße ist zunächst auf < 100 µm beschränkt.

Herr Karpf: Tail-end-SCR werden in Kombination mit Aktivkohle bereits bei 150 – 160 °C betrieben. Durch die Verfahrensschaltung sind die sauren Schadstoffe (SO₂) bereits abgeschieden. Die Vergiftung der Katalysatoren ist damit kein Problem. Der Wasseranteil im Gas ist jedoch relativ hoch. Es stellt sich die Frage, warum der hohe Wasseranteil im Gas bei diesen Anlagen offensichtlich nicht zu einem relevanten Aktivitätsverlust führt. Ist es denkbar, dass Kapillarkondensation an der A-Kohle den Wassergehalt senkt? Allerdings ist eine entsprechende Abnahme nicht messbar. Wo liegt dann aber die Notwendigkeit der Neuentwicklung? Es ist sinnvoll und wünschenswert, das Standardmaterial eines V/Wo-Katalysators ebenfalls zu testen und die Ergebnisse als Referenz zu nutzen.

Herr Gläser: Wasserdampfadsorption an der Aktivkohle oder am DeNO_x-Katalysator ist durchaus möglich. Eventuell könnte ein Trockner vorgeschaltet werden. Ein Referenzkatalysator wäre wünschenswert. Ist die Beschaffung möglich?

Herr Karpf: Die Bereitstellung von Standard-Katalysatormaterial sollte möglich sein.

Die Arbeiten am ITC haben wichtige Ergebnisse geliefert, auf denen aufbauend die weiteren Untersuchungen durchgeführt werden. Als nächste Schritte sind geplant:

- Variation des Gehaltes an aktiver Komponente (N₂O-Selektivität, Kostensenkung)
- Dotierung mit anderen Metallen, binäre Mischoxidsysteme (Mg, Cu, Ni, Co, Fe; z. B. Mn+Cu)
- Einfluss des NO:NH₃-Verhältnisses

- Einfluss der Kontaktzeit (GHSV)
- Einfluss der Vergiftung (H₂O, SO₂, H₂O + SO₂) auf die Aktivität und Erhöhung der Feuchte-Resistenz (Hydrophobisierung)

Die Präsentation wird mit dem Bericht der Forschungsstelle IUTA fortgeführt. Der Schwerpunkt der Arbeiten am IUTA liegt in der Anwendung der aufgrund der Arbeiten am ITC ausgewählten Katalysatormaterialien. Diese sollen in einem Prüfstand für abreinigbare Filtermedien getestet werden. Der Prüfstand wurde nach SIN 3926 ausgeschrieben. Er ist beheizbar bis 250 °C und verfügt in der Grundausstattung über eine Feuchteconditionierung. Um die Anforderungen an die Untersuchungen -

- Überprüfung der Leistungsfähigkeit / des NO_x-Abscheidegrades bei Variation der Parameter Temperatur, Feuchte und weitere Schadstoffe
- Untersuchungen zum Materialverhalten: im Flugstrom, auf dem Filter, beim Abreinigen und beim Transport
- Untersuchungen zum Einfluss einer Rezirkulation auf die Leistungsfähigkeit

- durchführen zu können, muss der Prüfstand erweitert und modifiziert werden. Der Prüfstand wird zusätzlich ausgerüstet mit

- einer zusätzlichen Schadgasdosierung
- zusätzlichen Messstützen für die geplanten Messungen
- einer zusätzlichen Filtereinheit in Form einer Aktivkohleschüttung zur Adsorption der Schadgase vor Abgabe des Gases an die Umgebung
- ein Staubauffangbehälter.

Die Lieferung des Prüfstandes ist für die 43. KW (Mitte Oktober) geplant. Zurzeit wird ein Laborraum für den Prüfstand geplant. Nach Lieferung des Prüfstands wird dieser mit der benötigten Messtechnik ausgerüstet.

Herr Kelterborn: Wurde der Prüfstand bereits in Betrieb gesehen? Die Funktionsfähigkeit des Prüfstandes wird bezweifelt, insbesondere bei den angestrebten Strömungsgeschwindigkeiten.

Frau Bittig: Die Besichtigung des Prüfstandes in Betrieb war nicht möglich.

Herr Kelterborn: Es besteht die Befürchtung, dass der Staub für den Luftstrom zu schwer ist und dass dieser den Filter nicht erreicht. Bei hohen Geschwindigkeiten hingegen wird der Differenzdruck zu hoch, so dass sich keine ausreichende Staubschicht ausbilden kann. Eine kleine Schlauchfilteranlage würde die Realbedingungen besser abbilden.

Frau Bittig: Der Prüfstand wird mit deutlich höheren Gasgeschwindigkeiten gefahren, als die Filterflächenbelastung an Großanlagen ergibt. Eine Schlauchfilteranlage war die Wunschapparatur des IUTA. Die Recherchen im Vorfeld des Projektes ergaben jedoch, dass eine entsprechende Anlage mit der benötigten kleinen Filterfläche nicht zu realisieren war. Die Filterfläche ist durch die Menge an Katalysatormaterial begrenzt. Bei der Projektplanung wurde in Abstimmung mit dem ITC von einer maximal zur Verfügung stehenden Menge von ca. 500 g ausgegangen.

Herr Sindram: in der Flugphase entsprechen die Verhältnisse in der Apparatur eventuell nicht der Realität, aber am Filter schon.

Herr Gläser: Grundsätzlich können auch größere Mengen der Katalysatoren hergestellt werden. Die in den Versuchen verwendete Aktivkohle ist in der entsprechenden Metallbelastung von der Fa. Blücher auch in größeren Mengen erhältlich (kg-Maßstab).

Frau Bittig: In diesem Fall kann im weiteren Projektverlauf über die Konzeptionierung einer kleinen Schlauchfilteranlage nachgedacht werden. Dieses ist jedoch nur mit finanzieller Unterstützung der Industrie möglich.

Herr Suprun: Eventuell könnte zu Testzwecken das Material in Form einer Kartusche im Gasstrom fixiert werden.

Herr Gläser: Es wäre schade, die Vorteile des Flussstromverfahrens zu verschenken, in dem man eine feste Filterkartusche verwendet.

Frau Bittig: Wenn entsprechende Kartuschen sich in den bestehenden Filterhalter einspannen lassen, können grundsätzlich auch damit Versuche gefahren werden.

Herr Niemann: Es wurde eine Rezirkulation von 1:10 genannt. In diesem Fall würde das Katalysatormaterial als Reststoff verworfen. Wie stellt sich dann die Wirtschaftlichkeit dar?

Frau Bittig: Die Rezirkulation soll untersucht werden, das Ergebnis und damit die Schlussfolgerungen sind offen.

Herr Sindram: Wird Schlupf an NH₃ mitgemessen?

Herr Kelterborn: Die Messung von NH₃ ist zwingend notwendig, da der NH₃-Schlupf gerade bei Anlagen mit SNCR ein entscheidender Aspekt ist. Daraus ergäbe sich auch die Option, das Verfahren zum Abbau des NH₃-Schlupfes zu nutzen.

Frau Bittig: Es ist geplant, wenn die benötigten Messgeräte zur Verfügung stehen. Es kann jedoch vorkommen, dass diese für gewerbliche Messaufträge benötigt werden. Allerdings kann aus der dosierten NH₃-Menge und dem NO_x-Umsatz auf den Schlupf zurückgerechnet werden.

Herr Kelterborn: Nicht, wenn es zu den unerwünschten Nebenreaktionen z.B. Verbrennung kommt.

Herr Gläser: Die Verbrennung von NH₃ bei < 200 °C ist vernachlässigbar. Allerdings stellt sich die Frage nach den Grenzen der Wirtschaftlichkeit.

Frau Bittig: Zunächst gilt es, ein entsprechendes Material zu entwickeln und die grundsätzliche Eignung unter den betrieblichen Randbedingungen nachzuweisen. Wenn das gelingt, sind unterschiedlichste Anwendungen denkbar, z. B.: als Nachrüstung für Altanlagen, die zeitweise oder nur knapp den Grenzwert überschreiten oder als weitere NO_x-Absenkung bei gleichzeitigem Verbrauch des NH₃-Schlupfes. Über die Wirtschaftlichkeit lassen sich noch keine Aussagen treffen. Zwar könnte der voraussichtliche Preis ermittelt werden, aber zur einzusetzenden Menge können noch keine Prognosen abgeleitet werden. Dazu werden die Untersuchungen am Prüfstand benötigt.

Frau Bittig dankt den Anwesenden für ihr Interesse.

Es besteht die Möglichkeit, die Laboranlagen des ITC zu besichtigen

15:50 Uhr Ende der Präsentation

16:30 Uhr Ende des Besichtigungsrundgangs

Leipzig, 29. Juli 2015