

Duisburg, 28. Juni 2016

2. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses

Protokoll

Teilnehmer Industrie:

Hr. Wolfgang Bongartz, Carbo Tech AC, Essen
Dr. Bernd Kelterborn LÜHR FILTER GmbH Co. KG, Stadthagen
Dr. Julian Kalhoff, Huntsman Pigments and Additives, Krefeld
Hr. Marko Morshäuser, Gutsche Textile Engineering, Fulda
Hr. Klaus Niemann, Tiede- & Niemann Ingenieurgesellschaft mbH, Hamburg
Hr. Ulrich Schwarz, GEA Deutschland, Frankfurt
Hr. Martin Sindram, Rheinkalk GmbH, Wülfrath
Hr. Rainer Skroch, GEA Deutschland, Frankfurt

Teilnehmer Forschungsstellen:

Hr. Marcus Kasprick, ITC, Leipzig
Dr. Wladimir Suprun, ITC, Leipzig
Dr. Margot Bittig, IUTA, Duisburg
Fr. Sabine Kreckel, IUTA, Duisburg
Hr. Dominik Behrla, IUTA, Duisburg
Hr. Achim Hugo, IUTA, Duisburg

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

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

12:30 Uhr Beginn der Sitzung

Frau Bittig begrüßt die Anwesenden. Die Anwesenden stellen sich kurz vor.

Herr Suprun beginnt die Präsentation mit einer kurzen Zusammenfassung der Projektziele und der Darstellung der Arbeitsschwerpunkte der beiden Forschungsstellen.

Die Ergebnisse der am ITC durchgeführten experimentellen Untersuchungen werden anschließend von Herrn Kasprick anhand von Folien präsentiert (Folien im Anhang unter „18515BG Präsentation_ITC pbA 2016-06-28.pdf“).

Bei der katalytischen Entstickung kann es zur Bildung von N₂O (Lachgas) kommen. Diese unerwünschte Nebenreaktion ist in jedem Fall zu unterbinden, weil Lachgas ein um das 300-fach höheres Treibhauspotenzial hat als CO₂.

Aus den aus der Literatur verfügbaren Ergebnissen und den aus eigenen Messungen bisher erzielten Ergebnissen wurden als Trägermaterialien untersucht:

Alumina (γ -Al₂O₃): CRI (Leuna) und Alfa Aesar

Titanoxid (TiO₂): P-25 (Evonik), Hombikat UV100 und 8602 (Huntsman)

Mischoxide: SiO₂-TiO₂ (Huntsman), SiO₂-Al₂O₃ (CRI), TS-1 (Evonik)

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

Die Imprägnierung erfolgte mit wässrigen Lösungen von Fe-, Cu- bzw. Mn-Nitraten oder -Acetaten mit einem Massenanteil von 12 - 24 Ma.-%. Nach der Imprägnierung wurden die Proben bei 75 °C getrocknet und anschließend bei 350 bis 500 °C calciniert.

Die Charakterisierung der katalytischen SCR-Aktivität erfolgte anhand des NO-Umsatzes und der N₂O-Selektivität. Die Untersuchungen an der Versuchsanlage in Leipzig zeigen einen eine starke Abhängigkeit den beiden Kriterien vom NH₃-Überschuss im Verhältnis zu NO. Demnach wird der maximale Umsatz mit einem NH₃-Überschuss von min. 10 % erreicht, so dass weitere Versuche mit einem NH₃-Überschuss von 15 % durchgeführt wurden, auch wenn damit eine relativ hohe N₂O Bildung erreicht wird. Als weiterer Parameter mit Einfluss auf die N₂O-Selektivität wird die Kontaktzeit (gas hourly space velocity, GHSV) gefunden. Die Untersuchungen zeigen, dass die NH₃-Oxidation schneller abläuft als die NO_x-Reduktion. Der Einfluss der Kontaktzeit auf den NO-Umsatz ist untergeordnet, so dass 30.000 h⁻¹ auf Basis der N₂O-Selektivität für die weiteren Versuche gewählt wird.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, inwieweit eine Beladung des Trägermaterials (TiO₂, Al₂O₃) mit ca. 3 Ma.-% Fremdoxid (Si, Ti bzw. Al) die Eigenschaften des Materials beeinflusst. Es wurde eine deutliche Unterdrückung der N₂O-Bildung durch das Fremdoxid gefunden.

Weiterhin wurde der Einfluss von SiO₂ auf die N₂O-Bildung untersucht. Mit unterschiedlichen Methoden konnte ein positiver Einfluss auf die verringerte Bildung von N₂O gefunden werden.

In Hinblick auf die aktive Komponente wurden neben unterschiedlichen Mangangehalten die Oxide von Fe, Cu, Co und Ni untersucht. Mangan zeigt dabei bei Temperaturen unterhalb 200 °C einen fast vollständigen NO-Umsatz und damit mit Abstand die besten NO-Umsätze, allerdings bei einer N₂O-Selektivität von bis zu 50 %. Cu und Fe zeigen auch akzeptable NO-Umsätze (max. 80 %), allerdings erst bei höheren Temperaturen, dafür eine nur geringe N₂O-Selektivität. Mit Co und Ni konnten keine zufriedenstellenden NO-Umsätze erreicht werden.

Es wurde nun versucht, durch die Kombination von Mn und Cu die beiden positiven Eigenschaften – hoher NO-Umsatz bei niedriger N₂O-Selektivität – zu koppeln. Erste Versuche mit einem Mischoxid aus Mn und Cu zeigten jedoch das entgegengesetzte Ergebnis: Die eher hohe N₂O-Selektivität des Mn bei einem dem Cu entsprechenden niedrigem NO-Umsatz.

Auf Basis der Untersuchungen am ITC wurden die folgenden beiden Katalysatormaterialien für die Versuche am IUTA ausgewählt:

- MnO_x/SiO₂-TiO₂ TP Hombikat 4%SiO₂-96%TiO₂: Hersteller Huntsman

- CuO_x/SiO₂-Al₂O₃ 20%SiO₂-80%Al₂O₃: Hersteller CRI Catalyst Leuna GmbH
- Imprägnierung mit entsprechenden Metallnitrat
- Calcinierung: 5 h bei 350 °C
- Herstellung bei CRI Catalyst Leuna

Die bisherigen Untersuchungen schließen mit einer Betrachtung des Einflusses von H₂O und SO₂ auf die Katalysatoreigenschaften. Von beiden Stoffen geht je nach aktiver Komponente die Gefahr der Desaktivierung aus. Deshalb wird in den weiteren Untersuchungen versucht, durch eine Modifikation der Oberfläche, der Desaktivierung entgegen zu wirken.

Nach der Präsentation wurde diskutiert, welche der beiden Kriterien – NO-Umsatz und N₂O-Selektivität – die größere Relevanz bei der Wahl der aktiven Komponente hat. Dabei wurde herausgestellt, dass hohe N₂O-Bildungsraten auch in Hinblick auf künftige Grenzwerte problematisch sind. Deshalb sind Optimierungsbestrebungen in Bezug auf eine Unterdrückung der N₂O-Bildung zwingend erforderlich. Ansonsten wäre mit MnO_x bereits eine auch bei niedrigen Temperaturen sehr wirksame Komponente gefunden.

Hinsichtlich der Randbedingung der Untersuchungen wurde darauf hingewiesen, dass in der betrieblichen Praxis relative Feuchtegehalte von 10 bis 30 % typisch sind. Untersuchungen zur Katalytischen Aktivität sollten entsprechend bei diesen Bedingungen durchgeführt werden, beispielsweise bei 20 % rel. Feuchte. Die beiden für die weiterführenden Untersuchungen am IUTA angefertigten pulverförmigen Katalysatoren haben eine Korngröße von bis maximal 100 µm. Nach Einschätzung von Herrn Kelterborn wäre 100 µm für Flugstromverfahren zu grob, vor allem im Vergleich zu den handelsüblich eingesetzten Aktivkohlen (20 bis 30 µm). Es wird angeregt, mit der Korngröße sich an den für den Einsatzzweck üblichen Korngrößenverteilungen zu orientieren.

Da Aktivkohle als Additiv zur Abscheidung von PCDD/F und Quecksilber in Abgasreinigungsanlagen bereits etabliert ist, könnte die Verwendung von Aktivkohle als Trägermaterial erhebliche Vorteile für eine spätere Vermarktung des Materials haben. Bei Untersuchungen von Aktivkohle als Katalysator-Trägermaterial im Rahmen des Vorhabens sind sowohl bei der Katalysatoraufbringung sowie den durchzuführenden Untersuchungen Aspekte der Anlagensicherheit (Explosionsgefahr) und Einschränkungen, die sich in Bezug auf eine mögliche Regenerierung des Materials ergeben könnten, zu beachten.

Herr Suprun bat die Vertreter der PA-Unternehmen um Unterstützung bezüglich der Auswahl/Beschaffung praxisrelevanter Aktivkohle-Basismaterialien zur Durchführung der weiteren Untersuchungen.

Mit der Präsentation der Ergebnisse der Forschungsstelle IUTA wird die Sitzung fortgesetzt, (Folien im Anhang unter „18515BG Präsentation_IUTA pbA 2016-06-28.pdf“).

Zunächst werden das Prinzip des Prüfstands nach VDI 3926 und die, für die Untersuchungen notwendigen Modifikationen des Prüfstandes erläutert. Darüber hinaus wurde für den Prüfstand ein Systemraum mit der benötigten Medienversorgung und Sicherheitstechnik aufgebaut. Zur kontinuierlichen Erfassung der Gaszusammensetzung vor bzw. nach Filter kommt ein FTIR-Gerät zum Einsatz.

Erste Funktionstests haben die sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuchsparameter in unterschiedlichen Versuchen gezeigt. Im Verlauf der bisherigen Inbetriebnahmephase wurde auch eine allgemeine Vorgehensweise für die Versuchsdurchführung mit Katalysatormaterial wie folgt festgelegt:

1. Aufheizen der Anlage auf Solltemperatur (ggf. über Nacht)
2. Stopfen des Materials in den Kolben des Bürstengenerators und Einsetzen in den Partikelgenerator
3. Einsetzen eines neuen Filters in den Prüfstand
4. Starten des Saugzugs des Prüfstandes
5. Starten der Schadkomponenten-Dosierung: Beginn mit NO, dann NH₃ und abschließend Staub.

Neben den physikalischen Eigenschaften des Materials wie Flugstromverhalten, Filterschichtbildung, Abreinigbarkeit und Druckverlustanstieg sind auch Leistungsdaten wie NO_x-Umsatz und Stöchiometrie zu untersuchen.

Die beiden Katalysatormaterialien MnO_x/SiO₂-TiO₂ und CuO_x/SiO₂-Al₂O₃ wurden bei Temperaturen von 200, 180, 160 und 140 °C unter Zudosierung von NO und NH₃ vermessen.

Der Mn-haltige Katalysator zeigte dabei sehr hohe NO-Umsätze. Der Umsatz war bei einer deutlichen Überstöchiometrie von NO:NH₃ im Verhältnis 1:2 wesentlich schlechter als bei einer stöchiometrischen Dosierung von 1:1, bei der die NO-Konzentration hinter Filter nach Aufbau des Filterkuchens auf null zurückging. Die Untersuchungen zeigen, dass der NO-Umsatz aber erst mit Aufbau einer Filterschicht beginnt. Für die Zeit zwischen dem Start der Staubdosierung und Beginn des Druckverlustanstiegs über den Filter kann kein Umsatz von NO nachgewiesen werden. Ein Einfluss der Temperatur wurde erst oberhalb 140 °C sichtbar. In Bezug auf N₂O zeigte sich im Reingas eine fast konstante Konzentration, die sofort auf null abfiel, sobald NO und der NH₃-Überschuss unter einen bestimmten Wert fielen. Hier müssen noch vertiefende Auswertungen folgen, sowie eine Überprüfung des Messgerätes bezüglich Kalibration für N₂O.

Die Versuche mit dem Cu-haltigen Katalysator zeigten demgegenüber deutlich abweichende Ergebnisse. Zunächst konnte mit dem Material kein Filterkuchen aufgebaut werden. Auch eine Verdoppelung des Volumenstroms führte zu keinem ausreichendem Druckverlust über dem Filter. Nach Ausbau des belegten Filters, der deutliche Filterkuchenslücken aufwies, konnte der, auf dem Filter liegende, Katalysatorstaub leicht abgeschüttelt werden. Der so gereinigte Filter war nahezu staubfrei. Eine Sichtkontrolle der Mischkammer zeigte, dass das abgelagerte Material auch von den Wandungen abfließt.

Der bei 200 °C erreichte NO-Umsatz lag bei ca. 40 % und damit sehr niedrig. Bei 160 und 140 °C konnte kein NO-Umsatz gemessen werden.

Als Nächstes soll einmalig der Mn-haltige Katalysator bei 120 °C vermessen werden. Außerdem sind Untersuchungen mit unterschiedlichen Stöchiometrien NO:NH₃, bei einer Verdünnung des Katalysatormaterials mit inerten Stäuben, bei Variation der Filterschichtdicke und vor allem Untersuchungen mit feuchtem Abgas geplant.

Untersuchungen zur Rezirkulation des am Filter abgeschiedenen Staubes und zur Regeneration des Materials stehen für die zweite Hälfte 2016 an.

Es wird diskutiert, ob die dargestellten, wiederholten Sprünge der N₂O-Messwerte zwischen einem Wert 40 ppm und Null auf einen Messfehler bzw. die digitale Signalverarbeitung zurückzuführen sind. Außerdem ist auffällig, dass sich die Ergebnisse

der beiden Forschungsstellen in Bezug auf die N₂O-Bildung deutlich unterscheiden (höhere gemessene N₂O-Bildung am ITC). Dies lässt sich auch darauf zurückführen, dass an der Versuchsanlage im ITC nur stationäre Zustände gemessen werden können und sich diese Anlage somit grundlegend von dem Prüfstand des IUTA unterscheidet. Demgegenüber können die IUTA-Messungen die am ITC gemessenen hohen NO-Umsätze bei Einsatz des Mn-haltigen Katalysators und die schlechten NO-Umsätze bei Einsatz des Cu-haltigen Katalysators bestätigen. Frau Bittig sagt zu, die Messungen hinsichtlich N₂O detailliert auszuwerten und zu prüfen.

Diskutiert wird, ob es sinnvoll sein könnte, das für den Cu-haltigen Katalysator verwendete Trägermaterial auch für den Mn-haltigen zu verwenden, so dass ein MnO_x/SiO₂-Al₂O₃-Material hergestellt wird. Herr Suprun und Herr Kasprick werden diese Option prüfen.

Die Ergebnisse der Messungen im Flugstrom lassen den Schluss zu, dass für die Flugstromphase eine katalytische Wirkung nicht messbar ist.

Ausgehend von den Ergebnissen der zu hohen Abscheide- und Umsatzraten unmittelbar nach erfolgter Abreinigung der Filter stellt sich die Frage, inwieweit das Filtermaterial einen Einfluss auf den NO-Umsatz hat und ob eventuell die Langzeitwirkung des Katalysator-Restgehaltes im Filter derart ausgeprägt ist, dass beim Precoating der Schläuche mit katalytischem Material eine diskontinuierliche Zudosierung ausreichend sein kann und auf eine kontinuierliche Dosierung verzichtet werden könnte.

Weiterhin wird angeregt, die Reste auf dem Filtertuch zu untersuchen und ggf. die Eindringtiefe zu bestimmen. Gewünscht werden Untersuchungen mit PTFE-Membranen. Außerdem ist gewünscht zu testen, wie lange die katalytische Wirkung nach Ausschalten der Staubdosierung anhält und ob es einen signifikanten Einfluss der Filterkuchendicke gibt.

Die Frage des geeigneten Filtermaterials stellt sich auch in Hinblick auf die sehr schlechten Hafteigenschaften des Cu-haltigen Katalysators. Gefragt wird auch, ob eine Modifikation des Cu-Katalysatormaterials zu besseren Hafteigenschaften führen könnte. Nach Einschätzung von Herrn Suprun sind die Fließeigenschaften auch auf die jeweiligen elektrischen Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten (Träger und aktive Komponente) zurückzuführen.

Da die NO-Umsätze bei Einsatz des Cu-Katalysatormaterials nicht annähernd den Erfordernissen genügen, wird der Vorschlag, dieses Material nicht weiter zu berücksichtigen bzw. zu verwerfen, angenommen. Der Fokus der Katalysatorentwicklung sollte auf MnO_x und eventuelle Mn-haltige Mischoxide sowie der Hydrphobierung gelegt werden.

Generell wurde die Frage diskutiert, welche Einsatzmöglichkeiten es für das Material gibt.

- als Additiv im Flugstrom am ersten Staubabscheider, damit müsste das Material verworfen werden.
- als Additiv am 2. Filter, das Material könnte ggf. recycelt werden
- auch eine Verwendung im Festbett ist nicht ausgeschlossen, auch dann könnte das Material ggf. recycelt werden.

Um für weitere Branchen interessant zu sein, müssten NO-Rohgaswerte bis ca. 800 ppm vermessen werden. 800 ppm NO ist eine für die Glasindustrie typische Rohgaskonzentration. Nach Ansicht der Forschungsstellen sollten aber vor den vertieften Untersuchungen die NO-Umsätze bei feuchten Abgasbedingungen getestet

werden. Da das Realgas immer Feuchte enthält, sind die Messungen bei trockenem Abgas wichtig, um die generelle Eignung des Materials zu testen und Referenzmaterialien auswählen zu können. Für Aussagen, ob das Material den Anforderungen unter Realbedingungen genügt, sind die von den Forschungsstellen als nächstes angestrebten Untersuchungen bei Zudosierung von größeren Mengen Wasserdampf unerlässlich.

Ebenso sind Untersuchungen bei Zudosierung von SO₂ wichtig, da auch dadurch eine Desaktivierung der aktiven Komponente stattfinden kann.

Um den Anforderungen der Industrie zu genügen, wären Angaben zur Mindestdosiermenge entweder als Masse Katalysator pro Volumeneinheit oder noch besser als Masse Katalysator pro Konzentrationseinheit NO_x wünschenswert ebenso wie Aussagen zu den Kosten in €/kg Material. Es wurde angeregt, die bisherige Ergebnisdarstellung der prozentualen Umsatzraten und Selektivität exemplarisch um grenzwertbezogene Konzentrationswerte zu ergänzen, beispielsweise „von x mg/m³ auf y mg/m³ entspr. kleiner Grenzwert nach xyz“.

Die Fa. Lühr verfügt über nach dem Prinzip der Zweithermometermethode (Psychrometer) arbeitende Feuchtemessgeräte, die bei den vorgesehenen Temperaturen bis 250 °C problemlos eingesetzt werden können. Es wurde seitens des Unternehmensvertreters angeboten zu prüfen, ob ein Gerät zur Verwendung am Prüfstand leihweise zur Verfügung gestellt werden kann.

Neben der Durchführung der Untersuchungen sollte zeitnah mit der Ausarbeitung von Veröffentlichungen begonnen werden.

Seitens der Teilnehmer wurde ein nächstes Treffen für den Zeitraum Ende November 2016 bis Januar 2017 angeregt.

Frau Bittig bedankt sich bei den Teilnehmern für die interessanten und konstruktiven Diskussionen.

Die Sitzung schließt mit der Besichtigung des IUTA-Filterprüfstandes nach VDI 3926.

17:00 Uhr Ende der Sitzung

Duisburg, 28. Juni 2016