



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Institut für Energie-
und Umwelttechnik e.V.



UNIVERSITÄT LEIPZIG

Herzlich willkommen

**1. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses des
IGF-Vorhabens Nr. 19650 BG**



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Institut für Energie-
und Umwelttechnik e.V.



UNIVERSITÄT LEIPZIG

Modifikationen und Prozessparameter zur Optimierung von NT-SCR-Katalysatoren hinsichtlich Stabilität, Deaktivierung und Wirtschaftlichkeit

1. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses des IGF-Vorhabens Nr. 19650BG

Margot Bittig

Sabine Kreckel

Katharina Todt

Institut für Energie und Umwelttechnik e. V.,
Duisburg

Marcus Kasprick

Wladimir Suprun

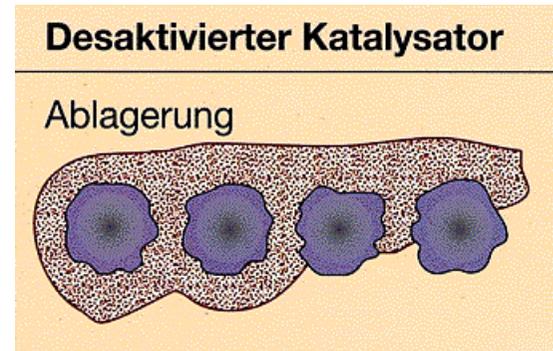
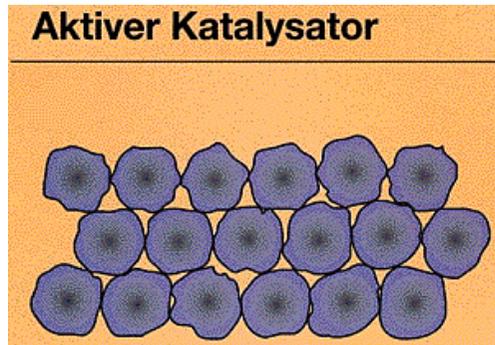
Roger Gläser

Institut für Technische Chemie,
Universität Leipzig

8. November 2017, Duisburg

Drei Aufgabenstellungen des angestrebten Vorhabens:

1. Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatoren und Laboruntersuchungen zur Umsetzung von NO_x bei Anwesenheit von NH_3 und **hoher Gasfeuchte** bei **niedrigen Temperaturen**.
2. Vertiefte Untersuchungen zur Vergiftungschemie auf Basis von Deaktivierung und Regenerierung für Feuchte, Ammoniumsalze, Metallsulfate und mineralische Verbrennungsrückstände
3. Langzeituntersuchungen im Flugstrom/an der Filterschicht zur Festlegung praxisorientierter Auslegungsparameter



„konventionelle“ Gifte: SO_x , PO_4^- , Cl^- , K, Na, Ca-, Mg-, Hg- ...



„niedertemperatur“ Gifte: $\text{Wasser}_{\text{ads.}}$, $\text{NO}_{2\text{ ads.}}$, Ammoniumsalze



Schlüsselreaktionen und bekannte Folgen während NH₃-SCR-DeNO_x bei NT (< 200°C) am konventionellen V₂O₅/MoO₃/TiO₂-Katalysator

- **Nichtausreichende Entstickung ($X_{\text{NO}_x} \ll 50\%$)**
 - **begrenzte Oxidation von NO zu NO₂ (limitierter Schritt)**
- **„Verstärkte“ Adsorption von NO₂, Wasser und SO_x**
 - **Ausbildung von Metallsulfaten**
 - **Hydratisierung der Oberfläche (Inhibierungseffekt)**
- **Sekundäre Ausbildung von adsorbierten Säuren: HNO_x und HSO_x**
 - **z.B. NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄; Metallchloriden, Sulfaten (K, Ca, Mg ...)**

Y. Zheng, A. D. Jensen, J. E. Johnson, J. R. Thøgersen, Appl. Catal. B: Environ.83 (2008)186
M. Iwasaki, H. Shinjoh, Appl. Catal. A: General 390 (2010)71.
A. deToni, M. Schwidder, A. Brückner, W. Grünert, J.Catal. 265 (2009)141
A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi J. Catal., 265 (2009) 141
Laboratory of B. M. Weckhuysen; Micr. Mesop. Materials 166 (2013) 144

Parameter	Stand alt	IGF 18515 BG	Folgevorhaben
Temperatur [°C]	280 – 380	< 200	< 200, angestrebt bis 140
Trägermaterial	TiO ₂	TiO ₂ , Aktivkohle, Zeolithe	TiO ₂ -SiO ₂ , zeigt gute Ergebnisse, Untersuchungen zur Alterung durch Langzeitversuche (weiterhin aktivierter Kohlenstoff) natürliche poröse Materialien entsprechend Vorschlägen aus dem projektbegleitenden Ausschuss
Aktive Komponente	V ₂ O ₅ +MoO ₃ oder V ₂ O ₅ WO ₃	MnO _x / CuO _x + MgO-Dotierung	MnO _x als Basis und Mischoxide daraus z. B. Ce, Zn
Oberflächen- behandlung	Nein	Hydrophobierung durch (Me)n-Si bzw.NO ₂ - Modifizierung für Aktivkohle	Hydrophobierung durch Dimethylsilan, Trimethylsilan und Phenyl-Silan und Modifizierung von AC mit HNO ₃ und H ₃ PO ₄ : oxidative Aktivierung bzw. Phosphatierung der Oberfläche
NO _x -Umsatz	Von der Katalysator- größe abhängig, übliche Auslegung: 65 – 80 % NH ₃ -Schlupf < 10 mg/m ³ _N	Bereits erreicht 140 – 200 °C 50 – 85 % trocken – 60 % feucht Stöchiometrie: NO:NH ₃ =1	Ziel: 80 % feucht im Dauerbetrieb NH ₃ -Schlupf < 10 mg/m ³ _N

Arbeitspakete und Abstimmung



Nr.	Arbeitspaket	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
AP TCL 1	Weiterentwicklung und Modifikation der aktiven MnOx-Komponente																								
AP TCL 2	Modelluntersuchungen zur Vergiftung von Katalysatoren mit Wasserdampf	Modelluntersuchungen zur Vergiftung von Katalysatoren																							
AP TCL 3	Vergiftung durch Ammoniumsalze und Regenerierung von MnOx/TiO ₂ basierten Katalysatoren	Regenerierung von MnOx/TiO₂ basierten Katalysatoren																							
AP TCL 4	Untersuchung der Desaktivierungsphänomene durch Bildung von Metallsulfaten																								
AP TCL 5	Untersuchung der Desaktivierungsphänomene durch mineralische Verbrennungsrückstände																								
AP IUTA 1	Modifikation der Versuchsanlage																								
AP IUTA 2	Untersuchungen zum Einfluss des Filtertextils auf die Leistungsfähigkeit der entwickelten Materialien	Testungen zur in-situ und externen Vergiftung und zur SCR-Aktivität von HTC/AC-basierten und regenerierten Katalysatoren																							
AP IUTA 3	Langzeituntersuchungen zur Leistungsfähigkeit der entwickelten Materialien an der Filterschicht	SCR-Aktivität von HTC/AC-basierten und regenerierten Katalysatoren																							
AP IUTA 4	Langzeituntersuchungen zur Vergiftung der entwickelten Materialien																								
AP IUTA 5	Untersuchungen zur zyklischen Regenerierung des Materials																								
AP TCL/IUT A 6	ProjektAbstimmung, Berichtswesen																								

Projektbegleitender Ausschuss

- Hersteller von Trägermaterial, Katalysatoren und Adsorbentien

AdsorTech GmbH

CRI Catalyst Leuna GmbH

Ebinger Kat.-service GmbH & Co. KG

Huntsman Pigments and Additives

Lhoist (Rheinkalk)

- Beratende Ingenieurbüros

Eproplan GmbH

ete.a GmbH

KMA Umwelttechnik GmbH

Niemann Ing. Gesellschaft mbH

- Komponentenlieferanten / Anlagenbau

GEA (Bischoff)

Luehr Filter GmbH

Lydall Gutsche GmbH & Co. KG

Nederman Filtration GmbH

- Palas GmbH

BWF Tec GmbH & Co. KG

Finanzen

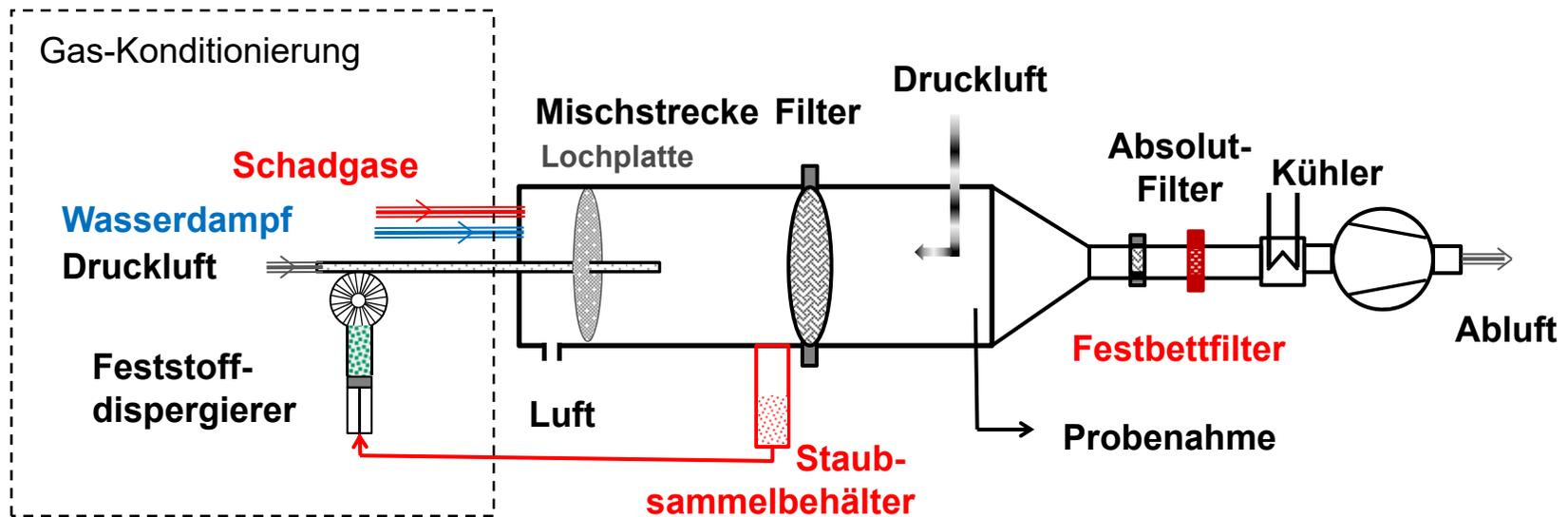
	<u>IUTA</u>	<u>TCL</u>
Personal:	167.107	194.446
Pauschale (7%):	11.697	13.611
Dritt-Leistungen:	-	-
Geräte:	29.500	-
Pauschale (20%):	41.661	41.611
Summe:	249.965	249.669

Gesamt: 499.634

Laufzeit 24 Monate

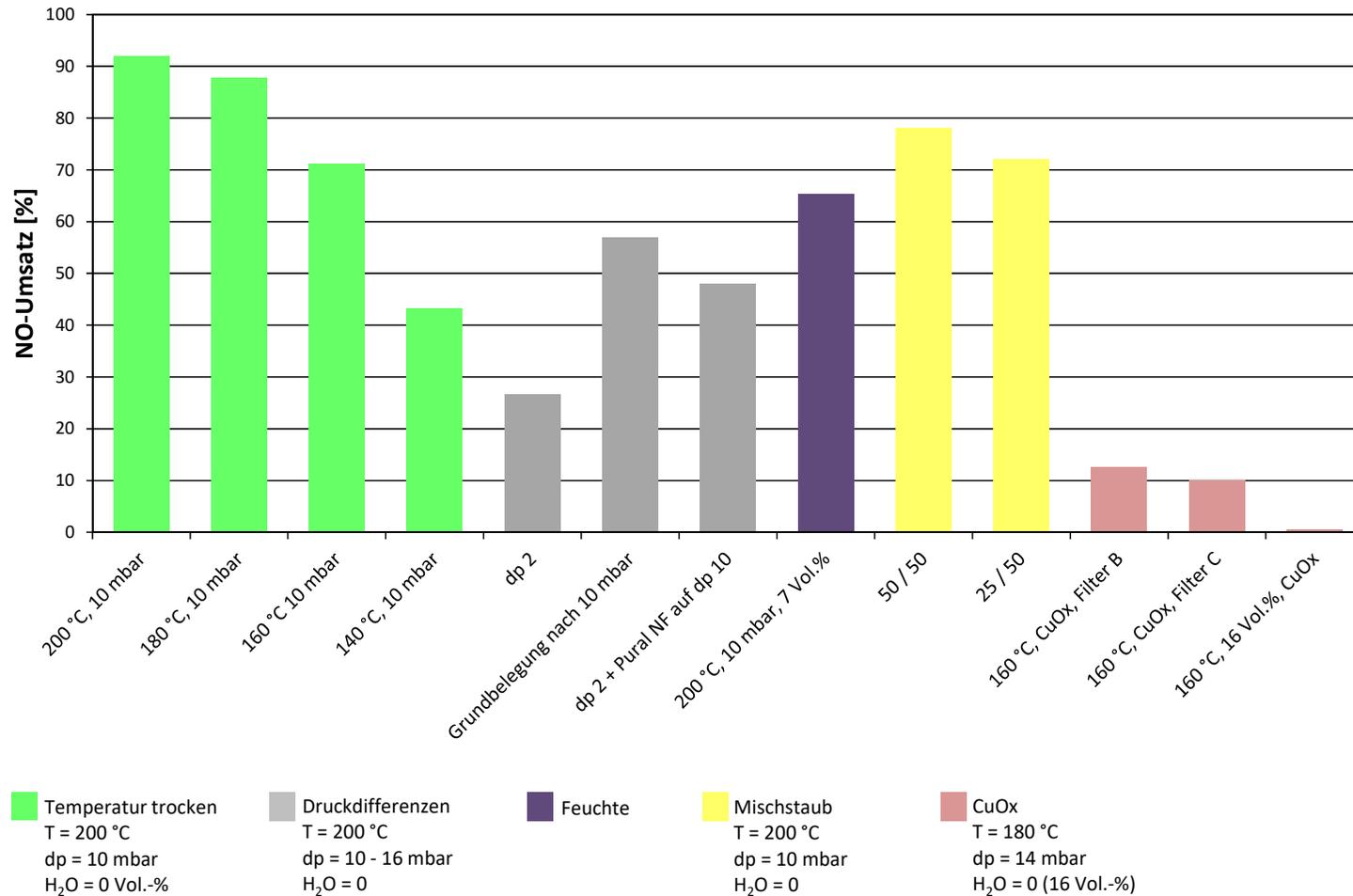
Rückblick

temperierbar bis 250 °C

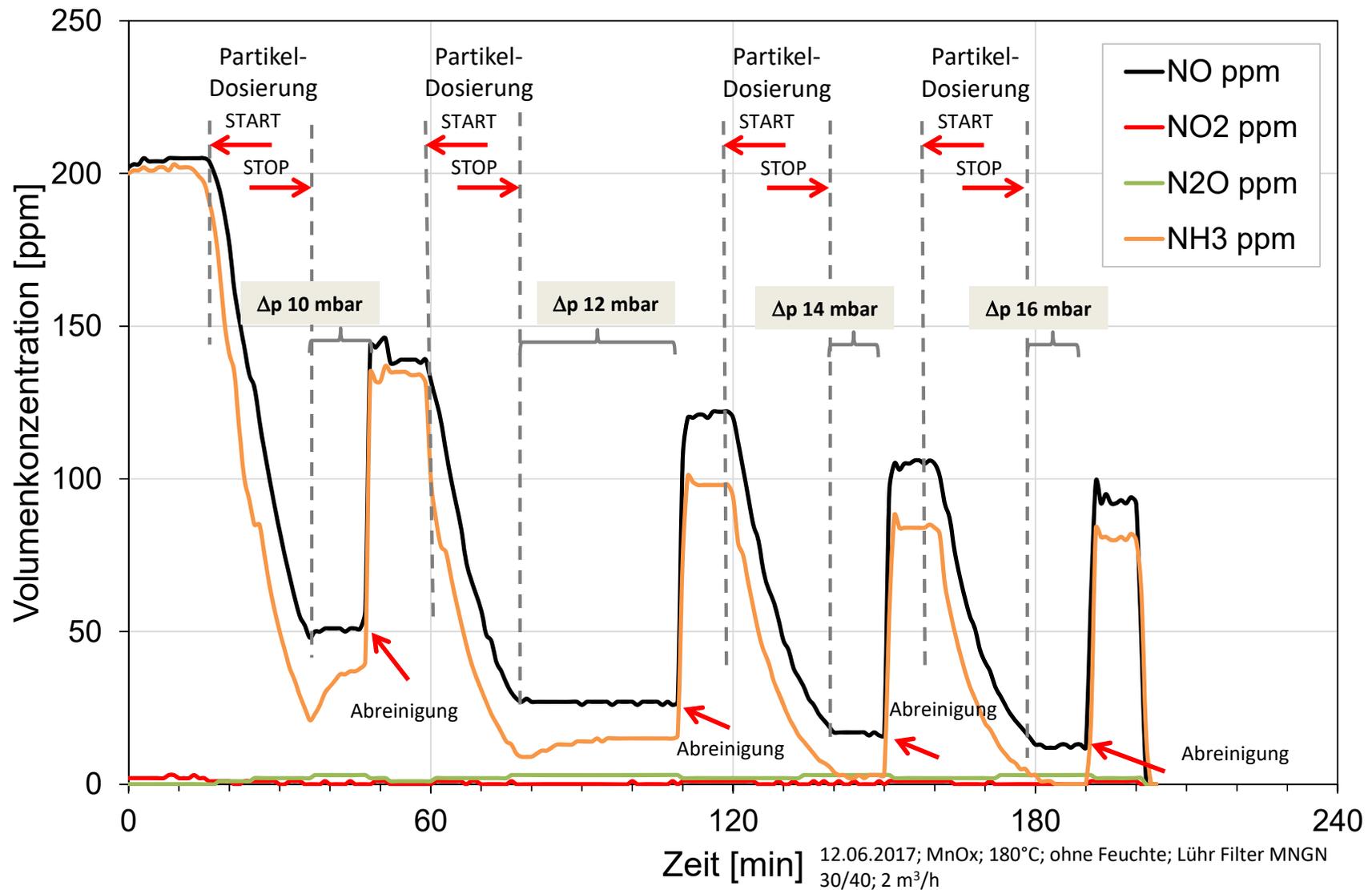


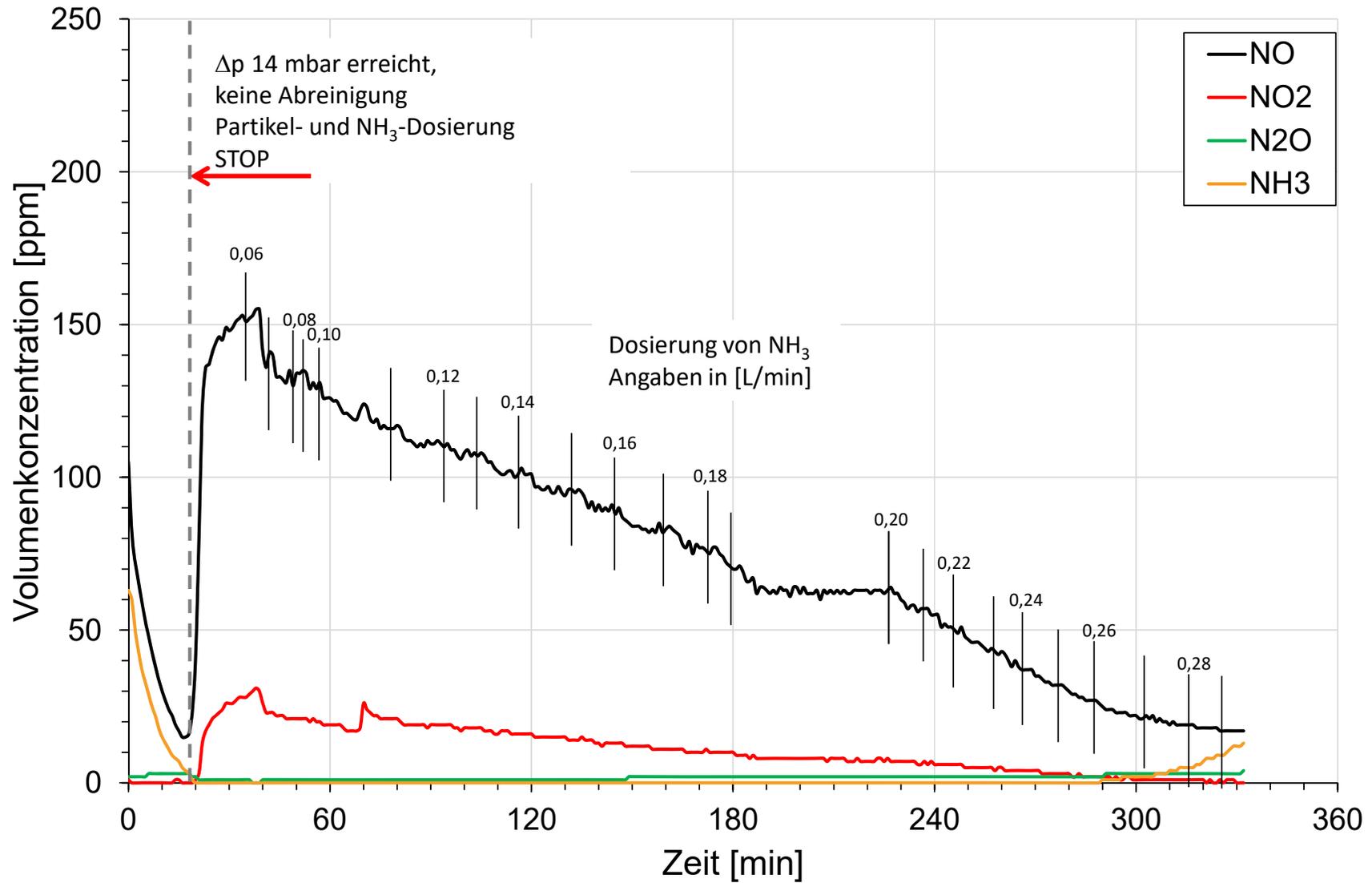
MnO _x auf TiO ₂ -SiO ₂ -Träger	CuO _x auf Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Träger
Gute Eigenschaften im Flugstrom / Filterkuchen	Starke Ablagerungen an Oberflächen, bildet keinen Filterkuchen aus
eta NO: 200 °C / ≈ 90 % 140 °C / ≈ 45 %	eta NO: 200 °C / 75–50% < 160 °C / n.n.
	Weitere Untersuchungen mit Feuchte und Pural NF
Vertiefte Untersuchungen	Material verworfen

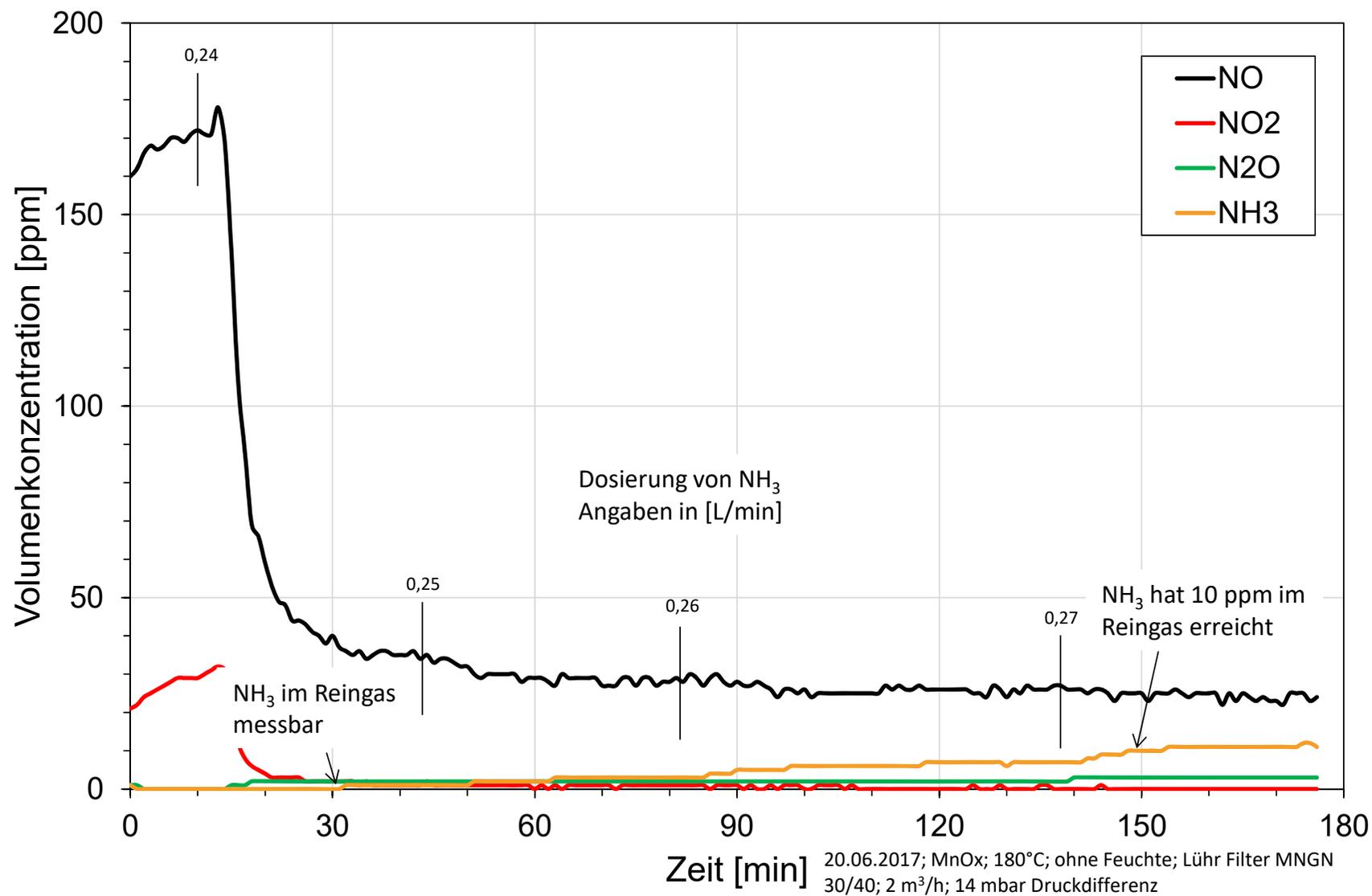
- Anteil der Flugphase am NO-Umsatz nicht nachweisbar



Untersuchungen im trockenen Gas

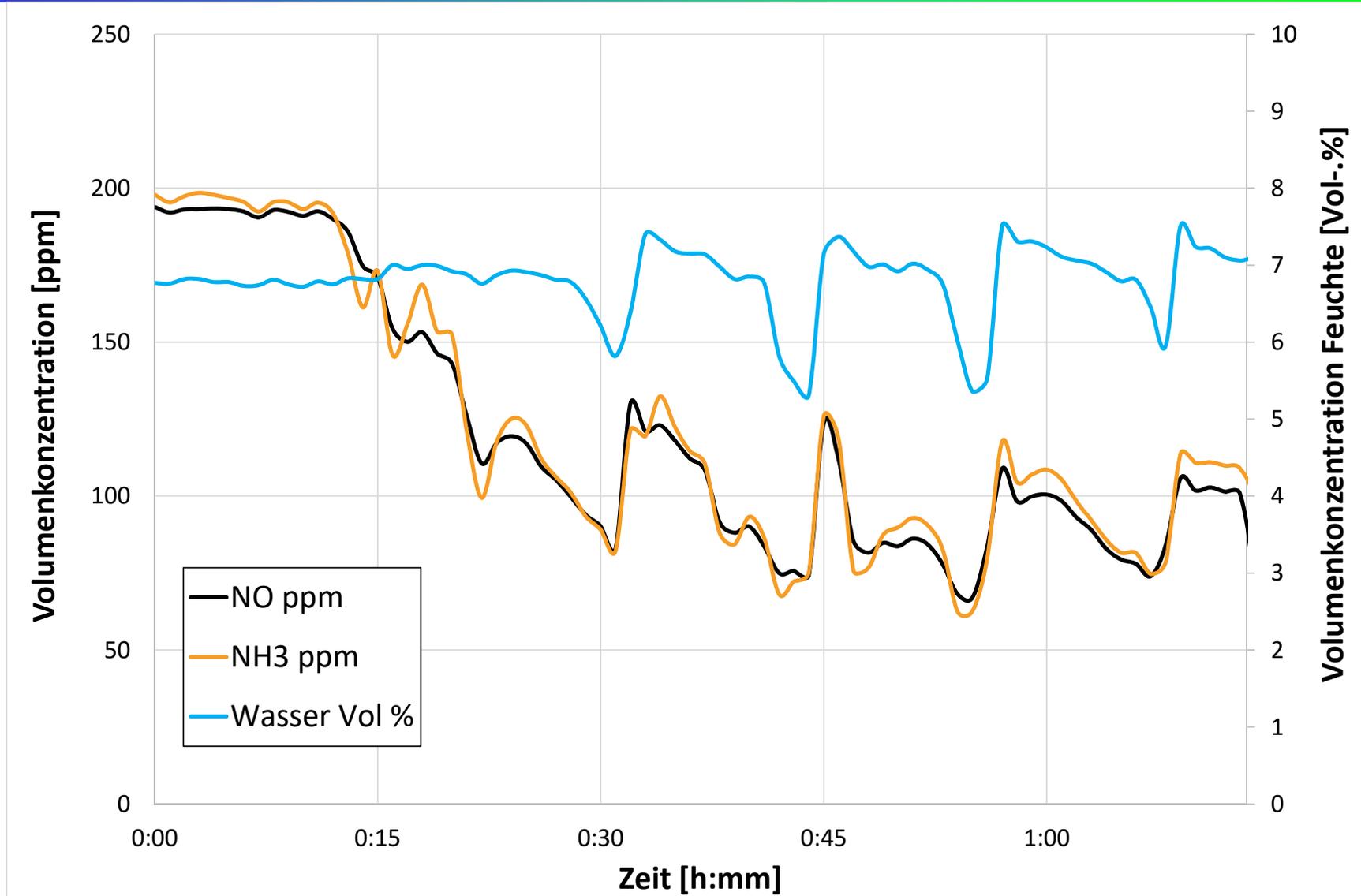




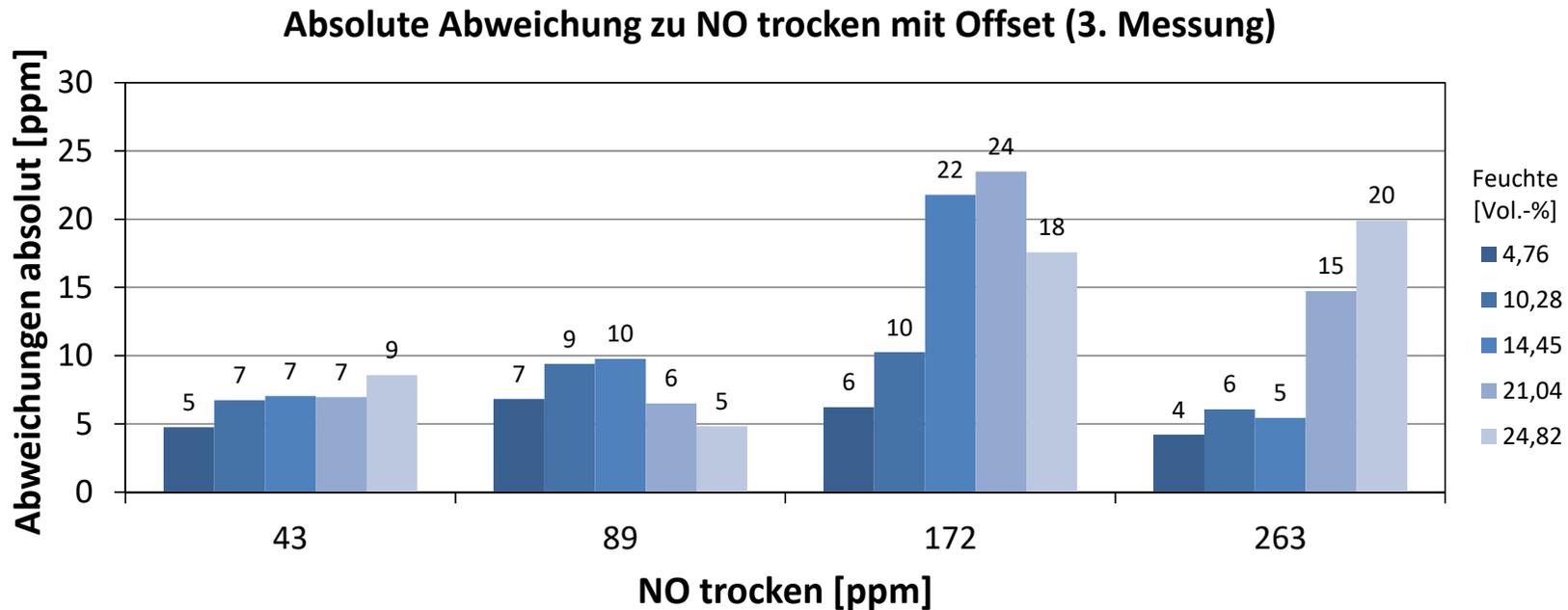


Desaktivierung durch Feuchte

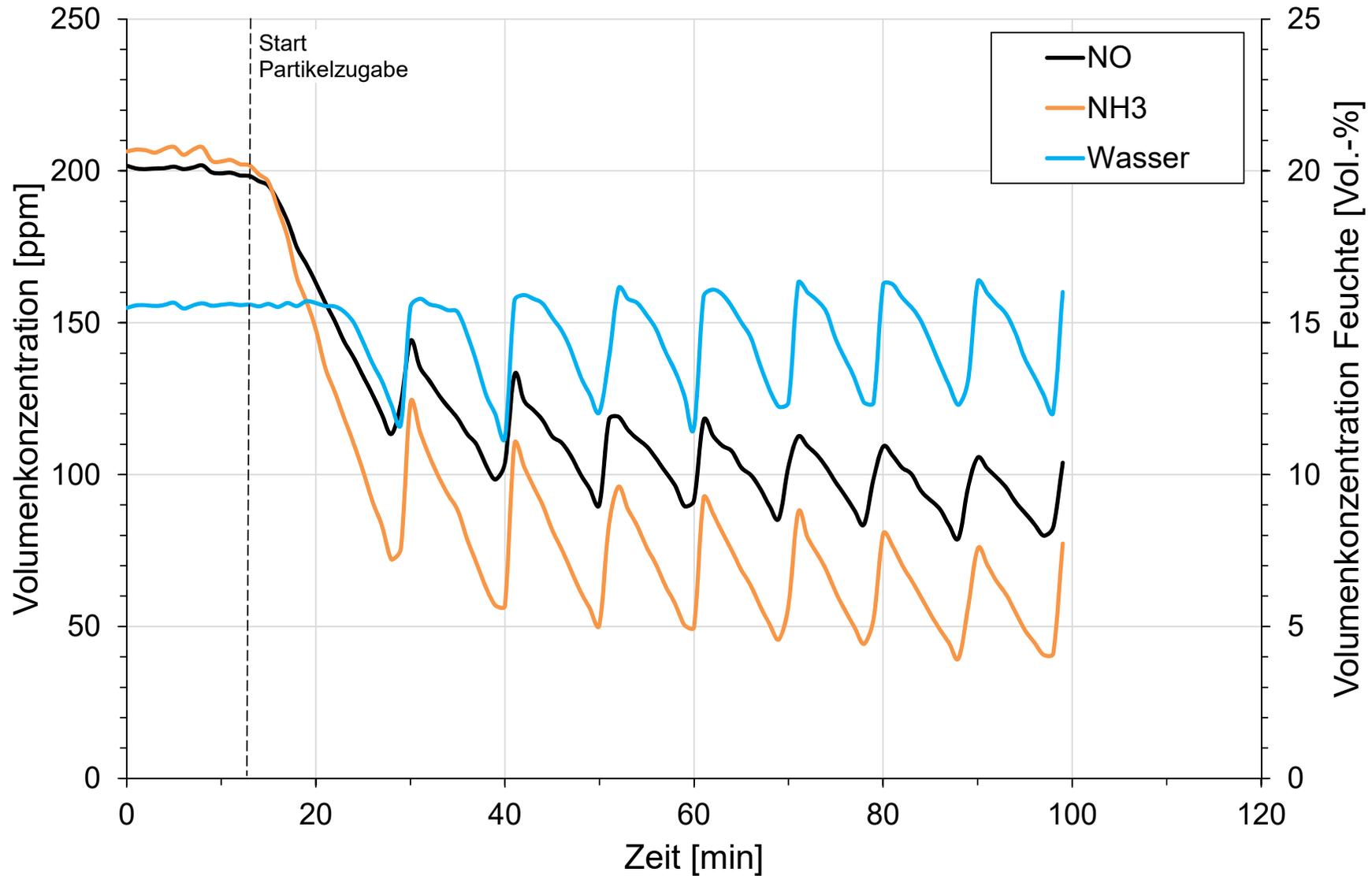
MnO_x: erste Messungen mit feuchtem Gas

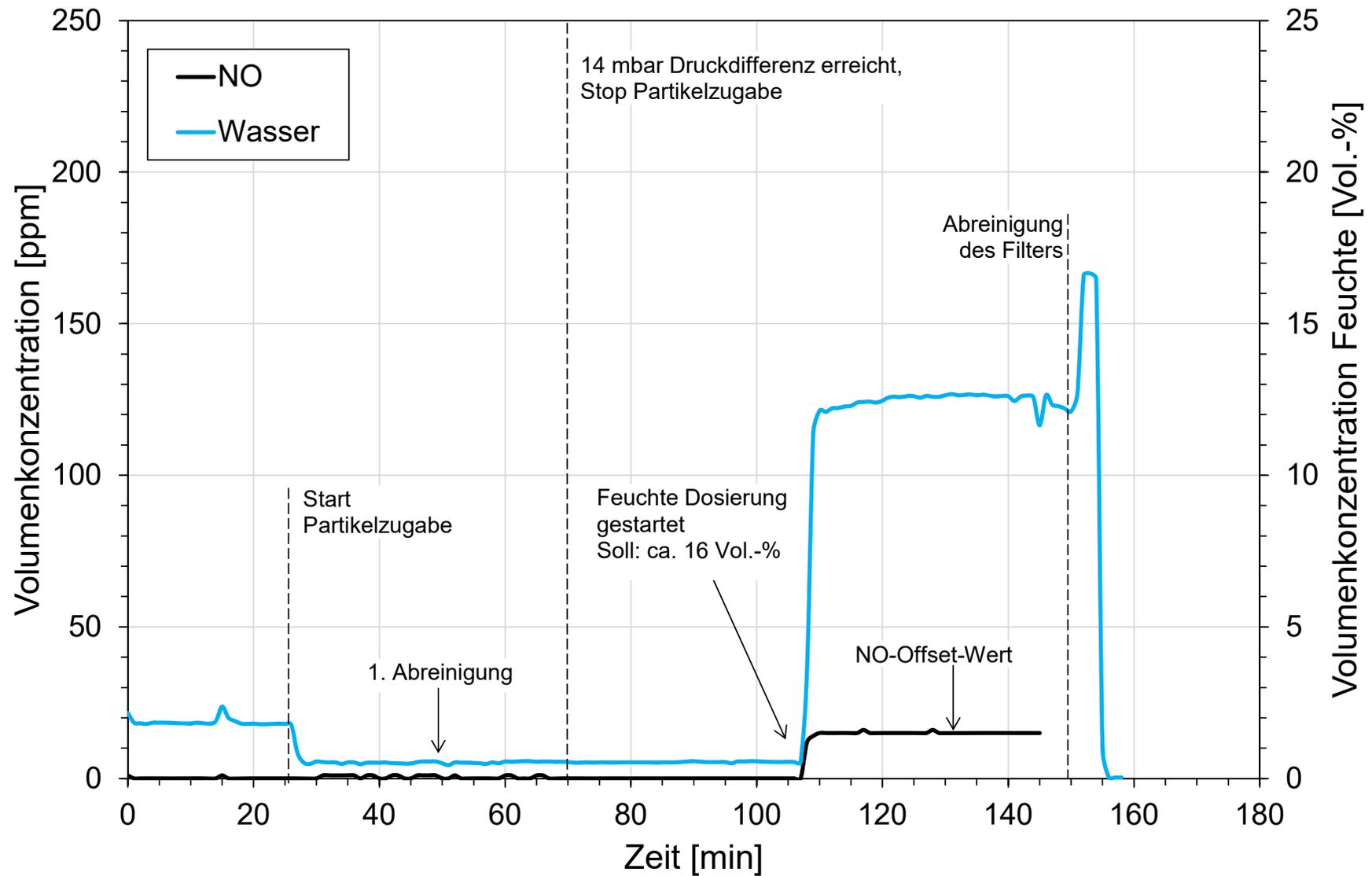


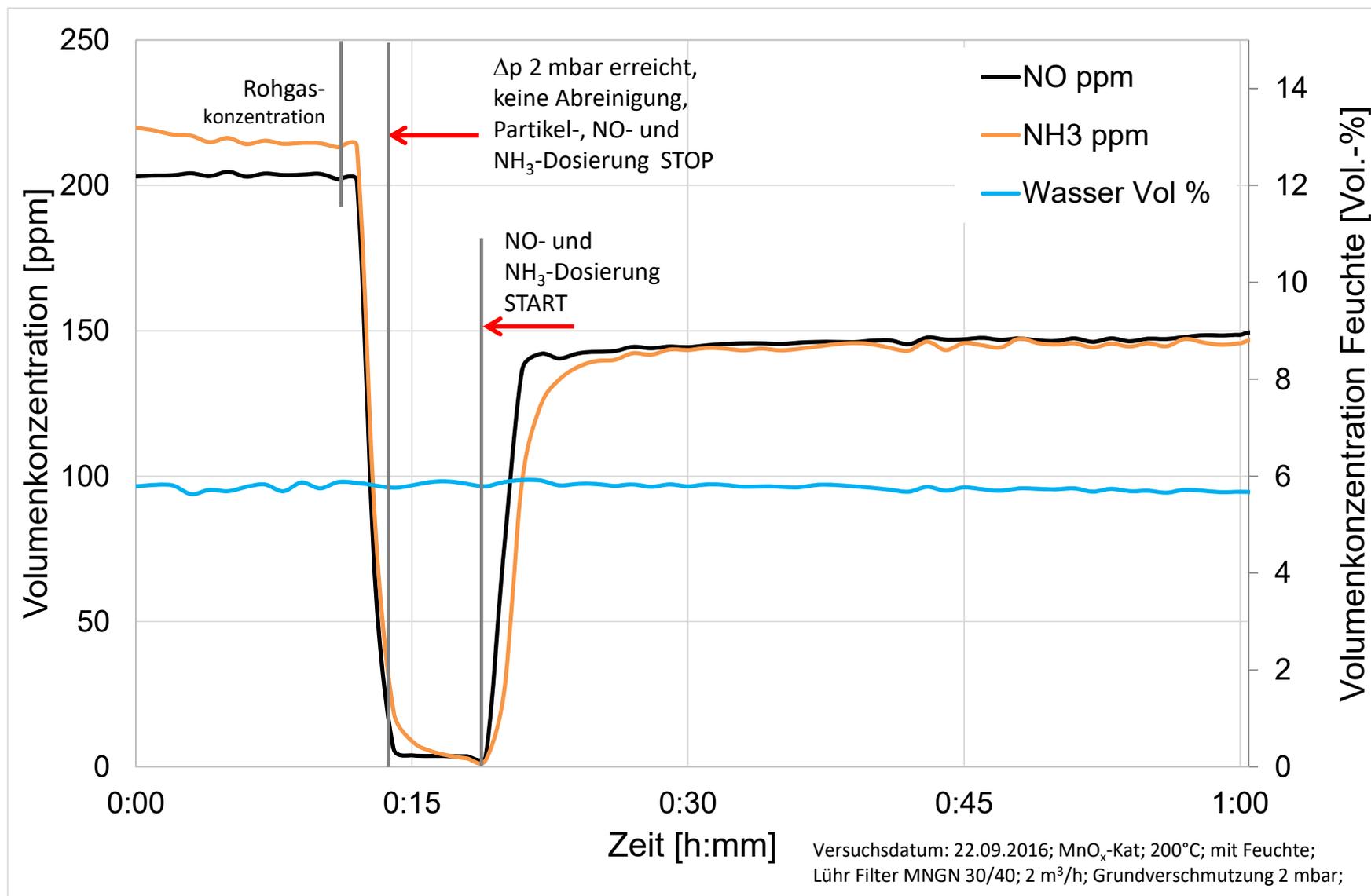
- Aufnahme der Kalibrierkurven für NO
- Aufnahme der Kalibrierkurven für H₂O
- Anpassung des Korrekturfaktors für Feuchte im Gas
- Umfangreiche Tests mit c(NO) und φ

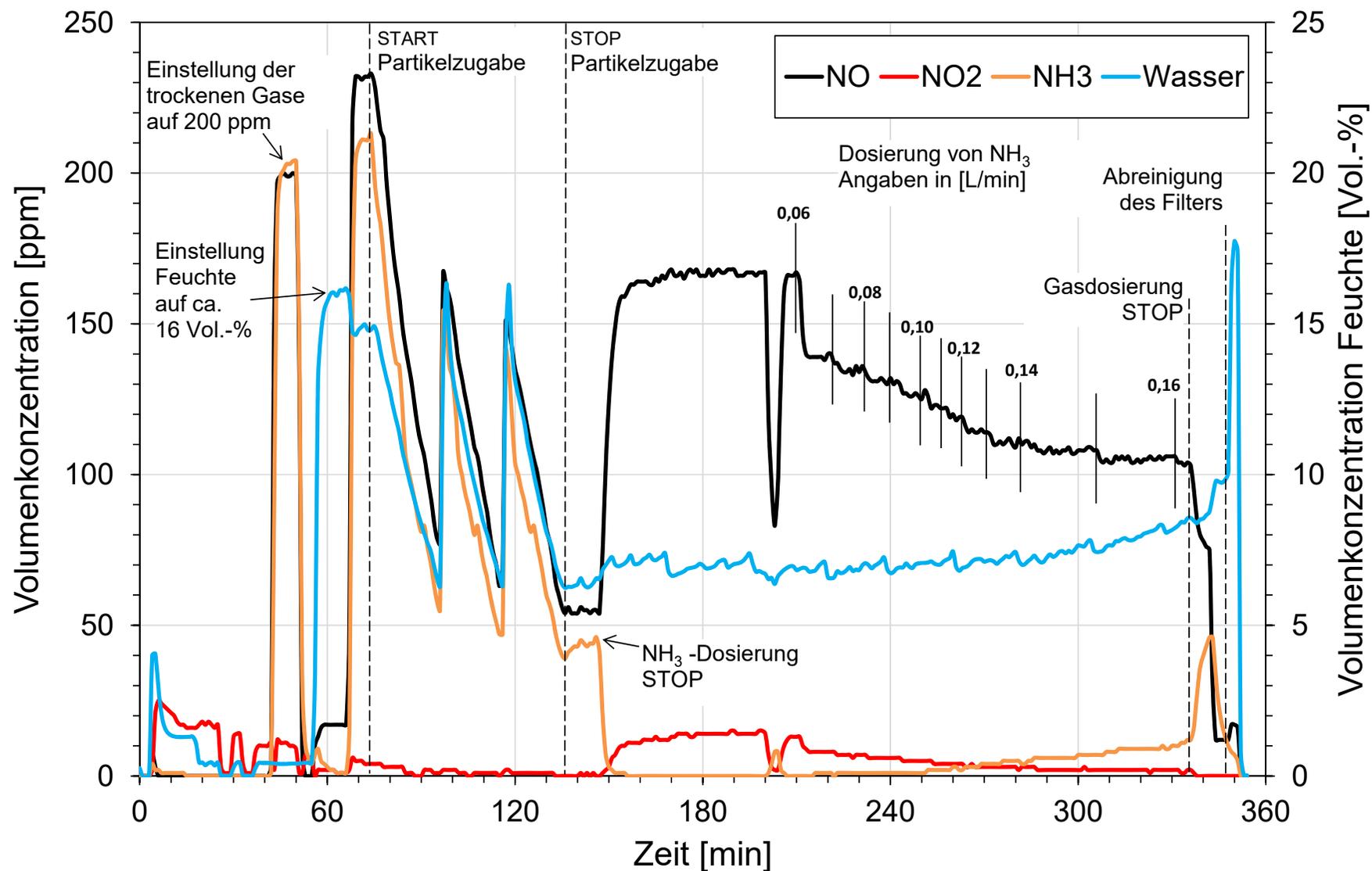


MnO_x: Messungen mit feuchtem Gas

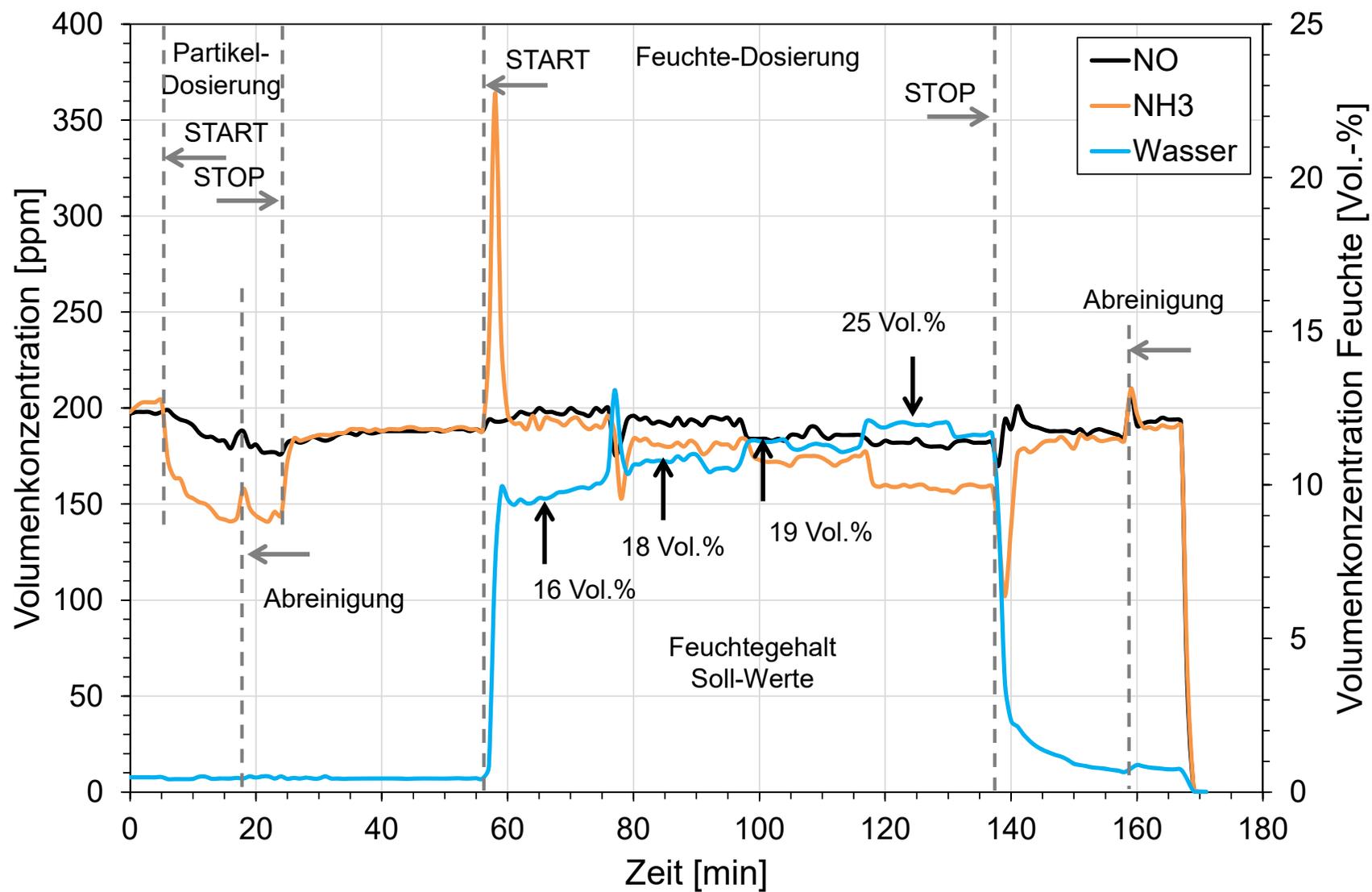




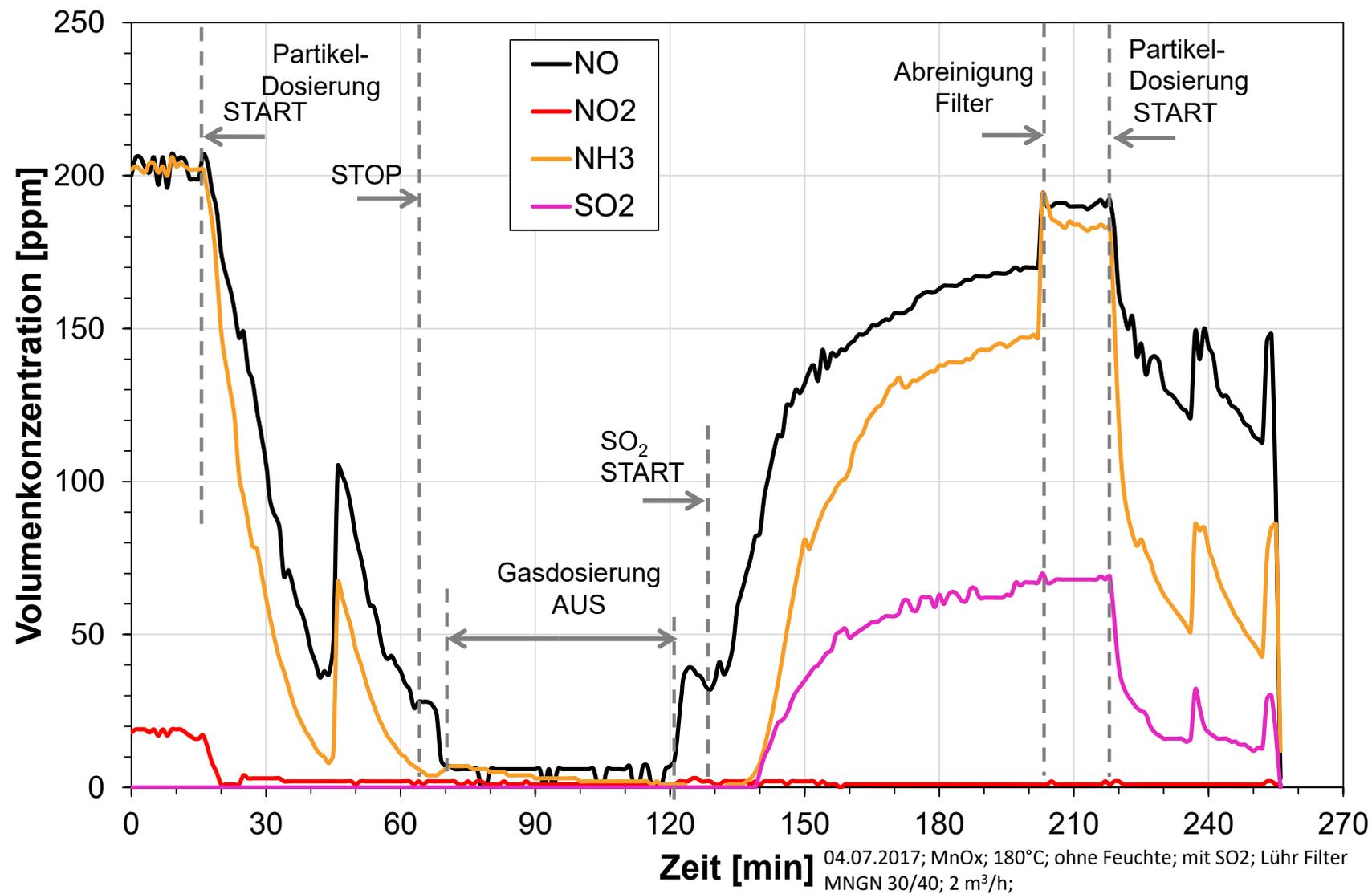




Hydrophobiertes Katalysatormaterial

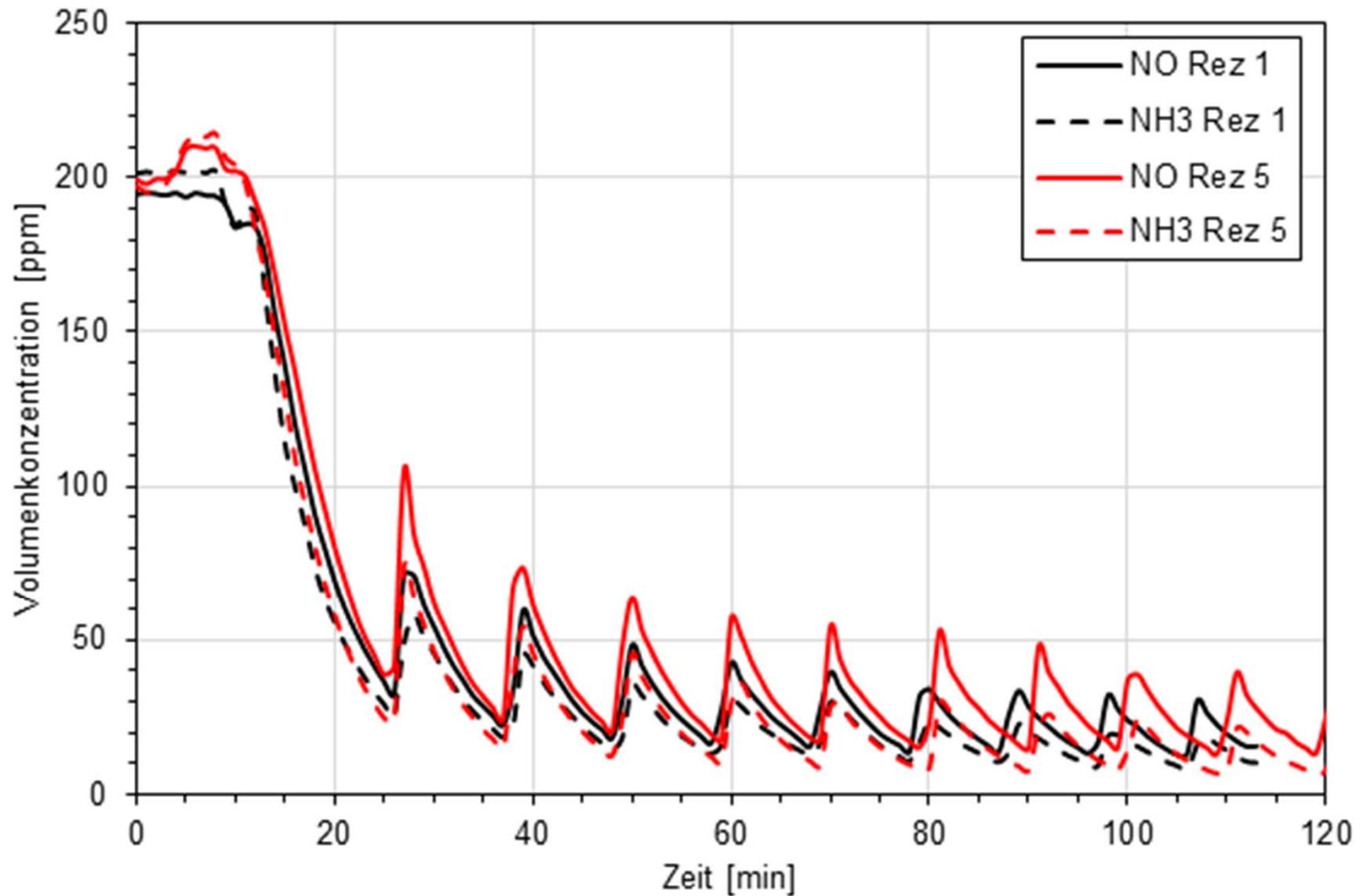


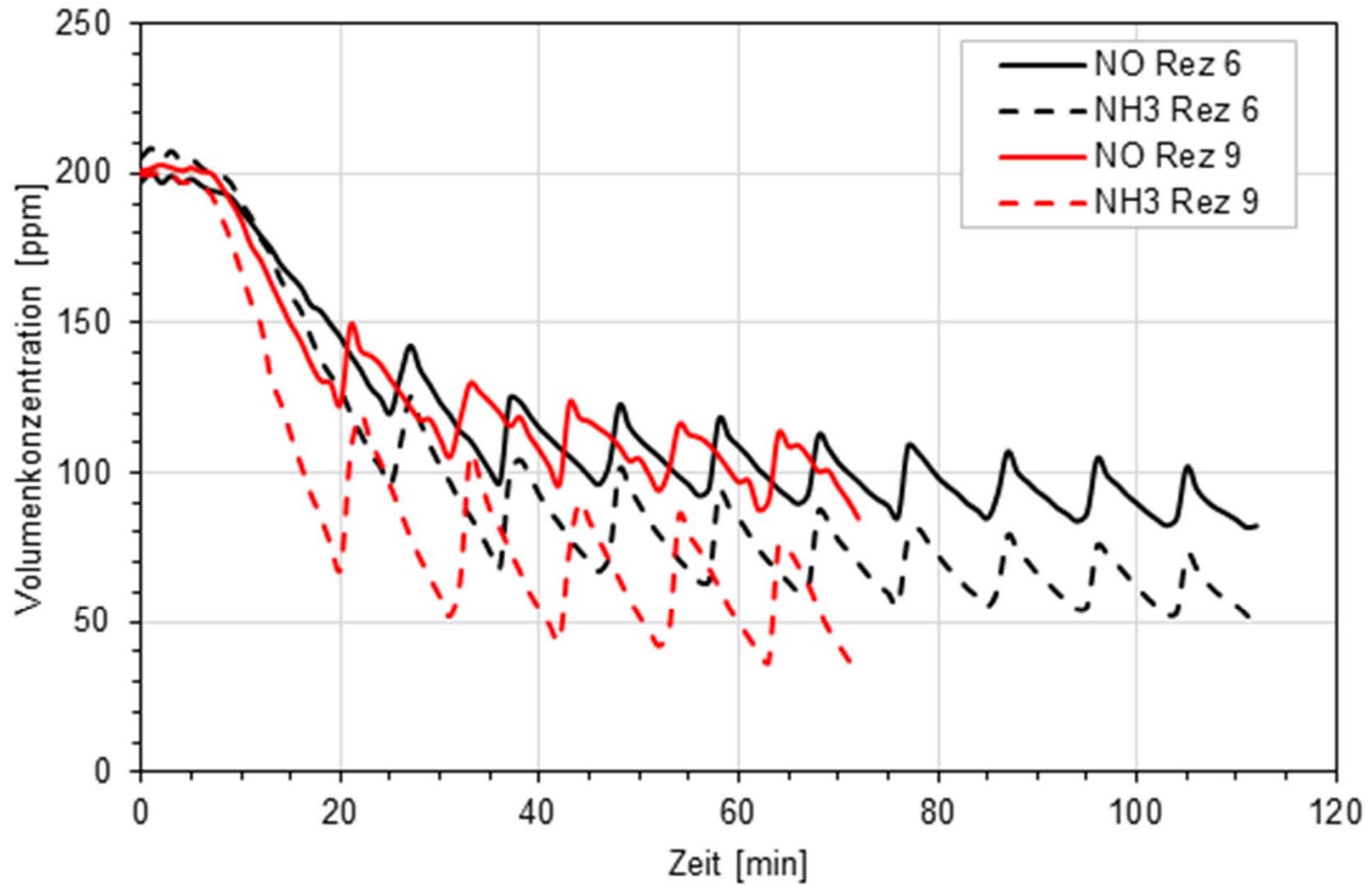
Desaktivierung durch SO₂

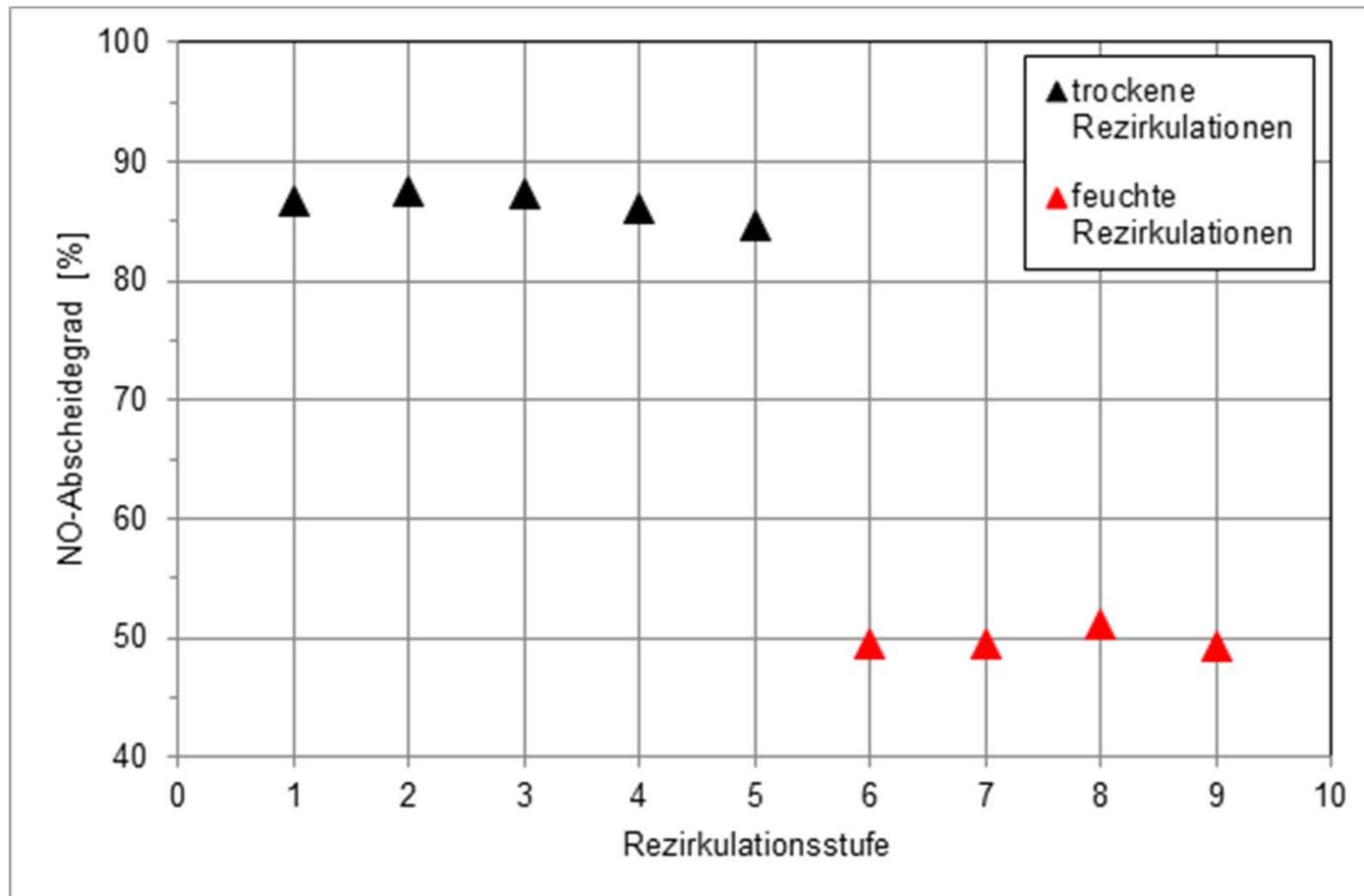


Rezirkulation

Rezirkulationen 1-5 mit trockenem Gas



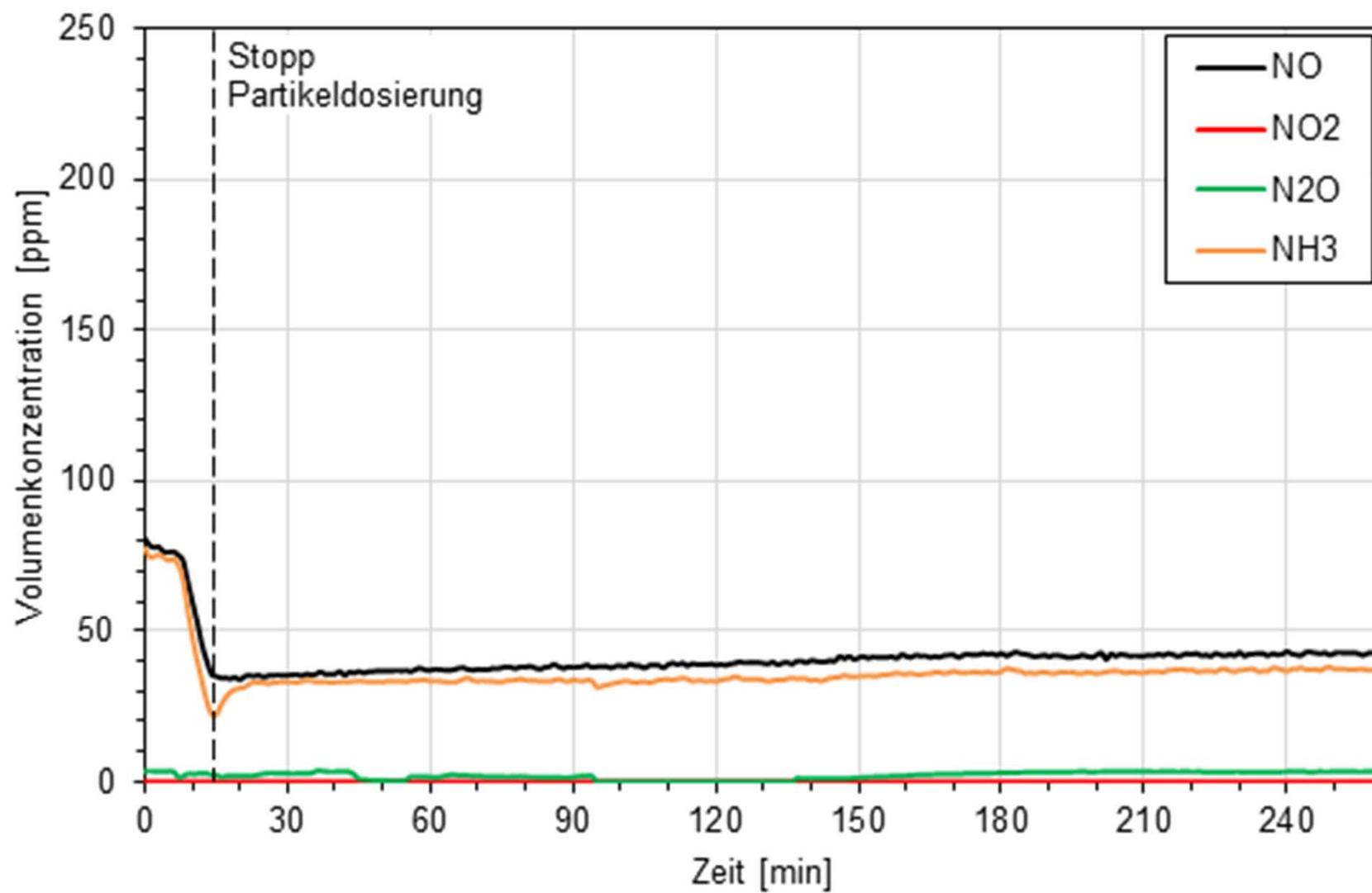


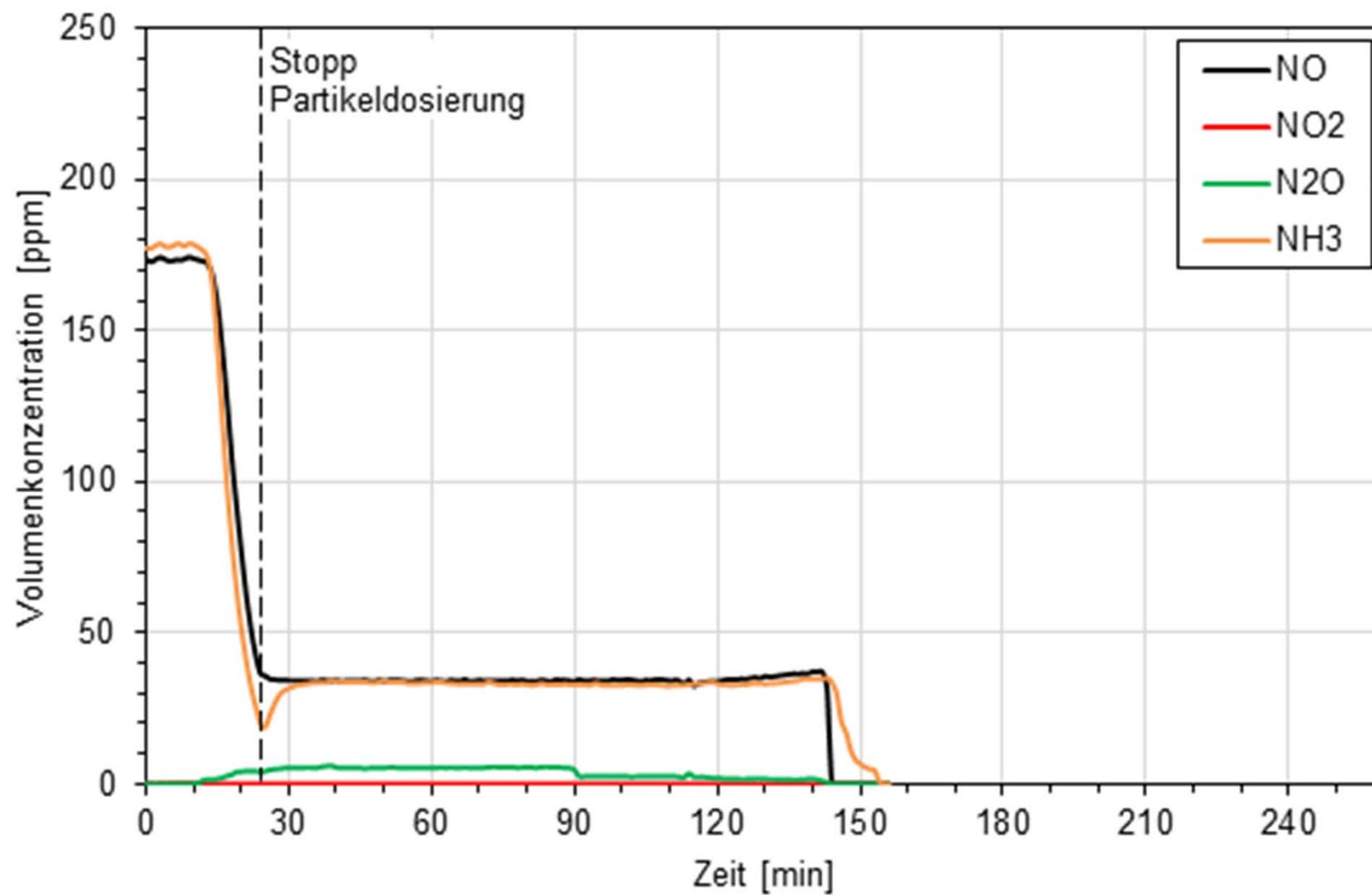


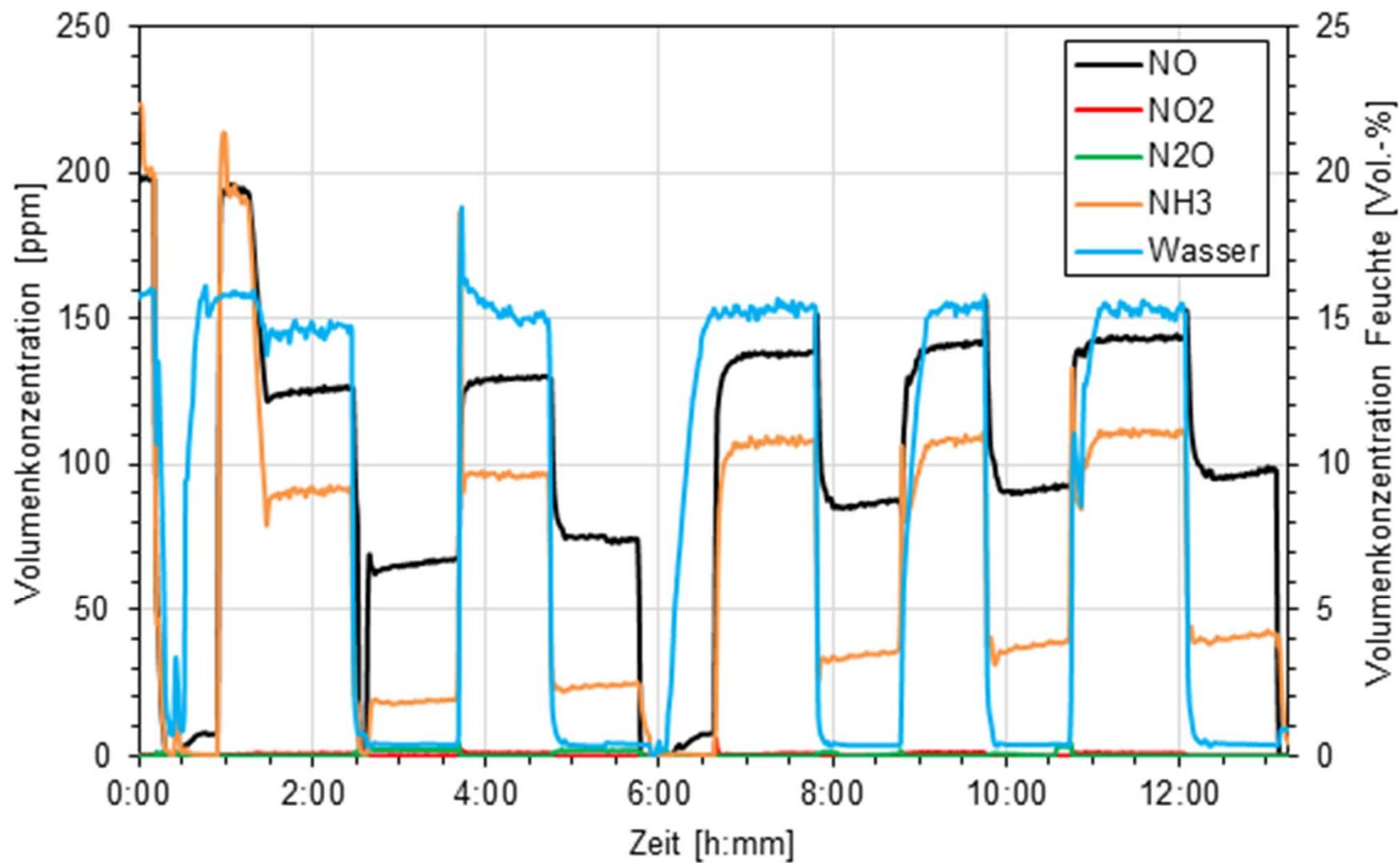
Regenerierung

Material nach Rezirkulation 9

- **Trocknung durch Gasstrom**
- **Trocknung im Muffelofen 4 h bei 200 °C**
- **Alternierende Trocknung und Befeuchtung**

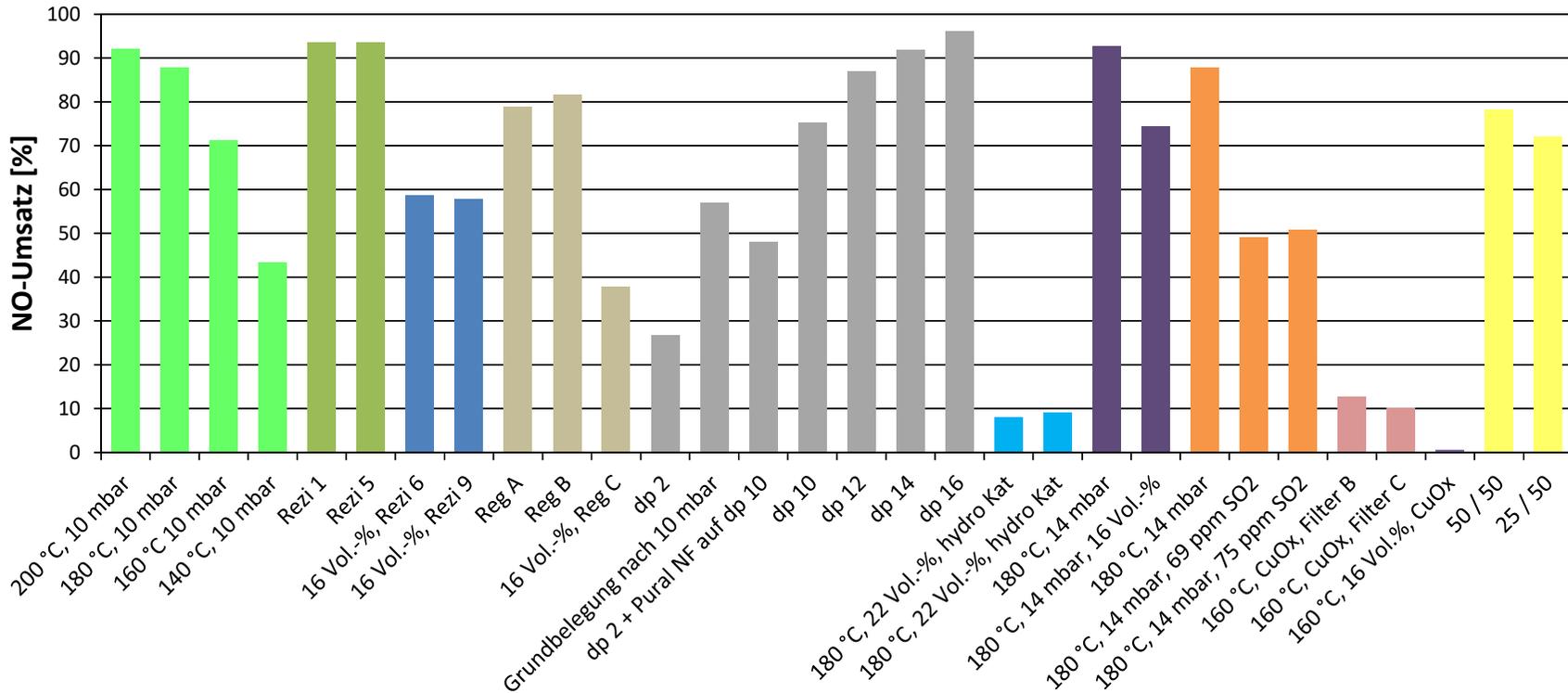






Zusammenfassung

Zusammenfassung NO Umsatz



Temperatur trocken
T = 200 °C
dp = 10 mbar
H₂O = 0 Vol.-%

Rezirkulation trocken
T = 200 °C
dp = 10 mbar
H₂O = 0 Vol.-%

Rezirkulation feucht
T = 200 °C
dp = 10 mbar
H₂O = 16 Vol.-%

Regeneration
T = 200 °C
dp = 10 mbar
H₂O = 0 (16 Vol.-%)

Druckdifferenzen
T = 200 °C
dp = 10 - 16 mbar
H₂O = 0

Hydrophobierter Kat.
T = 180 °C
dp = 10 mbar
H₂O = 16 - 22 Vol.-%

Feuchte
T = 180 °C
dp = 14 mbar
H₂O = 0 (16 Vol.-%)

SO₂
T = 180 °C
dp = 14 mbar
H₂O = 0 Vol.-%

CuOx
T = 180 °C
dp = 14 mbar
H₂O = 0 (16 Vol.-%)

Mischstaub
T = 200 °C
dp = 10 mbar
H₂O = 0

MnO_x auf einem TiO_2 - SiO_2 -Träger ist für eine weiterführende Entwicklung geeignet.

Die Flugphase hat keinen messbaren Anteil am NO-Umsatz, die Reduzierung der NO-Konzentration setzt mit Aufbau einer Filterschicht ein.

Wesentlicher Anteil an der Entstickung hat die Penetration des Katalysatormaterials in die Tiefe des Filtertuchs.

Die Anwesenheit von Feuchte im Gas mindert den NO-Umsatz, eine konservative Interpretation der Messergebnisse ergibt eine Minderung um ca. 35 %.

Durch SO_2 im Gas verringert sich der NO-Umsatz signifikant.

Rezirkulationsversuche belegen eine geringe Alterung des Materials über die Versuchszeit.

Dieses gilt gleichermaßen im trockenen wie im feuchten Gas, jedoch auf unterschiedlichen Umsatzniveaus.

Die Regeneration des Materials ist mit geringem Aufwand möglich. Der Umsatzverlust im Vergleich regeneriertes zu frischem Material liegt bei 3 %.

Ausblick

Absicherung der Ergebnisse durch Langzeitversuche.

Ertüchtigung der simultanen Gasmessung von Wasserdampf und NO.

Weiterführende Versuche zum Einfluss der Gasfeuchte.

Aufklärung der Phänomene der SO₂-Messung.

Untersuchungen an optimiertem Material.

Fragen – Antworten - Diskussion



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Institut für Energie-
und Umwelttechnik e.V.



UNIVERSITÄT LEIPZIG

Herzlichen Dank