



AiF-Forschungsvereinigung
„Energie- und Umwelttechnik“

2017

Innovationsreport

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF Forschungsvorhabensnummer: 18515 BG

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

Laufzeit: 01.12.2014 – 31.08.2017

Beteiligte Forschungsstelle(n):

1. Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.
Bereich Luftreinhaltung & Aerosole
2. Universität Leipzig,
Institut für Technische Chemie

Institut für Energie- und
Umwelttechnik e. V.
Bliersheimer Straße 58 - 60
47229 Duisburg

Bereich Industrielle
Gemeinschaftsforschung
www.iuta.de/igf

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18515 BG

Thema

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

Berichtszeitraum

01.12.2014 - 31.08.2017

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungsstelle(n)

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)
Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig (ITCL)

Duisburg, 15.11.2017

Ort, Datum

Dr.-Ing. Margot Bittig


Name und Unterschrift des Projektleiters der Forschungsstelle IUTA

Leipzig, 13.11.2017

Ort, Datum

Dr. Sci. -Ing. Wladimir Suprun


Name und Unterschrift des Projektleiters der Forschungsstelle IUTA

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projektes | 3 |
| 2 | Arbeits- und Ergebnisbericht | 5 |
| 2.1 | AP ITCL 1: Herstellung von Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetall(oxid)en auf geeigneten Trägermaterialien..... | 5 |
| 2.2 | AP ITCL 2: Umfassende Charakterisierung der entwickelten Materialien..... | 6 |
| 2.3 | AP ITCL 3: Untersuchungen zur Adsorption von NO _x bzw. Wasser an ausgewählten bzw. geeigneten Katalysatorsystemen | 9 |
| 2.4 | AP ITCL 4: Katalysortestung unter technisch relevanten Reaktionsbedingungen und Auswahl geeigneter Katalysatorsysteme..... | 12 |
| 2.5 | AP ITCL 5: Langzeitstabilität, Einfluss von Wasserdampf und Katalysatorgiften: Leaching und Regenerierbarkeit | 17 |
| 2.6 | AP IUTA 1: Konzept und Aufbau einer Versuchsanlage..... | 21 |
| 2.7 | AP IUTA 2: Untersuchungen der Leistungsfähigkeit der entwickelten Materialien im Flugstrom | 24 |
| 2.7.1 | NO _x -Umsetzung am CuO _x -Katalysator | 27 |
| 2.7.2 | NO _x -Umsetzung am MnO _x -Katalysator | 29 |
| 2.7.2.1 | Parameter Temperatur..... | 29 |
| 2.7.2.2 | Parameter MnO _x -Anteil im Staub..... | 31 |
| 2.7.2.3 | Parameter Filterkuchen..... | 33 |
| 2.7.2.4 | Untersuchungen zum Ammoniak-Schlupf..... | 37 |
| 2.7.2.5 | Desaktivierung durch Feuchte | 39 |
| 2.7.2.6 | Untersuchungen mit hydrophobiertem Katalysatormaterial | 46 |
| 2.7.2.7 | Desaktivierung durch SO ₂ | 48 |
| 2.8 | AP IUTA 3: Untersuchungen des Einflusses von Rezirkulat auf die Leistungsfähigkeit der entwickelten Materialien im Flugstrom zur Optimierung der zu dosierenden Menge..... | 50 |
| 2.9 | AP IUTA 4: Untersuchungen des Abreinigungsverhaltens der Materialien..... | 55 |
| 2.10 | AP IUTA 5: Untersuchungen zur zyklischen Regenerierung des Materials | 57 |
| 2.11 | Zusammenfassung | 64 |
| 3 | Verwendung der Zuwendung | 67 |
| 4 | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit | 67 |
| 5 | Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen | 68 |
| 6 | Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und Publikationsverzeichnis..... | 68 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 72 |

1 Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projektes

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Entfernung von NO_x aus industriellen Abgasen bei niedrigen Temperaturen ($< 200\text{ °C}$) mittels selektiver katalytischer Reduktion (SCR) mit Ammoniak. Derzeit angewandte Verfahren beruhen auf einem $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysator (oder $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$) in einem Festbettreaktor. Dieser Katalysator zeigt jedoch einen ausreichend hohen NO_x -Umsatz erst ab Temperaturen über 250 °C [1]. Liegt die Abgastemperatur unter diesem Wert, wie es bei kleineren Verbrennungsanlagen der Fall ist, ist ein zusätzliches Aufheizen des Abgasstroms erforderlich, um derzeit verfügbare SCR-Techniken anwenden zu können.

Um die SCR-Technologie auch im Niedertemperaturbereich (NT) anwenden zu können, ist die Entwicklung neuer Katalysatoren erforderlich. Prinzipiell zeigen verschiedene Trägerkatalysatoren mit Übergangsmetalloxiden (ÜMO, z.B. Mn, Cu, Ce) [2–4] als aktiver Komponente auch unterhalb von 200 °C einen hohen NO-Umsatz (bis zu 90 %). Jedoch erfahren diese Katalysatoren insbesondere durch H_2O und SO_2 , wie sie in realen Abgasen enthalten sind, eine erhebliche Desaktivierung im NT-Bereich [5,6]. Neben einer gezielten Auswahl der Präparationsbedingungen (z.B. Methode, Art des Trägers, Art und Menge an ÜMO) kann auch eine nachträgliche Modifizierung (Hydrophobierung) des Katalysatormaterials zu einer gesteigerten Vergiftungsresistenz führen, was zu einem erhöhtem NO_x -Umsatz unter realen Bedingungen führt. Auch neigen die Katalysatoren teilweise zur Freisetzung von N_2O während der SCR-Reaktion, was sich durch einen 100 mal größeren Treibhauseffekt als NO auszeichnet (300 mal größer als CO_2) und dessen Bildung vermieden werden sollte [7].

Des Weiteren war auch der verfahrenstechnische Einsatz des entwickelten Katalysatormaterials Gegenstand des Projektes.

Das Projekt gliederte sich damit in zwei Themenschwerpunkte. Zum einen wurden geeignete Katalysatormaterialien entwickelt und ihr Verhalten unter verschiedenen SCR-relevanten Bedingungen untersucht. Diese Arbeiten wurden am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig (ITCL) durchgeführt. Folgende Fragestellungen wurden hier bearbeitet:

- Welches Trägermaterial gewährleistet einen hohen NO_x -Umsatz, hohe N_2 -Selektivität und hohe Resistenz gegen H_2O und SO_2 ?

- Welche Art und Zusammensetzung (mono- oder bimetallisch) der aktiven Komponente gewährleistet einen hohen NO_x -Umsatz, hohe N_2 -Selektivität und hohe Resistenz gegen H_2O und SO_2 ?
- Welche Präparationsmethoden liefern Katalysatoren mit hohem NO_x -Umsatz, hoher N_2 -Selektivität und hoher Resistenz gegen H_2O und SO_2 ?
- Wie kann eine Hydrophobierung der Katalysatoren mit Organosilylgruppen (Hydrophobierung) zu einer erhöhten H_2O -Resistenz führen und dabei dennoch die katalytische Aktivität erhalten bleiben?

Neben der Katalysatorentwicklung war die Entwicklung eines verfahrenstechnischen Konzeptes zur Anwendung des Materials in bestehende Abgasreinigungstechniken und die Erarbeitung verbindlicher Empfehlungen in Bezug auf optimale Betriebsbedingungen Ziel der Arbeiten. Diese Arbeiten wurden am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) durchgeführt. Folgende Fragestellungen wurden hier bearbeitet:

- Welche Eigenschaften weist das Kompositmaterial im Flugstrom auf? Lässt es sich gut im Gasstrom verteilen, neigt es zu Agglomeration, haftet es an den Wandungen, wie ist die Reaktivität im Flugstrom?
- Welche Eigenschaften bildet das Material im Filterkuchen aus? Wie ist die Reaktivität im Filterkuchen, neigt es zu Verbackungen?
- Wie ist das Abreinigungsverhalten und die Rezirkulierbarkeit?
- Ist eine Regeneration des Materials wirtschaftlich sinnvoll und in welcher Form kann diese umgesetzt werden?
- Ist der Einsatz einer Wärmekammer für das zu rezirkulierende Material gemäß dem Ansatz „storage-reaction“ eine wirtschaftlich sinnvolle Alternative?

2 **Arbeits- und Ergebnisbericht**

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Forschungsvorhabens entsprechend der im Antrag beschriebenen Arbeitspakete dargestellt.

2.1 **AP ITCL 1: Herstellung von Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetall(oxid)en auf geeigneten Trägermaterialien**

Zunächst wurden verschiedene Katalysatorproben mittels Excess-Solution-Imprägnierung hergestellt. Diese Methode ist für spätere Anwendungen auch im technischen Maßstab ohne großen Aufwand und kostengünstig im Vergleich zu anderen Methoden anwendbar. Als Träger kamen dabei verschiedene kommerziell erhältliche Materialien wie TiO₂ (P-25, Hombikat UV100 und Hombikat 8602), SiO₂-TiO₂ (TS-1), Al₂O₃ (von CRI-GmbH und Alfa-Aesar) und Aktivkohle (PBSAC der Fa. Blücher AG und holzbasierte) zum Einsatz. Diese Materialien wurden mit Mn-, Ce-, Fe-, Co-, Ni- bzw. Cu-Nitrat-, -Acetat- oder -Oxalaten imprägniert. Es wurden Katalysatoren mit einem Metallgehalt von 0 bis 25 Ma.-% hergestellt. Außerdem wurden Mn-Cu-, Mn-Fe-, Cu-Fe- und Mn-Ce-mischoxid-haltige Katalysatoren hergestellt. Diese Materialien wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 250 bis 500 °C kalziniert. Weiterhin wurde der Einsatz von Ultraschall während der Imprägnierung untersucht. In einer weiteren Testreihe wurden die Trägermaterialien mit Si-, Ti- oder Al-Oxid modifiziert, um mischoxidische Träger zu erhalten, die dann anschließend entsprechend der oben genannten Prozedur weiterbehandelt wurden. Außerdem wurden Katalysatoren mit MgO oder ZnO bzw. mit Zugabe von Zitronensäure zur Imprägnierlösung hergestellt.

Um die Adsorption von Wasser auf der Katalysatoroberfläche zu unterdrücken, und somit eine höhere Resistenz gegen die Desaktivierung durch Wasser zu erreichen (Hydrophobierung), wurden ausgewählte Katalysatoren mit Organosilylgruppen modifiziert. Zunächst wurde hier eine Modifizierung des Trägermaterials angestrebt. Jedoch konnte anschließend nicht mehr ausreichend katalytisch aktives Übergangsmetalloxid (ÜMO) auf dem Träger abgeschieden werden. Somit wurde die Modifizierung mit Organosilylgruppen postpräparativ durchgeführt. Es wurden MnO_x/SiO₂-TiO₂ (Mn/SiT_i) sowie CuO_x/SiO₂-Al₂O₃ (Cu/SiAl) unter Rückfluss mit Hexamethyldisilazan (HMDS), Trimethylchlorsilan (TMCS) bzw. Phenyltrichlorsilan (PTCS) in verschiedenen Konzentrationen in Toluol behandelt. Auf diese Weise konnten Trimethylsilyl- (Me₃Si-) bzw. Phenylsilylgruppen (PhSi-) in verschiedenen Mengen auf der Katalysatoroberfläche immobilisiert werden.

2.2 AP ITCL 2: Umfassende Charakterisierung der entwickelten Materialien

| Geplante Arbeiten | Ergebnisse |
|--|--|
| Bestimmung der Zusammensetzung der hergestellten Katalysatoren mittels ICP-OES oder RFA (Inductiv Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, Röntgen Fluoreszenz Analyse) | Hergestellte Katalysatoren entsprechen den zu erzielenden Zusammensetzungen; nach 12 h SCR-Einsatz hat sich die Zusammensetzung nur unwesentlich verändert |
| N ₂ -Sorptionmessungen | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |
| Röntgendiffraktometrie (XRD) | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |
| Rasterelektronenmikroskopie (SEM) | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |
| NH ₃ -TPD (Temperatur programmierte Desorption) | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |
| Differential Thermal Analysis (DTA) / Thermogravimetric Analysis (TGA) | Siehe AP ITCL 3 |
| Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) | Partikel auf MnO _x /Al ₂ O ₃ -Katalysator sind Bixbyit (Mn ₂ O ₃) |
| UV/Vis-Spektroskopie | Wenig aufschlussreich |
| X-ray Photon Spektroskopie (XPS) | Nicht verfügbar |
| H ₂ -TPR (Temperatur programmierte Reduktion) | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |
| O ₂ -TPO (Temperatur programmierte Oxidation) | Nicht verfügbar |

Bei den meisten hergestellten Katalysatoren konnte eine Abnahme der spezifischen Oberfläche des porösen Trägermaterials nach der Beladung mit ÜMO beobachtet werden. Dies deutet auf eine Blockierung der Mikroporen und das Vorhandensein von ÜMO auch innerhalb der Mesoporen hin. Speziell für TiO₂-basierte Katalysatoren wurde eine zunehmende Abnahme der spezifischen Oberfläche mit der Kalzinierungstemperatur festgestellt. Dies lässt sich durch Sinterung erklären und durch Hinzufügen von SiO₂ (homogenes Mischoxid oder SiO₂ nur auf der Oberfläche) vermindern.

Für MnO_x/TiO₂-Katalysatoren konnten keine kristallinen Phasen von Mn-Oxiden mittels Pulver-XRD nachgewiesen werden. Auch SEM-Aufnahmen von beladenem und unbeladenem TiO₂ zeigen keinen erkennbaren Unterschied. Somit kann man eine hochdisperse, amorphe Verteilung von MnO_x auf der TiO₂-Oberfläche oder mischoxidische Phasen bedingt durch die Sinterung annehmen. Im Falle von MnO_x/Al₂O₃ konnte durch XRD eine

Bixbyit-Phase (Mn_2O_3) nachgewiesen werden. Auch SEM-Aufnahmen zeigen hier kristalline Partikel auf der Al_2O_3 -Oberfläche. Dies deutet auf stärkere Wechselwirkungen von Mn-Oxid mit TiO_2 als mit Al_2O_3 hin. In Fe-haltigen, TiO_2 -basierten Katalysatoren konnte eine Hämatit-Phase (Fe_2O_3) nachgewiesen werden.

Mittels NH_3 -TPD wurde die Säurezentrendichte (NH_3 -Adsorptionskapazität) und das Oxidationsvermögen gegenüber NH_3 für Katalysatoren mit verschiedenen ÜMOs abgeschieden auf P-25 (TiO_2) sowie unbeladenem P-25 ermittelt, siehe Abbildung 1a. Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Säurezentrendichte von der Art des ÜMO. Außerdem zeigt sich, dass im Gegensatz zum reinen TiO_2 die übrigen ÜMO unterschiedlich stark zur Oxidation von NH_3 neigen. Der Mn-haltige Katalysator zeichnet sich hier durch die niedrigste Säurezentrendichte und dem höchsten Oxidationsvermögen für NH_3 aus. Eine zu ausgeprägte NH_3 -Oxidation kann zur Bildung von N_2O während der SCR-Reaktion führen.

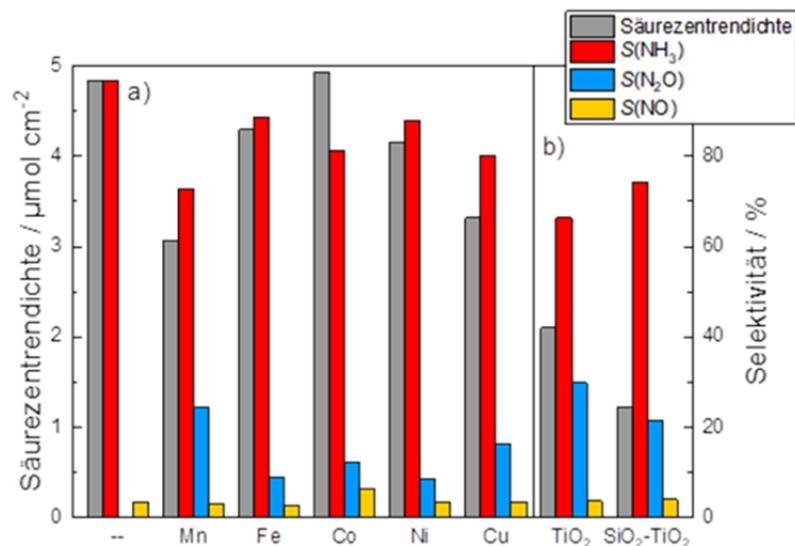


Abbildung 1: Säurezentrendichte und Selektivität der desorbierten Gase aus NH_3 -TPD-Experimenten, Sättigung bei $90\text{ }^\circ\text{C}$, 9 K min^{-1} , bis $560\text{ }^\circ\text{C}$; a) unterschiedliche ÜMO auf P-25 (TiO_2), $n(\text{M})/n(\text{Ti}) = 0,4$; b) MnO_x auf SiO_2 -modifiziertem und unmodifiziertem Hombikat 8602 (TiO_2), $n(\text{Mn})/n(\text{Ti}) = 0,3$.

Durch eine oberflächliche Modifikation des TiO_2 -Trägermaterials mit SiO_2 konnte das Oxidationsvermögen von MnO_x vermindert werden, was sich durch einen größeren Anteil an desorbiertem NH_3 gegenüber seinen Oxidationsprodukten (N_2O , NO) zeigt. Dies wird aus Abbildung 1b ersichtlich. Auch der Einsatz von anderen mischoxidischen Trägermaterialien bewirkt ein reduziertes Oxidationsvermögen von MnO_x im Vergleich zu monooxidischen Trägern. Mit einer steigenden Mn-Beladung von $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wurde eine geringere Selektivität für NH_3 und höhere Selektivität für N_2O der desorbierten Gase festgestellt. Dies zeigt ein höheres Oxidationsvermögen der Katalysatoren für NH_3 mit

steigender Mn-Beladung. Offenbar vermindern Wechselwirkungen zwischen MnO_x und TiO_2 das NH_3 -Oxidationsvermögen.

Die Reduzierbarkeit der Katalysatoren wurde mittels H_2 -TPR untersucht. In Abbildung 2 sind die H_2 -Verbrauchsprofile von MnO_x abgeschieden auf reinem TiO_2 , reinem SiO_2 und einem mischoxidischem Träger dargestellt.

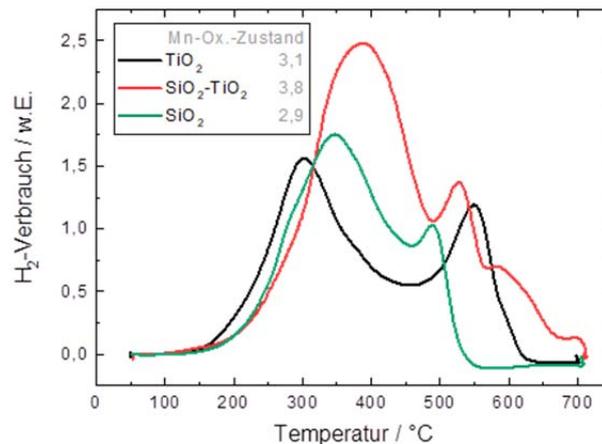


Abbildung 2: H_2 -Verbrauchsprofil in Abhängigkeit von der Temperatur und aus gesamten H_2 -Verbrauch errechneter mittlerer Oxidationszustand von Mn^{2+} in MnO_x aus H_2 -TPR-Experimenten von MnO_x auf verschiedenen Trägern

Es zeigt sich eine Verschiebung der Reduktionsmaxima zu höheren Temperaturen für den Katalysator mit mischoxidischem Träger, was vor allem am ersten Reduktionsmaximum ($\text{Mn}^{\text{IV}+} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}+}$) leicht zu erkennen ist. Dies deutet auf eine Stabilisierung von MnO_x in höheren Oxidationszuständen hin, was eine Ursache für das verminderte Oxidationsvermögen von $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ darstellt. Weiterhin wurde aus dem H_2 -Verbrauch während der H_2 -TPR der mittlere Oxidationszustand von Mn^{2+} errechnet. Es zeigt sich ein höherer Anteil an $\text{Mn}^{\text{IV}+}$ für den mischoxidischen Träger als für beide reinen Trägermaterialien und somit ein synergistischer Effekt von TiO_2 und SiO_2 . Der höhere mittlere Oxidationszustand von Mn^{2+} in $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ deutet auf eine erleichterte Oxidation des Mn-Precursors [$\text{Mn}(\text{II})$ -acetat] während der Kalzinierung des Katalysators hin. Dies ist vorteilhaft für die SCR-Reaktion, da die Rückoxidation des aktiven Metallzentrums als geschwindigkeitsbestimmender Schritt im SCR-Mechanismus angesehen wird [8].

Der Erfolg der Modifizierung mit Organosilylgruppen wurde mittels Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation Spectroscopy (DRIFTS) untersucht. Für Mn/SiTl konnten nach Behandlung mit HDMS Adsorptionsbanden gefunden werden, die auf die Präsenz

von Me₃Si hinweisen. Jedoch konnten nach der Behandlung mit PTCS nur sehr schwache PhSi-Absorptionsbanden detektiert werden, was auf eine weniger effiziente Modifizierung mit PhSi-Gruppen hinweist. Für den Cu/SiAl-Katalysator waren beide Modifizierungen erfolgreich. N₂-Sorptionsuntersuchungen zeigen eine verminderte spezifische Oberfläche und ein vermindertes Porenvolumen vor allem für PhSi-modifizierte Katalysatoren, dies deutet auf teilweise blockierte Poren durch die Organosilylgruppen hin. Die Oxidationsstabilität der Organosilylgruppen wurde mittels DRIFTS bei verschiedenen Temperaturen und in An- und Abwesenheit von O₂ untersucht. Die Zersetzung beginnt bei etwa 180 °C und erreicht ein Maximum bei 300 bis 350 °C. Sie findet auch in Abwesenheit von O₂ statt, wird aber durch Anwesenheit von O₂ oder MnO_x begünstigt. Dabei sind PhSi-Gruppen stabiler als Me₃Si. NH₃-TPD Untersuchungen zeigen eine Abnahme der Säurezentrendichte der Katalysatoren durch Me₃Si-Modifizierung, dies deutet auf eine Blockade der Säurezentren durch die Me₃Si-Gruppen hin. Im Gegensatz dazu kann an PhSi-modifizierten Katalysatoren mehr NH₃ adsorbieren als an unmodifizierten Katalysatoren.

2.3 AP ITCL 3: Untersuchungen zur Adsorption von NO_x bzw. Wasser an ausgewählten bzw. geeigneten Katalysatorsystemen

| Geplante Arbeiten | Ergebnisse |
|--|--|
| NO _x -TPD | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |
| NO _x -TPD an vorher mit H ₂ O bzw. SO ₂ beladenen Katalysatoren | Aus zeitlichen und apparativen Gründen nicht durchgeführt, Gegenstand des Nachfolgeprojektes zur Untersuchung der Desaktivierungsvorgänge. |
| Untersuchung der Adsorption von H ₂ O | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |

Das NO_x-TPD-Profil von reinem TiO₂-Trägermaterial zeigt vor allem stark gebundenes NO_x mit Desorptionstemperaturen um 350 °C. Durch Beladung mit aktiver Komponente kann auch schwach gebundenes NO_x mit Desorptionstemperaturen unterhalb von 300 °C nachgewiesen werden. Dieses schwach gebundene NO_x ist wahrscheinlich für die SCR-Reaktion besser zugänglich. Dabei hängt sowohl die Desorptionstemperatur als auch die Adsorptionskapazität für NO_x von der Art des ÜMOs ab. In Abbildung 3a ist zu sehen, dass durch die Beladung mit MnO_x und CuO_x eine höhere Adsorptionskapazität erreicht werden kann, wogegen sie durch FeO_x und NiO_x gesenkt wird. Adsorbiertes NO_x ist ein

Intermediat im Mechanismus der SCR-Reaktion nach einem Langmuir-Hinshelwood (LH) Ansatz [8].

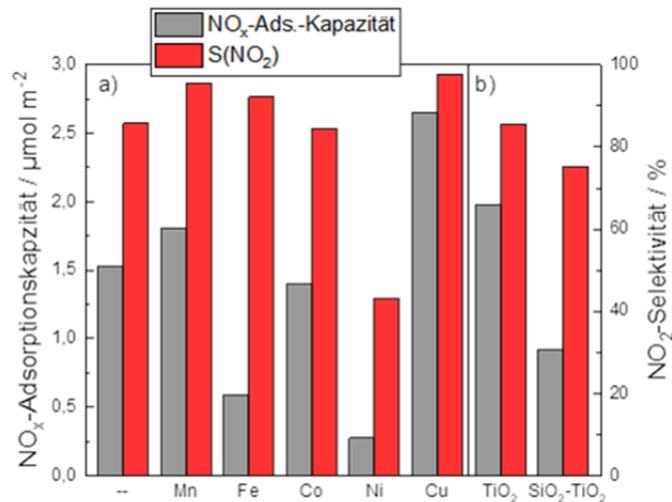


Abbildung 3: NO_x-Adsorptionskapazität und NO₂-Selektivität der desorbierten Gase aus NO_x-TPD-Experimenten, Sättigung bei 90 °C, 7 K min⁻¹, bis 560 °C;
 a) unterschiedliche ÜMO auf P-25 (TiO₂), n(M)/n(Ti) = 0,4;
 b) MnO_x auf SiO₂-modifiziertem und unmodifiziertem Hombikat 8602 (TiO₂), n(Mn)/n(Ti) = 0,3.

Des Weiteren zeigt sich aus den NO_x-TPD-Experimenten eine unterschiedlich starke Neigung der Katalysatoren zur Oxidation von NO zu NO₂ im O₂-Überschuss. Bereits das TiO₂-Trägermaterial zeigt mit über 80 % desorbiertem NO₂ eine hohe Aktivität zur NO-Oxidation. In Abbildung 3b sind die Ergebnisse der NO_x-TPD-Versuche an MnO_x-haltigen Katalysatoren mit TiO₂-Träger und SiO₂-modifiziertem TiO₂-Träger dargestellt. Hier zeigt sich, bedingt durch die Stabilisierung von MnO_x in höheren Oxidationsstufen, ein vermindertes Oxidationsvermögen für den Katalysator mit mischoxidschem Trägermaterial. In einer Nebenreaktion des LH-SCR-Mechanismus wird NO zu Nitrat oxidiert, welches durch Reaktion mit adsorbiertem Ammoniak N₂O freisetzt.

H₂O-Sorptionsuntersuchungen an MnO_x/TiO₂ und MnO_x/SiO₂-TiO₂ bei verschiedenen Drücken und anschließender Auswertung nach dem BET-Ansatz haben einen geringeren C-Wert für den mit SiO₂ modifizierten Katalysator ergeben. Der C-Wert beschreibt ein Maß der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbent.

Durch die Modifizierung der Mn/SiTi- und Cu/SiAl-Katalysatoren mit Organosilylgruppen wurde eine Abnahme der NO_x-Adsorptionskapazität um 10 bis 60 % detektiert. Dabei behindern PhSi-Gruppen die Adsorption von NO stärker als Me₃Si. Mit steigender Beladung mit Organosilylgruppen sinkt sowohl die Adsorptionskapazität als auch die NO₂-Selektivität der untersuchten Katalysatoren.

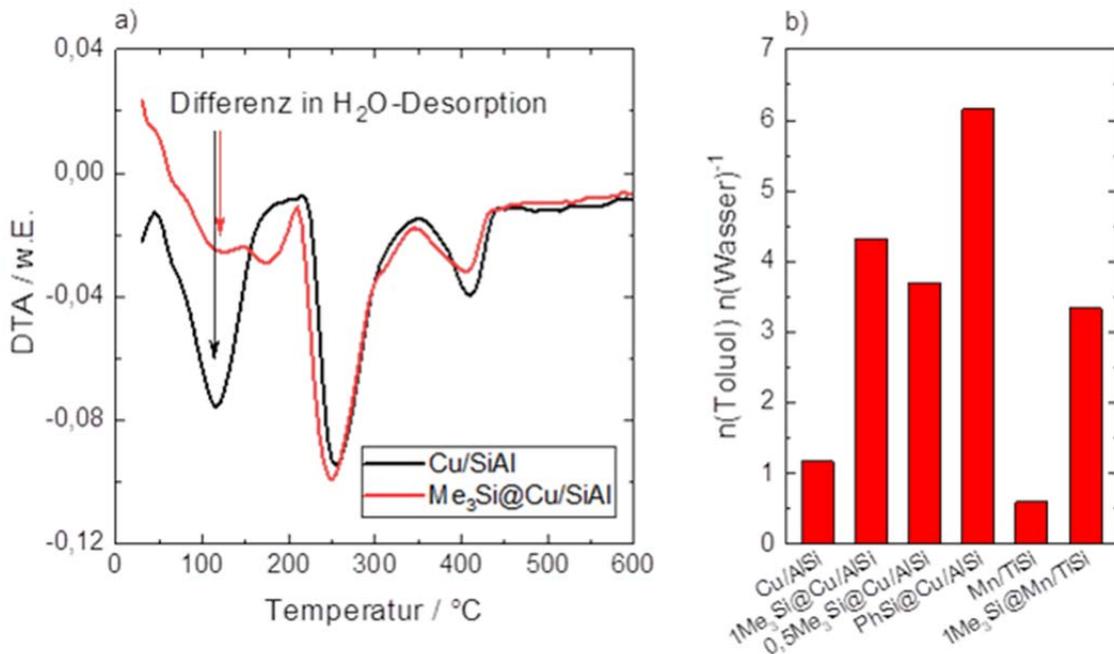


Abbildung 4: a) Differenz-Thermoanalyse von Cu/SiAl ohne und nach Sättigung mit H₂O bei Raumtemperatur;
 b) molares Verhältnis der nicht-konkurrierenden Adsorptionskapazität von Toluol zu Wasser bei Raumtemperatur.

Der Effekt der Organosilylgruppen auf die H₂O-Adsorption wurde mittels Differenz-Thermoanalyse untersucht. In Abbildung 4a ist der differentielle Massenverlust für den Cu/SiAl-Katalysator mit und ohne HDMS-Behandlung nach Sättigung mit H₂O gezeigt. Es zeigt sich unterhalb von 160 °C eine geringere H₂O-Desorption durch die Modifizierung mit Organosilylgruppen. Ebenfalls wurden verschiedene Katalysatoren bei Raumtemperatur mit Wasser bzw. Toluol gesättigt und deren Aufnahme gravimetrisch bestimmt. Das Verhältnis dieser Werte spiegelt die hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften wieder und ist in Abbildung 4b zusammengefasst. Es zeigt sich deutlich ein Anstieg der Toluol-Aufnahme gegenüber der von Wasser für die modifizierten Katalysatoren; somit wurde hier in der Tat eine Hydrophobierung erzielt. Es zeigt sich, dass die hydrophoben Eigenschaften von der Menge und Art der Organosilylgruppen abhängig sind. So zeigen PhSi-Gruppen einen größeren Hydrophobierungseffekt als Me₃Si-Gruppen. Zudem sind PhSi-Gruppen auch sterisch weniger anspruchsvoll als Me₃Si-Gruppen, wodurch die SCR-Reaktanden die Katalysatoroberfläche besser erreichen können sollten.

2.4 AP ITCL 4: Katalysortestung unter technisch relevanten Reaktionsbedingungen und Auswahl geeigneter Katalysatorsysteme

Zunächst wurden verschiedene ÜMO als aktive Komponente abgeschieden auf P-25 (Evonik, TiO_2) zur Eignung als aktive Katalysatorkomponente untersucht. Dabei wurden vor allem relativ preiswerte ÜMOs aus der 4. Periode des Periodensystems getestet. Zur Beurteilung der Katalysatoren sind in Abbildung 5a der NO-Umsatz und die Ausbeute des ungewünschten Nebenproduktes N_2O in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

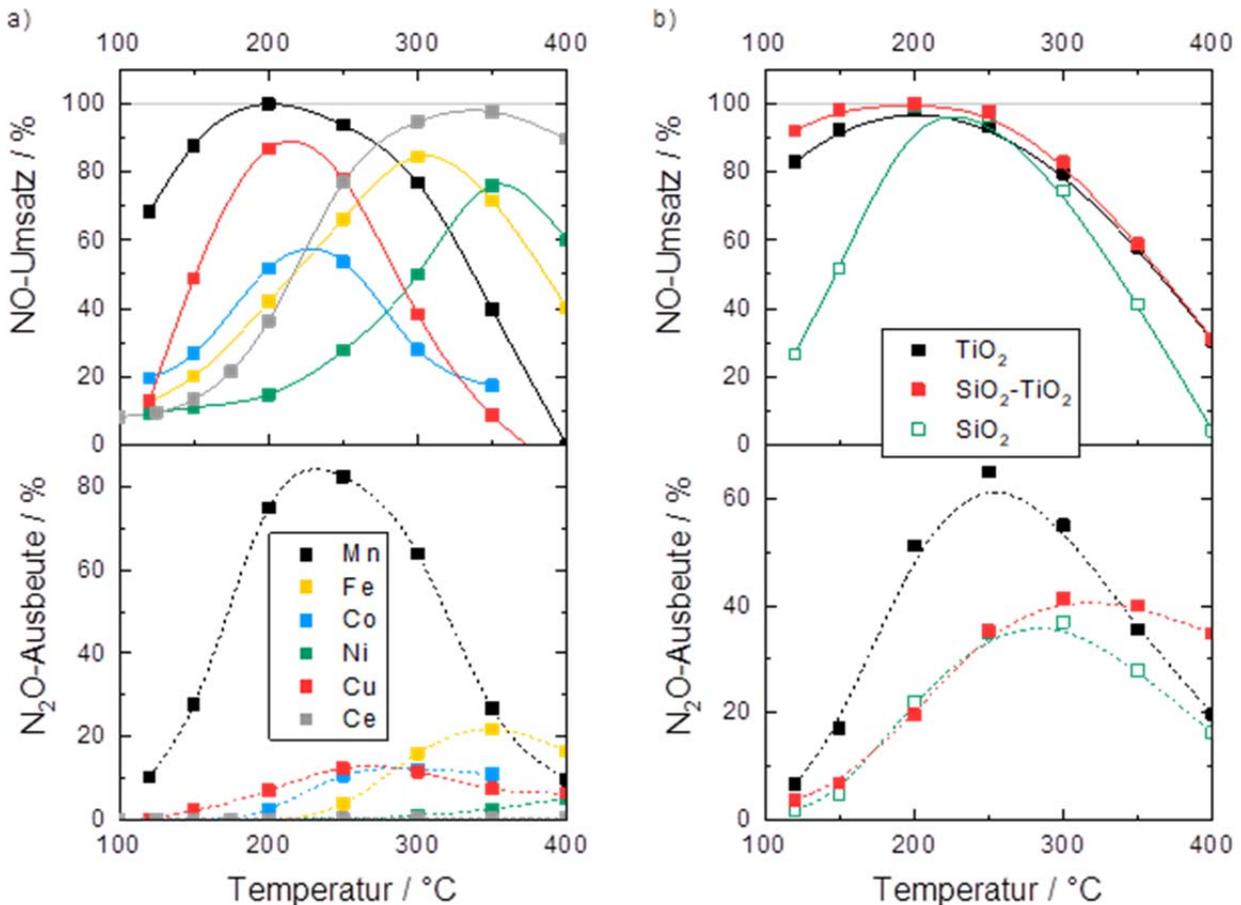


Abbildung 5: NO-Umsatz und N_2O -Ausbeute von NH_3 -SCR Untersuchungen mit 500 ppm NO, 575 ppm NH_3 , 4 vol.-% O_2 und He-Trägergas bei verschiedenen Temperaturen; a) unterschiedliche ÜMO auf P-25 (TiO_2), $n(\text{M})/n(\text{Ti}) = 0,4$; b) MnO_x auf SiO_2 -modifiziertem und unmodifiziertem Hombikat 8602 (TiO_2) sowie SiO_2 , $n(\text{Mn})/n(\text{Ti}) = 0,3$.

Unter den hier untersuchten ÜMO zeigt MnO_x sowohl den höchsten maximalen NO-Umsatz als auch den höchsten NO-Umsatz im NT-Bereich unterhalb von 200 °C. Jedoch weist dieser Katalysator auch mit Abstand die höchste N_2O -Ausbeute auf. Somit stellt Mn-Oxid einen vielversprechenden Kandidaten als aktive Komponente dar, jedoch mussten Maßnahmen gefunden werden, um die Neigung zur Bildung von N_2O zu reduzieren. Ce-Oxid zeigt ebenfalls einen nahezu vollständigen NO-Umsatz, jedoch erst bei Temperatu-

ren über 300 °C. Dabei konnte kaum eine Bildung von N₂O detektiert werden. Auch Cu- und Fe-Oxid zeigen hier grundsätzlich akzeptable, wenn auch ausbaufähige NO-Umsätze. Co- und Ni-Oxid stellen sich aufgrund des geringen maximalen NO-Umsatzes bzw. einer hohen Temperatur des maximalen Umsatzes als wenig geeignet heraus.

Im Folgenden wurde nach technologisch anwendbaren Methoden gesucht um die N₂O-Bildung an Mn-Oxid-Katalysatoren zu unterdrücken und den hohen NO-Umsatz zu erhalten oder zu steigern. Dies konnte u.a. durch die Auswahl der Trägermaterialien erreicht werden, γ -Al₂O₃ (CRI) und Hombikat (Huntsman, TiO₂) zeigen hier höhere NO-Umsätze im NT-Bereich und geringere N₂O-Ausbeuten als P-25.

Als Mn-Precursor hat sich Mn-Nitrat als besser geeignet als -Acetat herausgestellt, da auch dadurch die N₂O-Bildungsrate der hergestellten Katalysatoren verringert werden konnte. Wie in Abbildung 6 zu sehen ist, hat auch die Menge an auf TiO₂ abgeschiedenem MnO_x einen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Während hier der NO-Umsatz bei einem molaren Verhältnis von Mn zu Ti von etwa 1,5 nahezu 100 % erreicht, steigt die N₂O-Ausbeute annähernd linear mit dem Mn-Ti-Verhältnis an.

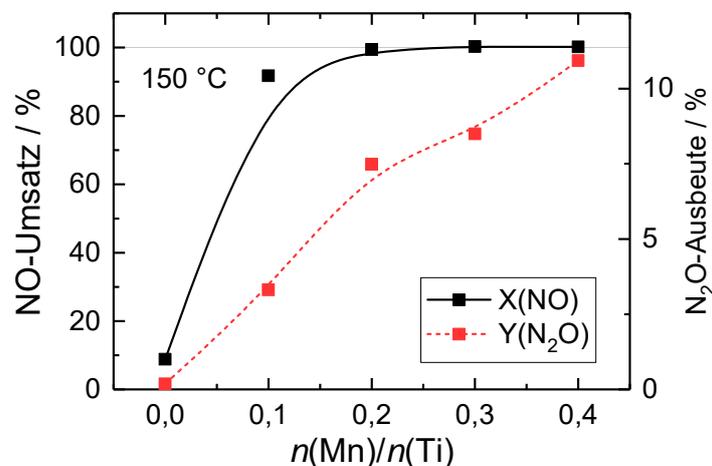


Abbildung 6: Abhängigkeit des NO-Umsatzes und der N₂O-Ausbeute während der SCR-Reaktion bei 150 °C mit 500 ppm NO, 575 ppm NH₃, 4 vol.-% O₂ und He-Trägergas über MnO_x/TiO₂ vom $n(\text{Mn})/n(\text{Ti})$ -Verhältnis

Zur weiteren Optimierung wurden die TiO₂- und γ -Al₂O₃-Trägermaterialien mit SiO₂, Al₂O₃ bzw. TiO₂ modifiziert. Alle damit präparierten Katalysatoren zeigten eine verminderte N₂O-Ausbeute und leicht erhöhten NO-Umsatz im NT-Bereich im Vergleich zu den unmodifizierten Trägermaterialien. Dies ist exemplarisch in Abbildung 5b dargestellt. Hier wurden verschiedene Trägermaterialien mit MnO_x beladen: Reines TiO₂, mit SiO₂ modifiziertes TiO₂ und zum Vergleich reines SiO₂. Der auf reinem TiO₂ basierende Katalysator zeichnet

sich durch einen breiten Temperaturbereich mit hohem NO-Umsatz aus, wogegen der SiO₂-basierte vor allem durch seine geringe N₂O-Ausbeute herausragt. Der mischoxid-basierte Katalysator zeigt eine N₂O-Ausbeute, die mit der vom SiO₂-basierten Katalysator vergleichbar ist, wogegen der NO-Umsatz dem TiO₂-basierten Katalysator entspricht und sogar leicht gesteigert ist. Als Grund dafür konnte mittels H₂-TPR eine Stabilisierung von MnO_x in höheren Oxidationsstufen festgestellt werden (siehe Abbildung 2). Diese wurde nur für MnO_x abgeschieden auf SiO₂-TiO₂ festgestellt, nicht jedoch für die reinen Trägermaterialien. Diese Stabilisierung bewirkt eine verminderte Oxidationskraft gegenüber den SCR-Reaktanden NO und NH₃, was mittels NO_x- und NH₃-TPD festgestellt wurde (siehe Abbildung 2b und Abbildung 3b). Zwei bedeutende Entstehungswege für N₂O sind Nebenreaktionen des SCR-Mechanismus nach einem Eley-Rideal- (ER) bzw. LH-Ansatz [7,8]. Beim LH-Mechanismus wird N₂O durch „über-oxidation“ von NO gebildet und beim ER-Mechanismus durch „über-oxidation“ von NH₃. Wahrscheinlich hat hier der LH-Mechanismus den größeren Anteil an der N₂O-Bildung. Der höhere NO-Umsatz ließe sich ebenfalls auf die Stabilisierung von MnO_x in höheren Oxidationsstufen zurückführen. Die Rückoxidation eines aktiven Metallzentrums wird als der geschwindigkeits-bestimmende Schritt im SCR-Mechanismus angesehen [8]. Somit wird dieser Schlüsselschritt durch die erleichterte Oxidation von Mn^{Zt} beschleunigt.

Zur Optimierung der SCR-Aktivität der Katalysatoren wurde auch die Zusammensetzung der aktiven Komponente variiert. Die Ergebnisse der untersuchten binären Mischreihen von Mn-, Cu-, Fe- und Ce-Oxid abgeschieden auf TiO₂ sind in Abbildung 7 zusammengefasst.

Im Cu-Mn-System in Abbildung 7a konnte kein Katalysator gefunden werden, der die geringe N₂O-Ausbeute von CuO_x/TiO₂ und den hohen NO-Umsatz im NT-Bereich von MnO_x/TiO₂ vereint. (Cu_{0,5}Mn_{0,5})O_x/TiO₂ zeigt einen NO-Umsatz ähnlich zu CuO_x/TiO₂ und eine N₂O-Ausbeute ähnlich zu MnO_x/TiO₂. Der in der Fe-Mn-Reihe in Abbildung 7b präparierte MnO_x/TiO₂-Katalysator weist einen geringeren NO-Umsatz im NT-Bereich und eine geringere N₂O-Ausbeute als der aus der Cu-Mn-Reihe in Abbildung 7a auf, dies ist auf die Verwendung von Nitrat- statt Acetat-Precursor während der Katalysatorsynthese zurückzuführen. In der Fe-Mn-Reihe weisen beide monometallischen Katalysatoren einen relativ niedrigen NO-Umsatz im NT-Bereich und eine geringe N₂O-Ausbeute auf, wobei der Mn-Katalysator in beiden Fällen eine höhere Aktivität als der Fe-Katalysator aufweist.

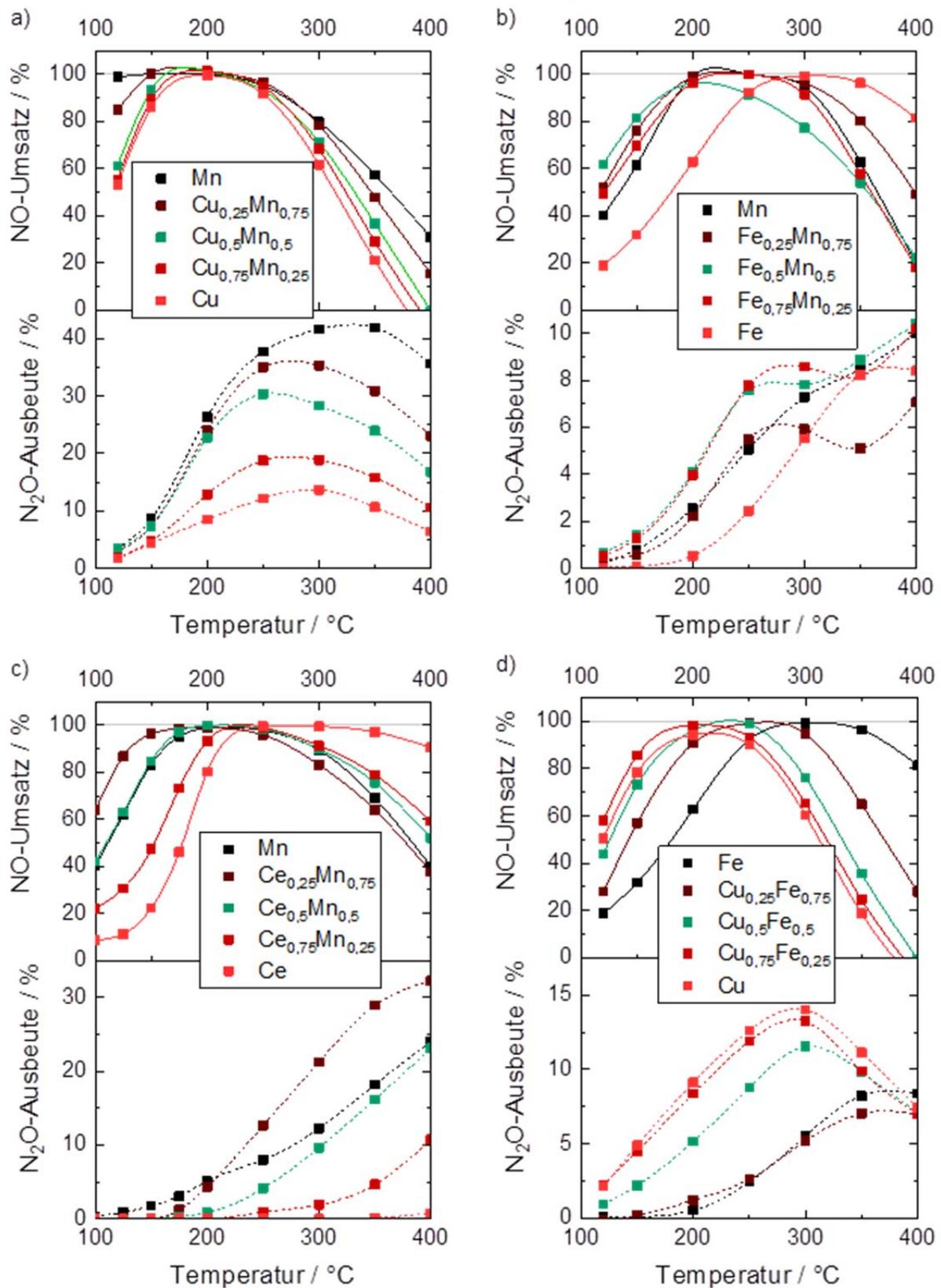


Abbildung 7: NO-Umsatz und N₂O-Ausbeute von NH₃-SCR Untersuchungen mit 500 ppm NO, 575 ppm NH₃, 4 vol.-% O₂ und He-Trägergas bei verschiedenen Temperaturen, Hombikat 8602 beladen mit verschiedenen mischoxidischen ÜMO mit n(M)/n(Ti) = 0,2; a) Cu-Mn (Acetat-Precursor); b) Fe-Mn (Nitrat-Precursor); c) Ce-Mn (Nitrat-Precursor), d) Cu-Fe (Nitrat-Precursor).

Die bimetallischen Fe-Mn-Katalysatoren zeigen zwar einen höheren NO-Umsatz im NT-Bereich als die monometallischen, jedoch zeigt sich dieser synergistische Effekt auch durch eine erhöhte N₂O-Ausbeute. Im Ce-Mn-System in Abbildung 7c zeigt sich, dass Ce-Oxid erst bei höheren Temperaturen als Mn-Oxid katalytisch aktiv wird aber dabei kaum N₂O freisetzt. Es zeigt sich auch hier wieder ein synergistischer Effekt von Mn und Ce. So weist (Ce_{0,25}Mn_{0,75})O_x/TiO₂ einen höheren NO-Umsatz im NT-Bereich als beide monometallischen Katalysatoren auf, jedoch auch eine höhere N₂O-Ausbeute. Der (Ce_{0,5}Mn_{0,5})O_x/TiO₂-Katalysator zeichnet sich hier im Vergleich zu reinem Mn-Oxid durch den gleichen NO-Umsatz im ganzen Temperaturbereich bei, vor allem unter 200 °C, verringerter N₂O-Ausbeute aus. Im Cu-Fe-System in Abbildung 7d erreicht FeO_x/TiO₂ einen annähernd vollständigen NO-Umsatz erst bei höheren Temperaturen als CuO_x/TiO₂, zeigt aber auch eine geringere N₂O-Ausbeute. Der Fe-reiche Mischoxidkatalysator (Cu_{0,25}Fe_{0,75})O_x/TiO₂ zeigt im Vergleich zu FeO_x/TiO₂ einen erhöhten NO-Umsatz im NT-Bereich bei annähernd gleicher N₂O-Ausbeute. Ähnlich verhält es sich hier mit dem Cu-reichen Mischoxidkatalysator (Cu_{0,75}Fe_{0,25})O_x/TiO₂ im Vergleich zu CuO_x/TiO₂, dieser zeigt innerhalb der Katalysatorreihe den höchsten NO-Umsatz im NT-Bereich.

Bei vielen der hier untersuchten binären Mischoxide als aktiver Komponente in SCR-Katalysatoren geht eine Steigerung des NO-Umsatzes im NT-Bereich mit einer Steigerung der N₂O-Selektivität einher. Jedoch zeigt sich am Beispiel von (Ce_{0,5}Mn_{0,5})O_x/TiO₂ im Vergleich zu MnO_x/TiO₂, dass dies nicht zwingend der Fall sein muss. Auch kann man (Fe_{0,25}Mn_{0,75})O_x/TiO₂ als Verbesserung gegenüber MnO_x/TiO₂ ansehen, da hier der NO-Umsatz im NT-Bereich erhöht ist bei annähernd gleicher N₂O-Ausbeute. Dies zeigt, dass diese beiden Eigenschaften der SCR-Katalysatoren unabhängig voneinander modifiziert werden können.

Es wurde auch der Einfluss des Zusatzes von weiteren Elementen wie B, Mg oder Zn zu MnO_x/TiO₂ auf die SCR-Aktivität untersucht. Hierbei konnte jedoch kein positiver Einfluss auf den NO-Umsatz und die N₂O-Ausbeute festgestellt werden. Auch eine Ultraschall-unterstützte Imprägnierung von Al₂O₃ bzw. TiO₂ brachte keine Verbesserung in der katalytischen Aktivität.

Der Einfluss der Modifizierung von Mn/SiTi und Cu/SiAl mit Me₃Si-Gruppen auf die SCR-Aktivität im wasserfreien Gasstrom ist in Abbildung 8 zusammengefasst. Beide Katalysatoren erfahren eine drastische Minderung des NO-Umsatzes im NT-Bereich, bei 120 °C sind die Katalysatoren so gut wie inaktiviert. Bei 250 °C wird die ursprüngliche Aktivität der un-

modifizierten Katalysatoren wieder erreicht. Diese Desaktivierung lässt sich durch eine sterische Hinderung bedingt durch die sperrigen Me_3Si -Gruppen erklären. Durch eine geringere Beladung mit Organosilylgruppen und einer Modifizierung mit PhSi - statt Me_3Si -Gruppen lässt sich der Desaktivierungsgrad vermindern. Eine Messung der CO_2 -Konzentration im Gasgemisch nach der SCR-Reaktion ergab einen deutlichen Anstieg oberhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$, der auf die Zersetzung der Organosilylgruppen unter SCR-Bedingungen hinweist.

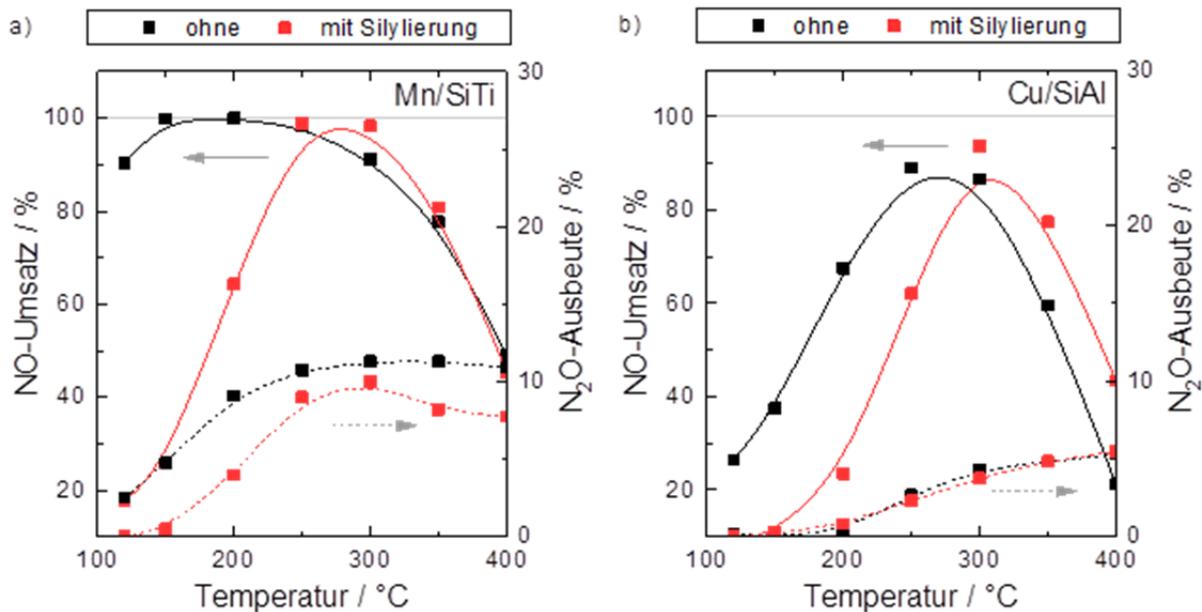


Abbildung 8: NO-Umsatz und N_2O -Ausbeute von NH_3 -SCR Untersuchungen mit 500 ppm NO, 575 ppm NH_3 , 4 vol.-% O_2 und He-Trägergas bei verschiedenen Temperaturen, Vergleich der Katalysatoren mit und ohne Me_3Si -Modifizierung; a) $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$; b) $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.5 AP ITCL 5: Langzeitstabilität, Einfluss von Wasserdampf und Katalysatorgiften: Leaching und Regenerierbarkeit

| Geplante Arbeiten | Ergebnisse |
|---|--|
| Katalysatorvergiftung mit H_2O und/oder SO_2 | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |
| Katalysatorvergiftung mit Hg-Verbindungen, KCl und PAK | Aus zeitlichen und apparativen Gründen nicht durchgeführt, Gegenstand des Nachfolgeprojektes zur Untersuchung der Desaktivierungsvorgänge. |
| Leaching von aktiver Komponente durch saure Hydrothermalbehandlung | Durchgeführt, wichtige Ergebnisse siehe Text |
| Regenerierbarkeit nach erfolgter Vergiftung | Erste Untersuchungen siehe Text, weitere Untersuchungen im Nachfolgeprojekt. |

Alle untersuchten Katalysatoren zeigen keine Abnahme des NO-Umsatzes während eines Betriebes über 15 h im H₂O- und SO₂-freiem Gasstrom. Die Anwesenheit von 4,5 vol.-% H₂O im Gasstrom führt zu einer raschen Abnahme des NO-Umsatzes aber auch der N₂O-Selektivität. Die Abnahme des NO-Umsatzes ist für die meisten Katalysatoren reversibel.

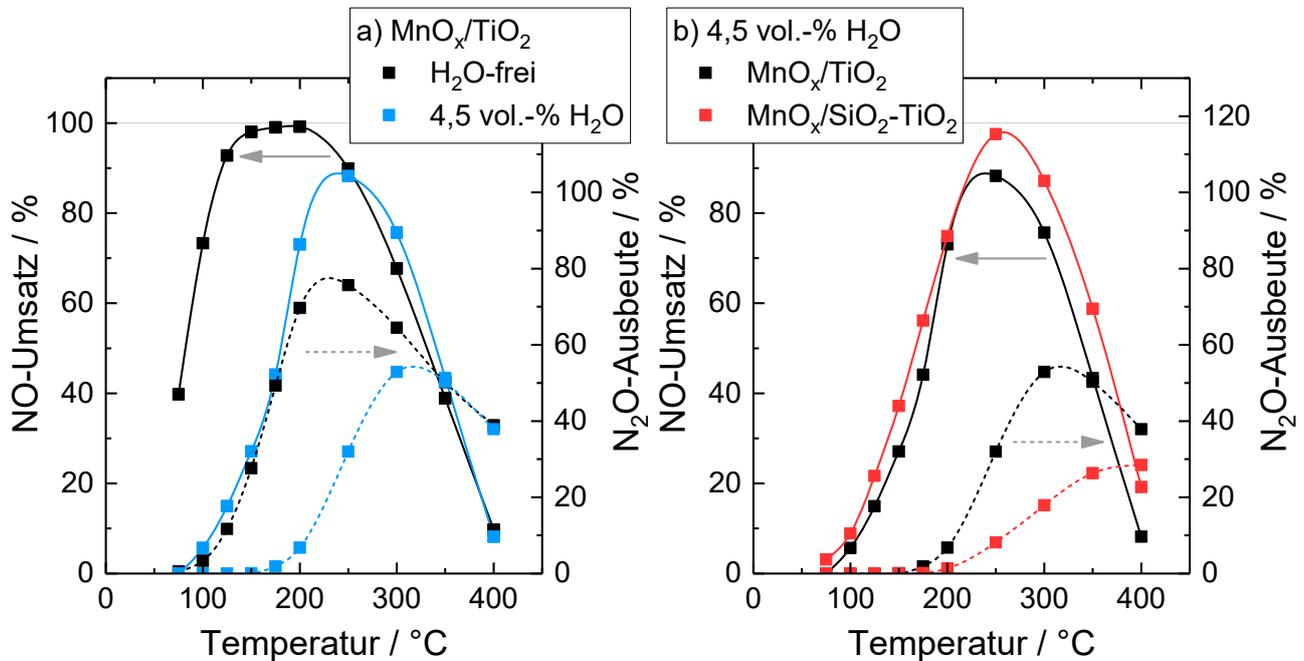


Abbildung 9: NO-Umsatz und N₂O-Ausbeute von NH₃-SCR Untersuchungen mit 500 ppm NO, 575 ppm NH₃, 4 vol.-% O₂ und He-Trägergas bei verschiedenen Temperaturen; a) Einfluss von 4,5 vol.-% H₂O auf MnO_x/TiO₂; b) Vergleich von SiO₂-modifiziertem und unmodifiziertem Trägermaterial während SCR mit 4,5 vol.-% H₂O.

In Abbildung 9a ist ein Vergleich des NO-Umsatzes und der N₂O-Selektivität von MnO_x/TiO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Anwesenheit von 4,5 vol.-% H₂O (Feuchte) führt bis zu einer Temperatur von 200 °C zu einer drastischen Reduzierung des NO-Umsatzes und bis 300 °C zu einer Reduzierung der N₂O-Ausbeute. Oberhalb dieser Temperaturen ist die Aktivität mit und ohne Wasser gleich, dies zeigt eine Blockade der aktiven Zentren durch H₂O bei niedrigen Temperaturen. Wie Abbildung 9b zeigt, führt die Modifikation des TiO₂-Trägermaterials mit SiO₂ auch im H₂O-haltigen Gasstrom zu einem höheren NO-Umsatz und verminderter N₂O-Ausbeute. Der höhere NO-Umsatz zeigt eine gesteigerte Resistenz gegen H₂O durch die Modifizierung mit SiO₂ an. Diese lässt sich durch geringere Wechselwirkungen des Substrates mit H₂O erklären. Es zeigt sich, dass MnO_x/TiO₂ auch im NT-Bereich bis 200 °C im H₂O-haltigen Gasstrom noch N₂O freisetzt ($Y(\text{N}_2\text{O}) = 6,8 \%$ bei 200 °C). Da auch hier die Menge an freigesetztem N₂O durch SiO₂-Modifizierung verringert worden ist ($Y(\text{N}_2\text{O}) = 1,3 \%$ bei 200 °C), zeigt sich, dass die

Anwendung von mischoxidischen Trägermaterialien auch im H₂O-haltigen Abgas sinnvoll ist.

Die Resistenz gegen Vergiftung durch H₂O-Dampf bzw. SO₂ ist auch von der Zusammensetzung der aktiven Komponente abhängig. Abbildung 10 zeigt dies für binäre Mischoxide von Mn, Fe und Cu.

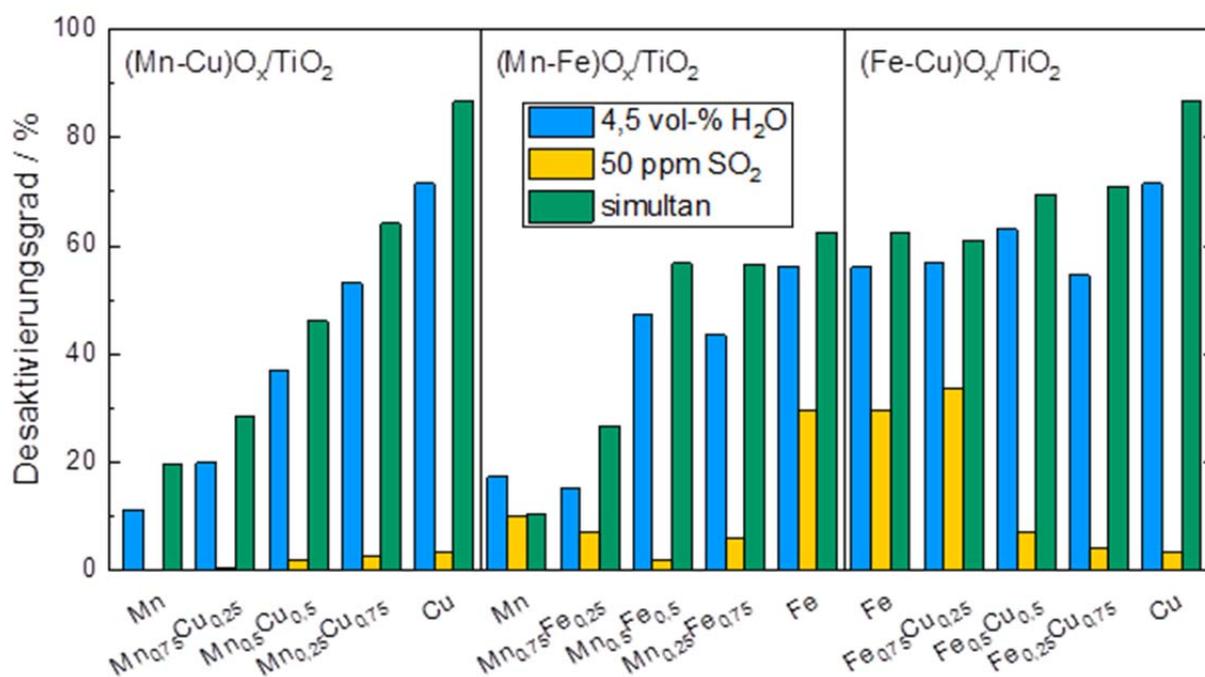


Abbildung 10: Desaktivierungsgrad des NO-Umsatzes während SCR mit 500 ppm NO, 575 ppm NH₃, 4 vol.-% O₂ und He-Trägergas der untersuchten mischoxidischen Katalysatoren bei 200 °C nach 1,5 h Vergiftung mit 4,5 vol.-% H₂O, 50 ppm SO₂ bzw. einer simultanen Vergiftung; Hombikat 8602 beladen mit verschiedenen mischoxidischen ÜMO mit n(M)/n(Ti) = 0,2; Mn-Cu (Acetat-Precursor); Mn-Fe (Nitrat-Precursor); Cu-Fe (Nitrat-Precursor).

Im Mn-Cu-System zeigt sich ein fast linearer Übergang von einem geringem Desaktivierungsgrad für MnO_x/TiO₂ zu einem sehr hohen für CuO_x/TiO₂. Anscheinend existieren zwischen Mn- und Cu-Oxid nur schwache Wechselwirkungen. Es zeigt sich ebenfalls, dass eine simultane Vergiftung durch H₂O und SO₂ zu einer stärkeren Desaktivierung führt als nur mit einer Komponente. Dies lässt sich auf die Bildung von (NH₄)₂SO_x auf der Katalysatoroberfläche zurückführen, welche die aktiven Zentren blockiert. Bei den Mn-Fe- und Fe-Cu-Systemen verhält es sich komplizierter. Hier scheinen starke Wechselwirkungen zwischen den Metallen vorzuliegen, die die Resistenz gegen H₂O und SO₂ stark beeinflussen. Jedoch weisen beide Metalle im Allgemeinen eine größere Desaktivierung als MnO_x/TiO₂ durch H₂O und SO₂ auf. Für (Mn-Fe)O_x/TiO₂ mit geringem Fe-Anteil zeigt sich eine geringere Desaktivierung durch SO₂ in Abwesenheit von H₂O als für MnO_x/TiO₂. Jedoch zeigt

eine simultane Vergiftung, wie sie in realen Abgasen vor allem vorkommt wieder eine höhere Desaktivierung. Es zeigt sich, dass durch Fe und Cu die Vergiftungsresistenz von $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ nicht gesteigert werden kann. Im Folgeprojekt soll untersucht werden, ob dies durch Ce möglich ist.

Eine mögliche Regenerierung nach einer NH_3 -SCR-Reaktion bei 200 °C in Gegenwart von 4,5 vol.-% H_2O und 50 ppm SO_2 wurde an $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ untersucht. Nach einer Vergiftung über 1,5 h ist der NO-Umsatz von 100 auf 85 % abgesunken, hat sich aber nach der Vergiftung im H_2O - und SO_2 -freiem Gasstrom wieder auf 95 % gesteigert. Eine nachfolgende Behandlung des Katalysators bei 400 °C im inerten und hydrothermalen Gasstrom ergab keine Regenerierung wieder auf 100 %. Die gewählten Bedingungen waren hier wenig aussagekräftig. Deshalb sind im Nachfolgeprojekt Versuche bei geringeren Temperaturen bzw. höheren Katalysatorgiftkonzentrationen geplant.

Der Cu/Si-Al-Katalysator konnte erfolgreich mit Organosilylgruppen modifiziert werden. Der Einfluss von verschiedenen Arten und Mengen von Organosilylgruppen auf den NO-Umsatz während der NH_3 -SCR-Reaktion bei 180 °C in An- und Abwesenheit von H_2O ist in Abbildung 11 zusammengefasst.

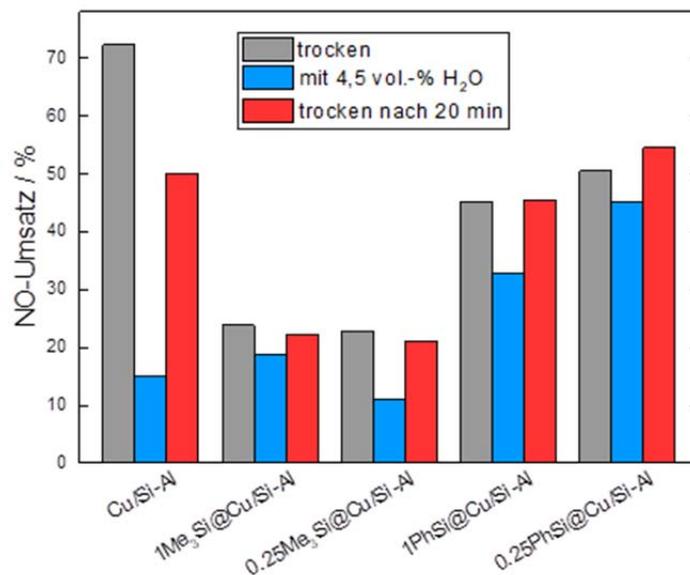


Abbildung 11: NO-Umsatz während von Organosilyl-modifizierten Katalysatoren vor, während und nach SCR bei 180 °C mit 500 ppm NO, 575 ppm NH_3 , 4 vol.-% O_2 und He-Trägergas.

Unmodifiziertes Cu/Si-Al wird stark und nur teilweise reversibel durch 4,5 vol.-% Wasserdampf desaktiviert. Sowohl eine Modifizierung mit großen als auch geringen Mengen Me_3Si -Gruppen führt zu einer derart starken Desaktivierung, dass auch eine gesteigerte H_2O -Resistenz nur zu niedrigen NO-Umsätzen von unter 20 % führt. Eine Modifizierung

mit PhSi-Gruppen dagegen, führt zu einer weitaus schwächeren Desaktivierung im Vergleich zum unmodifizierten Cu/Si-Al-Katalysator. Im Falle von 1PhSi@Cu/Si-Al kann noch ein NO-Umsatz von 45 % erreicht werden. Im H₂O-haltigen Gasstrom kann hier ein höherer NO-Umsatz als beim unmodifizierten Katalysator erreicht werden und nach Abschalten der Wasserdosierung wird die ursprüngliche Aktivität wieder erreicht. Somit ergibt sich hier bereits eine Verbesserung der katalytischen Aktivität im H₂O-haltigen Gasstrom durch die Modifizierung. Noch besser ist die Performance des Katalysators mit geringen Mengen PhSi-Gruppen auf der Oberfläche (0,25PhSi@Cu/Si-Al), dieser zeigt eine geringere Desaktivierung im trockenen Gasstrom und eine geringere Desaktivierung in Gegenwart von 4,5 vol.-% H₂O als 1PhSi@Cu/Si-Al. Hier kann sogar nach Abschalten der Wasserdosierung ein höherer NO-Umsatz als zuvor registriert werden, dieser liegt ebenfalls höher als der des unmodifizierten Katalysators.

Weiterhin wurde die Stabilität der Katalysatoren in feucht-sauren Gasströmen untersucht, wie sie in realen Abgasen beispielsweise durch die Bildung von salpetriger Säure vorkommen können. Dazu wurden ausgewählte Katalysatoren hydrothermal mit verdünnter Ameisensäure in einem Stickstoffstrom für mehrere Stunden behandelt und mittels ICP-OES auf den Metallgehalt untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass Cu- und Mn-Katalysatoren mit einem Al₂O₃-Träger um bis zu 8 % an aktiver Komponente verarmen, wogegen dies bei TiO₂-Trägerkatalysatoren nicht der Fall war. Offensichtlich herrschen unter den ÜMOs größere Wechselwirkungen als zwischen einem ÜMO und einem Hauptgruppenoxid.

2.6 AP IUTA 1: Konzept und Aufbau einer Versuchsanlage

Um beurteilen zu können, ob die entwickelten Katalysatormaterialien unter Praxisbedingungen die gewünschte und erforderliche Leistungsfähigkeit erbringen, müssen die Eigenschaften des Materials zusätzlich zum Festbett im Flugstrom und am Filtertuch untersucht werden. Dazu wurde ein Versuchsstand aufgebaut, der das scale-down eines Filterschichtverfahrens darstellt. Kernstück des Versuchsstandes ist ein Filterpufstand nach VDI 3926 für abreinigbare Filtermedien, an dem umfangreiche Modifikationen durchgeführt wurden, um den Anforderungen des Projektes zu entsprechen. Im Einzelnen wurde die folgenden Arbeiten durchgeführt:

| Durchgeführte Arbeiten | Erzielte Ergebnisse |
|--|---|
| Erarbeitung des Konzepts und Erstellung der Ausschreibungsunterlagen, Aufbau des Prüfstands | erfolgreich abgeschlossen |
| Aufbau und Ausrüstung des Systemraums mit Licht, Strom, Lüftung | erfolgreich abgeschlossen |
| Aufbau und Inbetriebnahme des Gasflaschenschanks inkl. Entlüftung | erfolgreich abgeschlossen |
| Aufbau und Inbetriebnahme der Gasversorgung | erfolgreich abgeschlossen |
| Einbindung der Gasversorgung in die Anlagenprogrammierung, Programmierung der Steuerrouinen | erfolgreich abgeschlossen |
| Erstellung einer Gefährdungsbeurteilung | Rev. 01 liegt vor und wird fortlaufend aktualisiert |
| Erstellung von Standardarbeitsanweisungen | Rev. 01 liegen vor |
| Kalibrierung externer Messgeräte | FTIR zur NO, NO ₂ , NH ₃ Messung auf Feuchten bis ca. 25 Vol.-% kalibriert, die Querempfindlichkeiten zwischen H ₂ O und NO führen zu Blindwerten und hohen Messunsicherheiten |
| Umbau der Wasserkonditionierung | Blasensäule wurde mit externer Wasserzuführung ausgerüstet, Umbau der Heizwendel zum Schutz gegen Trockenlaufen |
| Umbau der Wasserführung hinter Abgaskühler | Kondensatwasser wird nicht zurück in die Blasensäule geführt sondern abgeleitet. |
| Anlagenverdichter, Einbau eines Trockenturms vor Ventilator, um Kondensatbildung zu verhindern | Es kommt weiterhin zu Werkstoffproblemen im Verdichter aufgrund von Feuchte, es wird ein Heizschlauch als zusätzliche Aufheizung des Abgases vor Verdichter eingebaut. |
| Einbau einer Abluftführung, um Abgas aus Versuchsanlage kontrolliert abzuführen | erfolgreich abgeschlossen |
| Erstellung einer Abluftführung, um Abgas aus FTIR kontrolliert abzuführen, incl. Kondensatfallen | erfolgreich abgeschlossen |

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau des Versuchsstands inkl. der zu- und abgehenden Stoffströme.

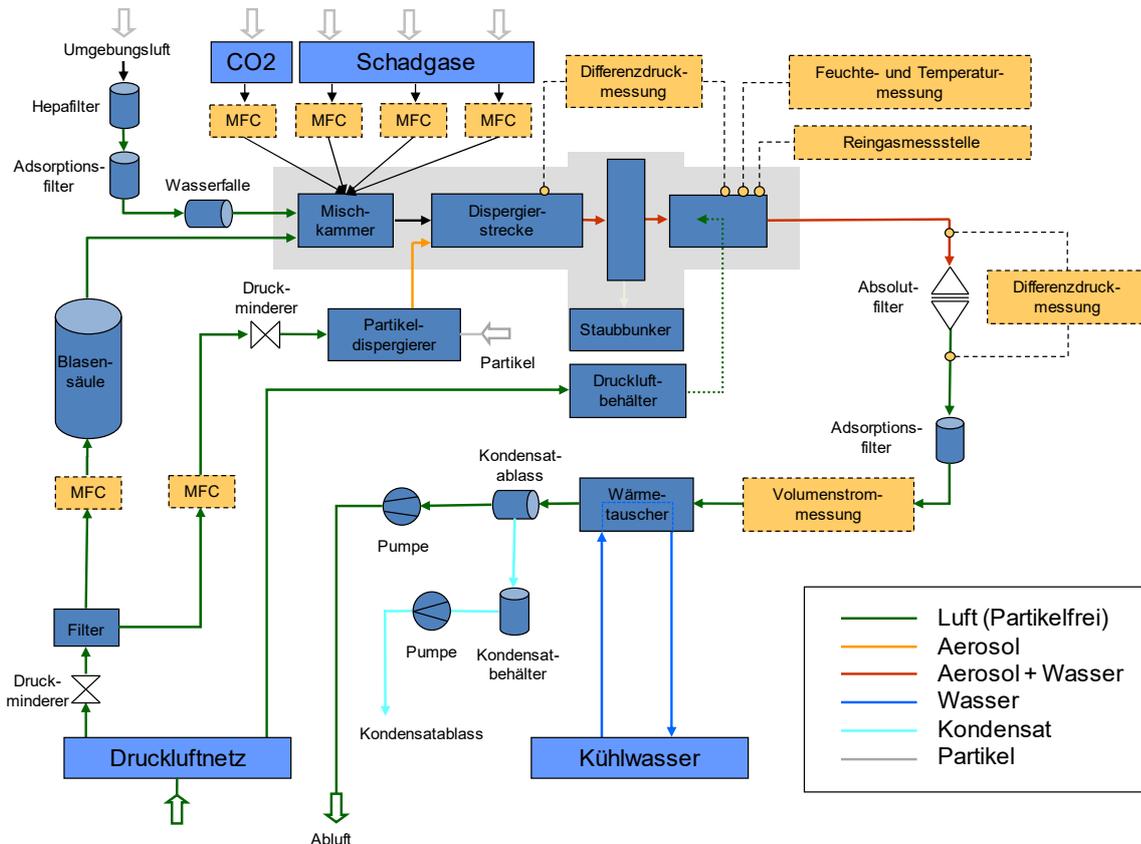


Abbildung 12: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes inkl. der Peripherie

An diesem Prüfstand können zusätzlich zur Leistungsfähigkeit des Materials hinsichtlich der katalytischen Wirkung auch Materialeigenschaften wie Dosierfähigkeit und Abreignbarkeit untersucht werden.

Zunächst wurden die Ausschreibungsunterlagen für einen Versuchsstand nach VDI 3926 erstellt und die Ausschreibung vorgenommen. Nach Vergabe wurden mit dem Lieferanten die notwendigen Modifikationen diskutiert und die gefundenen Lösungen konstruktiv umgesetzt. Bei den Modifikationen handelt es sich im Einzelnen um

- eine Mischkammer zur Konditionierung des Gases mit den gewünschten Schadgasen,
- eine zusätzliche Option zur Verlängerung der Mischstrecke zwischen Gas und Katalysatormaterial,
- einen Staubaustrag, um die Rezirkulation des Katalysatormaterials zu ermöglichen,
- eine zusätzliche Festbettfiltereinheit zur Abreinigung der Schadstoffe.

Zusätzlich wurde für den Versuchsstand ein Systemraum mit der benötigten Ausrüstung für die Gasversorgung und die Sicherheitstechnik ausgelegt, angefragt und bestellt.

Umfangreiche Tests zur Wasserkonditionierung haben gezeigt, dass der Zusammenhang zwischen den Einstellungen an der Blasensäule (Temperatur und Durchfluss) und dem damit erreichten Wassergehalt im Gas nicht stetig ist. Die definierte Einstellung hoher Wassergehalte war damit schwierig und über die Versuchsdauer nicht konstant. Deshalb wurde im Rahmen einer Masterarbeit mit einer umfassenden Studie zu den unterschiedlichen Parametern begonnen.

Es hat sich gezeigt, dass die Kalibrierung des FTIR (externes Messgerät zur Messung von NO, NO₂, NH₃ und SO₂) für feuchte Gase bei hohen Wassergehalten schwierig ist. Insbesondere die Überlagerung der Spektren von NO und Wasser führen zu Blindwerten und einer hohen Messunsicherheit, die mit steigenden Wassergehalten ebenfalls zunimmt. Eine Verbesserung der Situation wurde – in enger Absprache mit dem Hersteller – durch eine Modifikation der im Gerät vorgesehenen Einstellungen erreicht. Zur weiteren Klärung der Zusammenhänge wurde das Gerät zurück an den Hersteller geschickt, der seinerseits Tests zur Reduzierung der Querempfindlichkeiten durchführen wird.

Erzielte Ergebnisse

Es hat sich gezeigt, dass der Prüfstand gut für die angestrebten Untersuchungen geeignet ist, so dass nun ein multifunktional einsetzbarer Versuchsstand zur Testung von Filtermaterialien und Additiven im Flugstrom und im Filterkuchen zur Verfügung steht. Allerdings gab es immer wieder unvorhergesehene Probleme, besonders in Bezug auf Werkstoffe (z. B. Verdichter) oder die Ausrüstung der Messtechnik (z. B. Feuchtemessung). Es ist davon auszugehen, dass mit jeder neuen Messaufgabe Umrüstungen anstehen können. Die dafür benötigte Zeit muss bei Versuchsplanungen berücksichtigt werden.

2.7 AP IUTA 2: Untersuchungen der Leistungsfähigkeit der entwickelten Materialien im Flugstrom

Aufgrund der am ITCL erzielten Ergebnisse wurden zwei unterschiedliche Katalysatoren, MnO_x auf einem TiO₂-SiO₂-Träger und CuO_x auf einem Al₂O₃-SiO₂-Träger, für weiterführende Untersuchungen im Filterschichtverfahren ausgewählt. Es wurden jeweils 500 g hergestellt und ans IUTA geliefert.

| Durchgeführte Arbeiten | Erzielte Ergebnisse |
|--|--|
| <p>Untersuchungen zur NO_x-Umsetzung im trockenen und feuchten Gas am CuO_x-Katalysator im Temperaturbereich von 140 bis 200 °C,</p> <p>Untersuchungen zur Verbesserung der Hafteigenschaften.</p> | <p>Auch bei 200°C und trockenem Gas wurden nur NO-Umsätze zwischen 25 und 50 % erreicht. Bei 140 und 160 C wird keine NO-Minderung erreicht.</p> <p>Das Material bildet keinen stabilen Filterkuchen aus. Weder die Anwesenheit von Feuchte im Gas, noch eine Vermischung mit Teststaub noch anderes Filtermaterial führen zu einer Verbesserung der Performance.</p> <p>Das wird als ungenügend eingestuft. Die Ergebnisse sind z. T. in Kapitel 0 dokumentiert</p> |
| <p>Untersuchungen zur NO_x-Umsetzung im trockenen Gas am MnO_x-Katalysator im Temperaturbereich von 140 bis 200 °C</p> | <p>Das Material zeigt gute bis sehr gute Ergebnisse bei stöchiometrischer Dosierung von NH₃</p> <p>Es werden NO-Umsätze zwischen 50 und 90 % bei 140 bis 200 °C erreicht</p> |
| <p>Untersuchungen zur NO_x-Umsetzung im trockenen Gas und für unterschiedliche MnO_x-Katalysatorkonzentrationen (100%, 75 %, 50 % und 25 %) im Staub bei 200 und 160 °C</p> | <p>Während die NO-Umsetzung bei 100 % Katalysator im Staub bei > 75% lag, sank diese bei einer Verdünnung auf 25 % Katalysator im Staub bis ca. 25 % ab. Bei 200 ppm NO im Rohgas lag der Reingaswert zwischen 100 und 150 ppm</p> |
| <p>Untersuchungen zum Einfluss der Filterkuchendicke auf die NO_x-Umsetzung mit dem MnO_x-Katalysator</p> <p>Einstellung der Filterkuchendicke über den Druckverlust</p> | <p>Es konnte ein deutlicher Einfluss des im abgereinigten Filters eingelagerten Katalysators auf den NO-Umsatz festgestellt werden.</p> <p>Untersuchungen mit unterschiedlichen Druckverlusten über den Filter hat gezeigt, dass ab einem Druckverlust von ca. 14 mbar es zu keiner signifikanten Verbesserung des NO-Umsatzes mehr kommt.</p> |
| <p>Untersuchungen zum Ammoniak-Schlupf</p> | <p>Im trockenen Abgas wird mit einer Stöchiometrie von NO:NH₃ von ca. 1:0,95 Ammoniak im Reingas detektiert.</p> <p>In Anwesenheit von Feuchte wird ein Ammoniak-Schlupf bei deutlich niedrigeren NO:NH₃-Stöchiometrie erreicht.</p> |
| <p>Untersuchungen zum NO_x-Umsatz bei Anwesenheit von Feuchte im Gas</p> | <p>H₂O im Abgas hat einen signifikanten Einfluss auf den NO-Umsatz. Die Aktivität des Materials nimmt ab.</p> |
| <p>Untersuchungen zum NO_x-Umsatz bei Anwesenheit von SO₂ im Gas</p> | <p>SO₂ im Abgas hat einen signifikanten Einfluss auf den NO-Umsatz. Die Aktivität des Materials nimmt ab.</p> |
| <p>Untersuchungen mit hydrophobiertem Katalysatormaterial</p> | <p>Die Hydrophobierung des Materials in der gewählten Form hat zu einem nahezu vollständigen Aktivitätsverlust des Katalysators geführt. Dabei kommt es zu einer deutlichen Abscheidung von Wasser aus dem Gasstrom.</p> |

Grundsätzliche Anmerkung

Nach Abschluss der ersten orientierenden Untersuchungen hat sich das MnOx-Katalysatormaterial als das besser geeignete und leistungsstärkere Material gezeigt, so dass der Großteil der Untersuchungen mit diesem Material durchgeführt wurde. Aufgrund der sehr begrenzten Menge war der sparsame Umgang mit dem Material ein wesentliches Kriterium bei der Versuchsplanung. Eine Vielzahl von vertiefenden Untersuchungen wurde zu Gunsten einer weiterführenden Parametervarianz nicht durchgeführt. Dieses zieht sich wie ein roter Faden durch alle Versuche und war wesentliche Motivation für den Folgeantrag. In besonderem Maße betrifft dies Langzeitversuche. Die Versuchszeit der im Folgenden dargestellten Versuche war auf die Dosierung einer Kolbenstopfung des Bürstengenerators begrenzt.

Für die angestrebten Untersuchungen standen unterschiedliche Filtermaterialien zur Verfügung. Als Standardfilter wurde ein Aramidgewebe verwendet, die charakteristischen Daten sind in Tabelle 1 gelistet.

Tabelle 1: Charakteristische Daten des als Standardfilter eingesetzten Materials

| Bezeichnung | Gewebe | Gewicht [g/m ³] | Dicke [mm] | Dichte [g/cm ³] | Temperatur- beständigkeit [°C] |
|-----------------|--------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| M-NGN / 40 / 30 | Aramid | 400 | 2,5 | 0,17 | 200 |

Die Versuche wurden standardisiert wie folgt durchgeführt:

Vor Beginn der Messung:

- Einbau eines neuen Standardfilters in den Testfilter-Halter des Prüfstandes
- Einstellung der Heizungen des Prüfstandes auf die gewünschte Soll-Temperatur
- Einstellung des Gasvolumenstroms auf 32 l/min
- Start der kontinuierlichen Konzentrationsmessung am FTIR
- Konditionierung des Gases mit Schadgasen NO und NH₃ auf jeweils einen Rohgaswert von 200 ppm.

Die NH₃-Dosierung erfolgt zunächst im Verhältnis NH₃:NO von 1:1. Damit wird sichergestellt, dass für die Reaktion genügend Ammoniak zur Verfügung steht, sodass theoretisch ein 100 %iger Umsatz von NO möglich ist. NH₃ ist damit nicht der limitierende Faktor. Untersuchungen zum NH₃-Schlupf folgen in Kapitel 2.7.2.4.

Start der Messung:

- Stationäre Bedingungen von Temperatur, Volumenstrom und Konzentration sind erreicht
- Einstellen Volumenstromdosierung zum Rotationsbürstengenerator (RBG) auf 20 l/min
- Start Rotationsbürste sowie Vorschub des Dosierkolbens

Ende der Messung:

- Stopp Partikeldosierung
- Abschalten Volumenstromdosierung zum RBG
- Stopp Schadgasdosierung
- Stopp Messung FTIR
- Stopp des Ventilators nach Spülen der Anlage mit Umgebungsluft
- Öffnen der Anlage und Entnahme des Filters
- Entnahme des im Kanal und im Staubsammelbehälter befindlichen Materials

Erzielte Ergebnisse

Neben NO, NH₃ und weiteren zudosierten Schadgasen wurden bei allen Versuchen auch NO₂ und N₂O gemessen. Es hat sich gezeigt, dass NO₂ sofort umgesetzt wird, sobald Katalysatormaterial und NH₃ im System waren. Bei keinem der Versuche ist es zu einer signifikanten Bildung von Lachgas N₂O gekommen. Obwohl die Daten in einigen Darstellungen dokumentiert sind, wird deshalb in der Diskussion nicht darauf eingegangen.

2.7.1 NO_x-Umsetzung am CuO_x-Katalysator

Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse:

Zunächst wurde die Leistungsfähigkeit des CuO_x-Katalysatormaterials mit trockenem Gas, konditioniert mit den Schadgasen NO und NH₃, bei 200, 180, 160 und 140 °C getestet. Wie Abbildung 13 zeigt, stieg der NO-Umsatz bei 200 °C mit Aufbau der Katalysatorschicht auf den Filter auf ca. 40 %. Bei niedrigeren Temperaturen wurde keine signifikante Abnahme der NO/NH₃-Konzentrationen erreicht. Es zeigte sich, dass das gewählte Material keinen stabilen Filterkuchen aufbaute, siehe hierzu Kapitel 0.

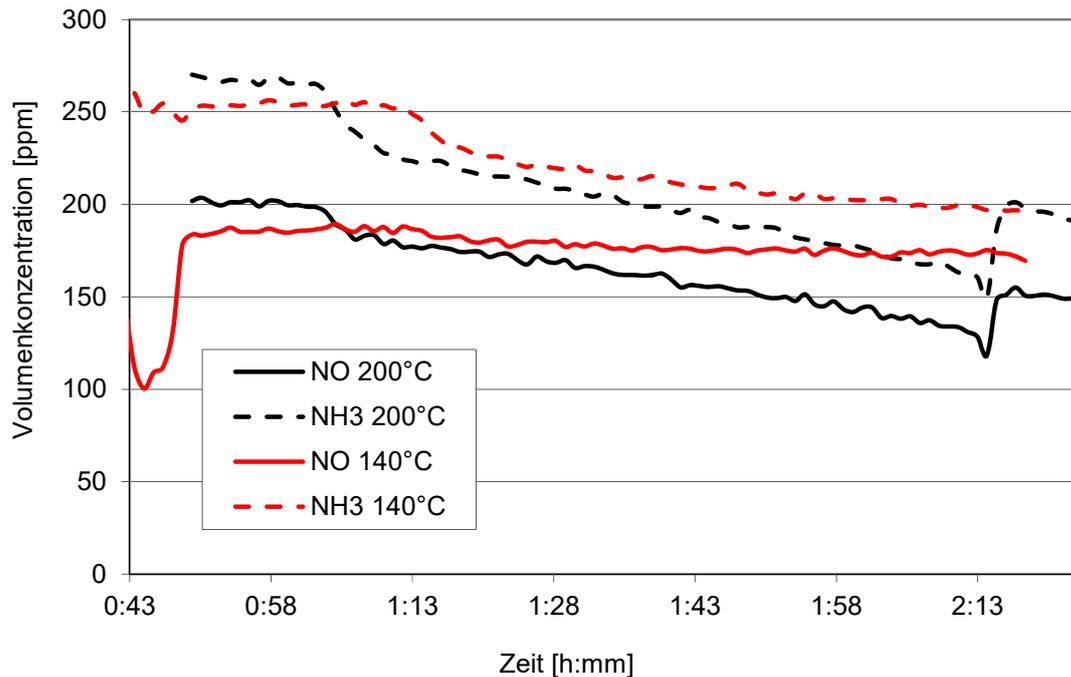


Abbildung 13: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas für 200 und 140 °C bei Dosierung des CuO_x-Katalysators, Δp 10 mbar, Filter Standard

Deshalb wurde versucht, über eine Vermischung mit dem Teststaub Pural NF, der nachweislich über gute Eigenschaften im Flugstrom und in der Filterschicht verfügt, eine Stabilisierung des Verfahrens zu erreichen. Damit sollte ausgeschlossen werden, dass der geringe NO-Umsatz auf Lücken im Filterkuchen zurückzuführen ist. Mit dieser Maßnahme gelang zwar eine gewisse Stabilisierung des Filterkuchens (nachgewiesen über konstante Abreinigungszyklen), eine Erhöhung des NO-Umsatzes wurde nicht erreicht.

Weiterhin wurde versucht, über die Konditionierung des Abgases mit Feuchte (16 Vol.%) und über den Einsatz anderer Filtermaterialien eine Verbesserung der Produkteigenschaften im Flugstrom und auf der Filterschicht zu erreichen. Beide Maßnahmen blieben ohne einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Materials.

Fazit:

Das Katalysatormaterial CuO_x auf einem Al₂O₃-SiO₂-Träger ist für das angestrebte Verfahren nicht geeignet. Der Katalysator zeigt in der Anwendung im Filterschichtverfahren ungenügende NO-Umsätze von max. 40 % bei 200 °C und bleibt damit weit hinter den Ergebnissen zurück, die am ITCL im Microreaktor erzielt wurden.

2.7.2 NO_x-Umsetzung am MnO_x-Katalysator

Zu Beginn der Parameterstudien stand die Leistungsfähigkeit des Katalysatormaterials bei trockenem Abgas im Fokus der Untersuchungen. Diese wurden zügig durch Untersuchungen im feuchten Abgas ergänzt, weil Feuchte ein fester Bestandteil von Abgasen hinter Verbrennungsprozessen und als Katalysatorgift bekannt ist.

Die folgenden Ausführungen zu den unterschiedlichen Parametern beinhalten zunächst die Ergebnisse mit trockenem Abgas. Die Auswirkungen der Feuchte auf das Material und das Verfahren werden in einem separaten Unterpunkt behandelt.

2.7.2.1 Parameter Temperatur

Durchgeführte Arbeiten:

Auch für den MnO_x-Katalysator wurde die Leistungsfähigkeit zunächst konditioniert mit den Schadgasen NO und NH₃, bei 200, 180, 160 und 140 °C getestet.

Erzielte Ergebnisse:

Bei Einsatz des MnO_x-Katalysators zeigte sich ein zunächst für alle Versuche charakteristischer Verlauf der Konzentrationen von NO und NH₃. Dieser ist für den Versuch bei 180 °C beispielhaft in Abbildung 14 dargestellt:

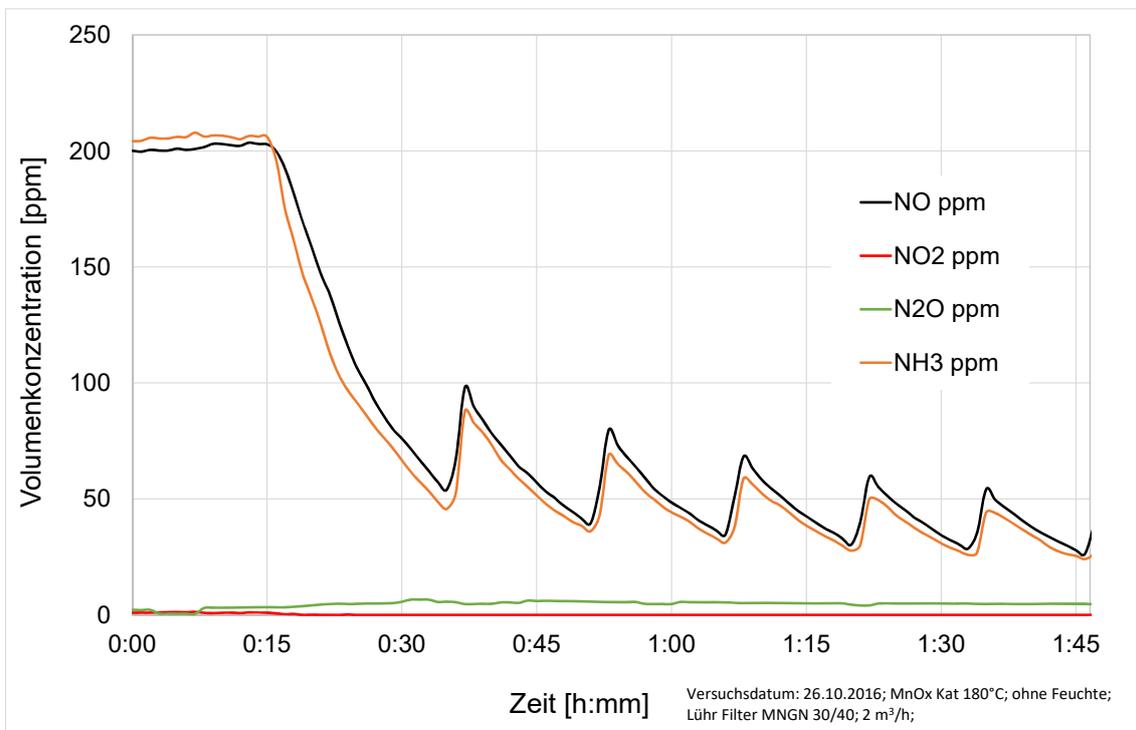


Abbildung 14: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas bei Dosierung des MnO_x-Katalysators, Δp 10 mbar, 180 °C, Filter Standard

Nach Einstellung der Schadgaskonzentrationen von NO und NH₃ auf jeweils 200 ppm wird die Dosierung der Katalysatorpartikel gestartet. Der Kontakt zwischen Schadstoff und Katalysator in der Flugphase führt zunächst nicht zu einer Minderung der NO-Konzentration. Erst mit Beginn des Aufbaus einer Staubschicht auf dem Filtertuch kommt es zu einem deutlichen und zügigen Abbau von NO (und NH₃). Vor der ersten Abreinigung liegt die Minderung bereits bei 75 %, unmittelbar nach der ersten Abreinigung bei 50 %. Im Fortlauf des Versuchs nimmt der NO-Umsatz stetig zu. Bei Versuchsende liegt die NO-Reingaskonzentration dauerhaft unter 50 ppm. Vor der letzten Abreinigung liegt der NO-Umsatz bei knapp 90 %.

Der NO-Umsatz ist erwartungsgemäß stark von der Temperatur abhängig und nimmt mit sinkenden Temperaturen ab. Abbildung 15 zeigt den NO-Konzentrationsverlauf für 200, 180, 160 und 140 °C. Während zwischen 200 °C und 180 °C noch kein gravierender Rückgang des NO-Umsatzes zu sehen ist, sinkt der NO-Umsatz bei 160 und 140 °C jeweils signifikant. Allerdings ist der Unterschied zu Beginn der Messungen (erste Abreinigung von neuem Filter) am größten und sinkt mit zunehmender Versuchsdauer und Anzahl der Abreinigungszyklen. Insbesondere für 140 °C scheinen die Ergebnisse zum Versuchsende noch weit von einem stationären Zustand entfernt zu sein. Zur eindeutigen Quantifizierung der temperaturabhängigen Unterschiede sind Langzeituntersuchungen bis zur Einstellung der stationären Zustände erforderlich.

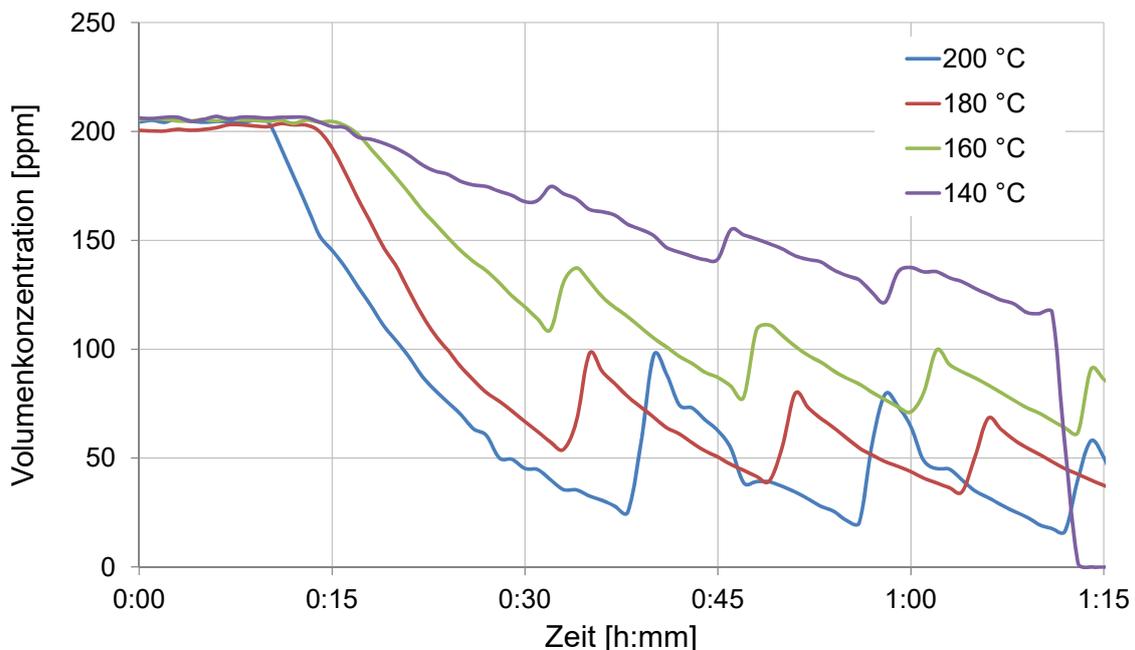


Abbildung 15: Konzentrationsverläufe von NO im Reingas für unterschiedliche Temperaturen, Δp 10 mbar, Filter Standard

Insgesamt ist der NO-Umsatz im betrachteten Temperaturbereich jedoch sehr gut. Insbesondere der Einsatz des Materials zur Reduzierung von NO_x-Spitzen und zur sicheren Einhaltung des Grenzwertes unter Ausnutzung des NH₃-Schlupfs hinter einer SNCR scheint mit einem NO-Umsatz von fast 50 % auch bei Temperaturen von 140 °C möglich.

Immer, wenn für einen Versuch ein neues Filtertuch verwendet wird, erhöht sich der NO-Umsatz über die Versuchszeit und die Anzahl der Abreinigungszyklen. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass die Poren und Hohlräume des Filtertuchs zunächst mit Feinstpartikeln aus dem Partikelkollektiv des Katalysators besetzt werden. Diese Partikel lassen sich durch den Druckstoß nicht mehr abreinigen. Erst nach „Sättigung“ des Filtermaterials mit Partikeln wird für den NO-Umsatz ein stationärer Wert erreicht. Weiterführende Untersuchungen dazu finden sich in Kapitel 2.7.2.3.

2.7.2.2 Parameter MnO_x-Anteil im Staub

Durchgeführte Arbeiten:

Bei der für den großtechnischen Einsatz geplanten Anwendung wird sich der Filterkuchen auf dem Schlauchfilter aus unterschiedlichen Stäuben zusammensetzen, z. B. Flugasche und andere Additive. Deshalb wurden Versuche zur Verdünnung des Katalysatormaterials durchgeführt. Um Querreaktionen der Schadgase NO und NH₃ mit dem Staub auszuschließen, wurde der Teststaub Pural NF für die Mischung eingesetzt. Das inerte Verhalten gegenüber NO und NH₃ wurde zuvor in Tests nachgewiesen.

Es wurden Mischungen zwischen MnO_x-Katalysator und Pural NF in den Verhältnissen 75:25, 50:50 und 25:75 hergestellt. Die Untersuchungen wurden bei 200 und 160 °C durchgeführt.

Erzielte Ergebnisse:

Abbildung 16 zeigt den Konzentrationsverlauf von NO für die Staubmischungen mit unterschiedlichen Anteilen an MnO_x-Katalysator.

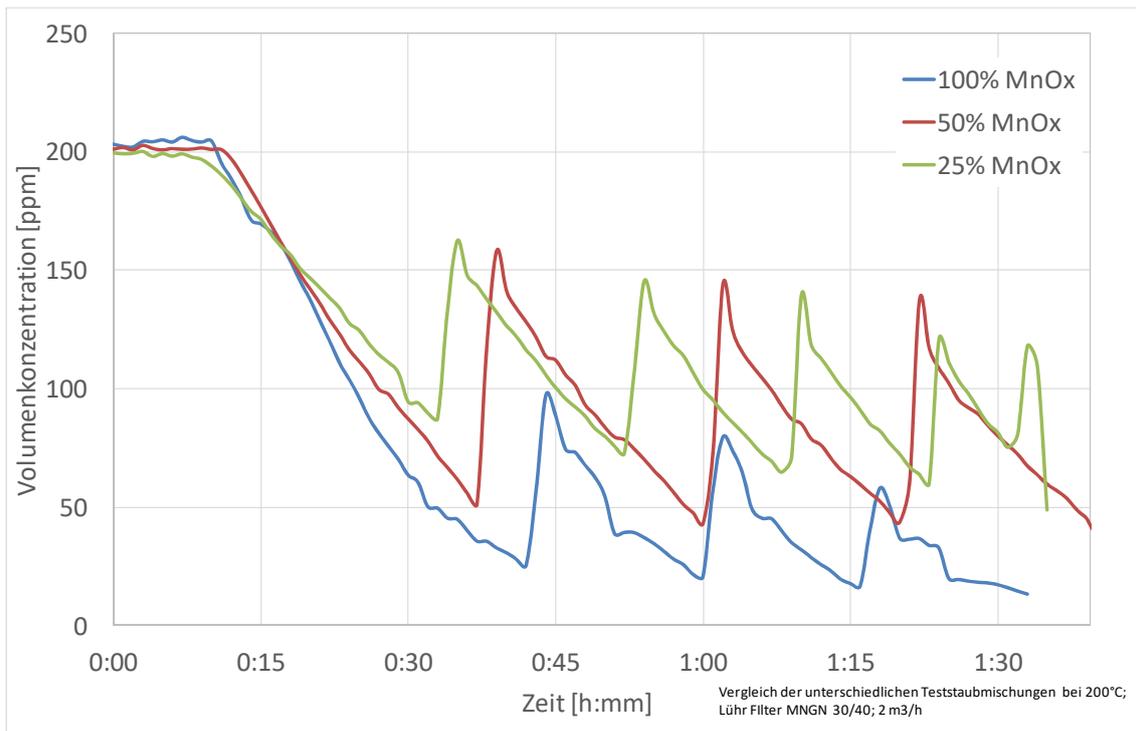


Abbildung 16: Konzentrationsverläufe von NO im Reingas für unterschiedliche Mischungen aus MnO_x-Katalysator und Pural NF, Δp 10 mbar, 200 °C, Filter Standard

Während die NO-Umsetzung bei 100 % Katalysator im Staub zum Ende der Versuchszeit zwischen > 75% und 90 % lag, sank diese bei einer Verdünnung auf 25 % Katalysator im Staub auf NO-Konzentrationswerte zwischen 125 und 60 ppm. Die Minderung von NO verringert sich damit deutlich. Interessant ist dabei die Betrachtung des NO-Verlaufs kurz vor und nach der Abreinigung. Dieser Unterschied ist deutlich größer als bei reinem Katalysatorstaub. Offensichtlich wird das Gemisch durch den Druckstoß leichter aus dem Filtertuch ausgetragen. Durch die Besetzung der freien Durchgänge durch inertes Material reduziert sich der NO-Umsatz deutlicher, als es bei den Untersuchungen mit reinem Katalysatormaterial der Fall ist. Offensichtlich passiert ein größerer Anteil des Gases das Filter, ohne in Kontakt mit dem Katalysator gekommen zu sein.

Mit einer Minderung der NO-Konzentration von 200 ppm auf < 125 ppm (> 37 %) im ungünstigsten und ca. 60 ppm im günstigsten Fall sind weiterhin Optionen für den großtechnischen Einsatz gegeben.

Bei 160 °C ergibt sich ein vergleichbares Ergebnis bei erwartungsgemäß etwas schlechteren NO-Umsätzen. Bei einem Anteil von 25 % MnO_x-Katalysator im Staub liegen die NO-Reingaswerte zwischen 100 ppm vor und 150 ppm nach der Abreinigung.

2.7.2.3 Parameter Filterkuchen

Durchgeführte Arbeiten:

Wie die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt haben, ist der NO-Umsatz auch vom Aufbau des Filterkuchens abhängig. Deshalb wurden Untersuchungen zum Einfluss der Grundbelegung des Filters durchgeführt. Es wurde untersucht,

- welcher NO-Umsatz durch die Grundbelegung des Filters erreicht wird.
- Welcher NO-Umsatz durch eine geringe Menge Katalysator erreicht wird. Die auf den Filter aufgebrauchte Menge entspricht einem Druckverlust von 2 mbar.
- welchen Einfluss ein auf die geringe Menge Katalysator entsprechend $\Delta p=2$ mbar aufgebrauchter Druckverlust auf den NO-Umsatz hat.
- die Abhängigkeit des NO-Umsatzes von der Dicke des Filterkuchens.

Die Versuche wurden gemäß der standardisierten Vorgehensweise und bei 200 °C durchgeführt.

Erzielte Ergebnisse:

In Abbildung 17 sind die NO- und NH₃-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Filterschicht dargestellt.

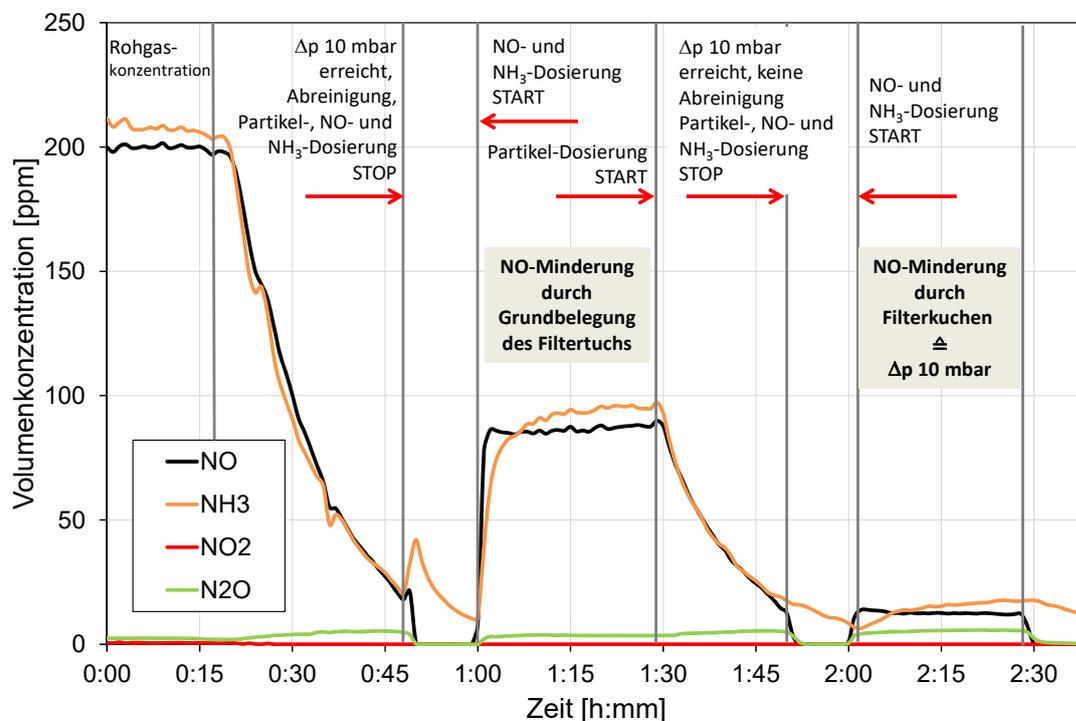


Abbildung 17: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas für unterschiedliche Betriebszustände, 200 °C, Filter Standard

Nach Aufbau des Filterkuchens entsprechend einem Druckverlust von 10 mbar sinkt die NO-Konzentration auf 20 ppm ab. Die Partikel- und Schadgasdosierung wird gestoppt und das Filter abgereinigt. Nach erneutem Start der Schadgasdosierung stellt sich ein NO-Reingaswert von ca. 80 ppm ein. Der Umsatz von 200 auf 80 ppm wird allein durch das Katalysatormaterial erreicht, das durch den Druckstoß nicht vom Filter abgereinigt worden ist. Allein die Grundbelegung des Filters erzeugt damit einen NO-Umsatz von 60 %.

Nach erneutem Start der Partikeldosierung wird wiederum ein Filterkuchen entsprechend 10 mbar Druckverlust aufgebaut. Im zweiten Teil der Untersuchung wird der Filterkuchen nicht abgereinigt. Der sich ergebende NO-Reingaswert liegt in guter Übereinstimmung zu den in Kapitel 2.7.2.1 dargestellten Ergebnissen bei 20 ppm, was einem Umsatz von 90 % entspricht.

Dieses Ergebnis ist auch ein weiteres starkes Indiz dafür, dass die Flugphase keinen Beitrag zum NO-Umsatz leistet. Anderenfalls müsste der NO-Reingaswert bei maximalem Differenzdruck ohne Partikeldosierung oberhalb des Wertes liegen, der sich bei kontinuierlicher Partikeldosierung ergibt.

Weitere Erkenntnisse zum Einfluss der Grundbelegung des Filtertuchs mit Katalysatormaterial liefert der folgende Versuch. Abbildung 18 zeigt den Beitrag einer dünnen Filterhilfschicht zum NO-Umsatz.

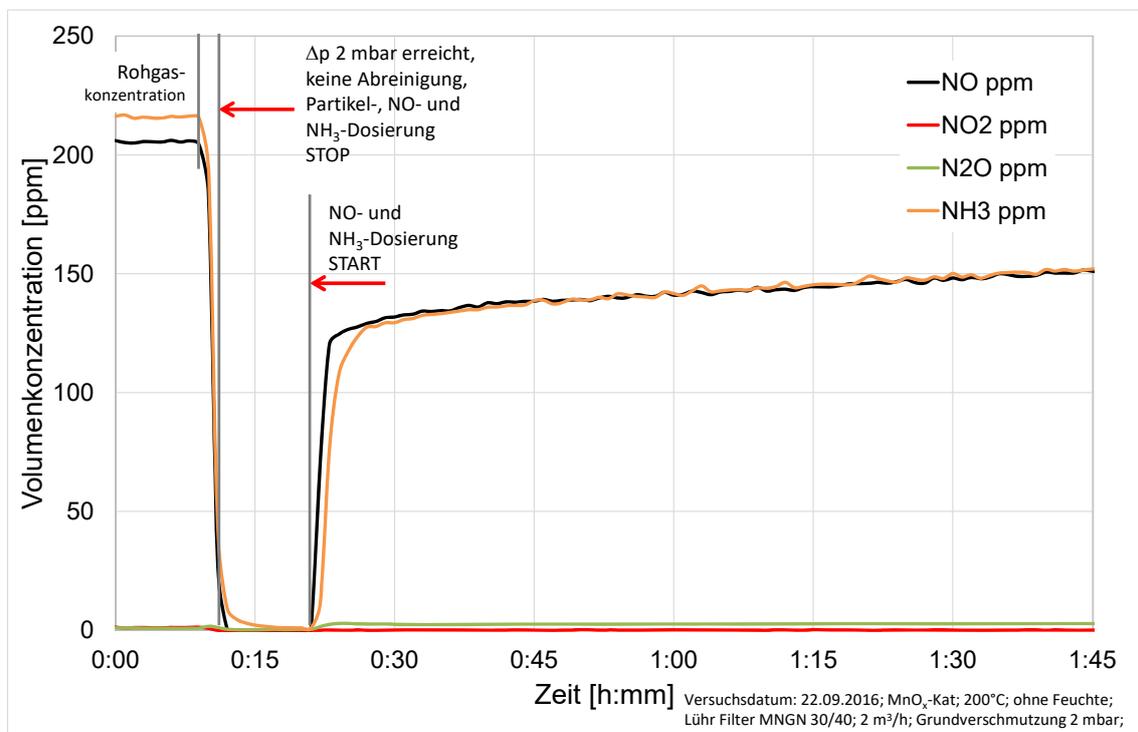


Abbildung 18: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas mit geringer Katalysatormenge, Δp 2 mbar, 200 °C, Filter Standard

Die Vorgehensweise entspricht dem Standard, die Partikeldosierung wird bei einem Druckverlust von 2 mbar jedoch gestoppt. Somit hat sich erst eine dünne Partikelschicht auf der Oberfläche des Filtertuchs gebildet. Aufgrund des geringen Differenzdrucks über den Filter ist zu erwarten, dass es noch nicht zu einem bedeutenden Eintrag von Feinstpartikeln in das Filtertuch gekommen ist.

Die Vorlage einer dünnen Katalysatorschicht entsprechend einem Druckverlust von 2 mbar mindert die NO-Konzentration von 200 ppm auf zunächst ca. 130 ppm; der Wert steigt innerhalb von 60 Minuten auf ca. 150 ppm und ist somit fast doppelt so hoch wie der durch die Grundbelegung erreichte NO-Reingaswert.

Um die Ergebnisse abzusichern wurde ein weiterer Versuch durchgeführt:

Zunächst werden die Konzentrationen von NO und NH₃ auf 200 ppm eingestellt, danach jedoch wieder abgeschaltet. Anschließend erfolgt die Dosierung des MnO_x-Katalysators bis zu einem Differenzdruck über den Filter von 2 mbar. Danach wird Pural NF bis zu einem Differenzdruck über den Filter von 10 mbar dosiert. Dann wird die Partikeldosierung gestoppt (der Filter wird nicht abgereinigt) und die NO und NH₃-Dosierung gestartet. Den Konzentrationsverlauf zeigt Abbildung 19:

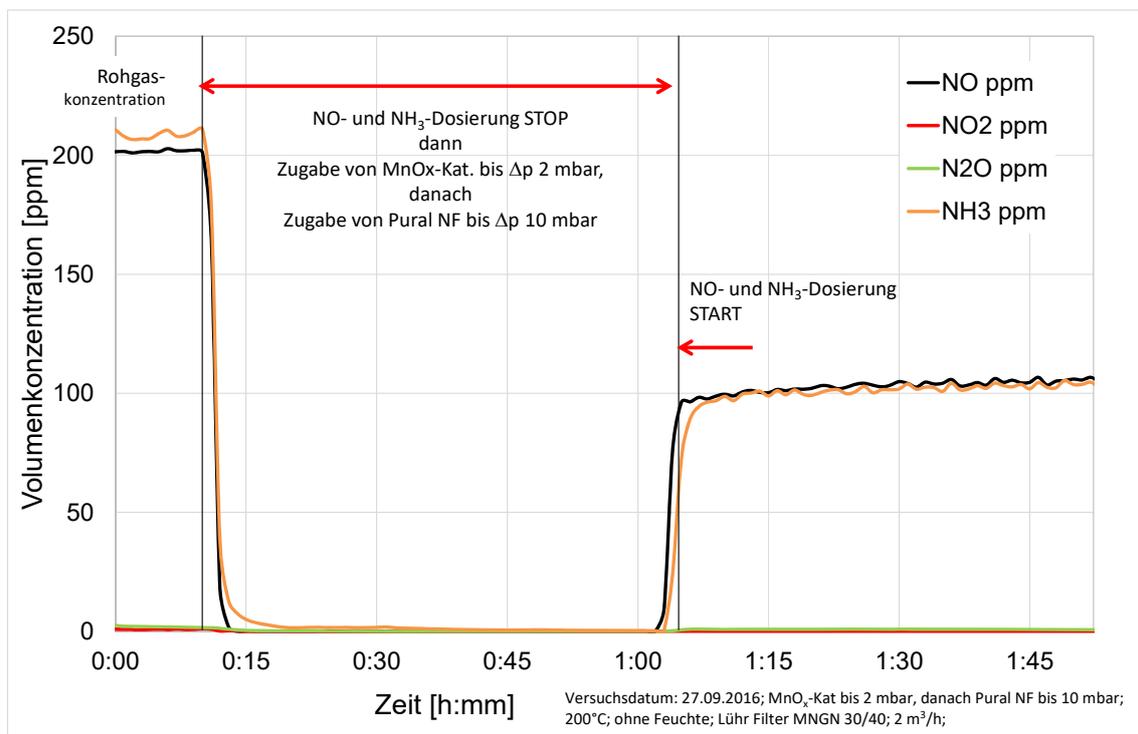


Abbildung 19: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas mit geringer Katalysatormenge bis Δp 2 mbar und Pural NF bis Δp 10 mbar, 200 °C, Filter Standard

Mit einem aufgeprägten Differenzdruck von zusätzlich 8 mbar kann ohne Erhöhung der Katalysatormenge die NO-Minderung um 25 % von 150 auf 100 ppm gesteigert werden.

Diese Steigerung ist auf eine bessere/vollständigere Besetzung der Filterporen mit Katalysatormaterial zurückzuführen.

Im nächsten Schritt stellt sich die Frage, ab welchem Differenzdruck es zu einer nahezu vollständigen Sättigung des Filterfließes mit Katalysatormaterial kommt. Dazu wurden Untersuchungen mit Differenzdrücken über den Filter zwischen 10 und 16 mbar und bei 180 °C durchgeführt. Abbildung 20 zeigt die Konzentrationsverläufe. Eine Übersicht über die wesentlichen NO-Konzentrationen und Minderungsgrade gibt Tabelle 2.

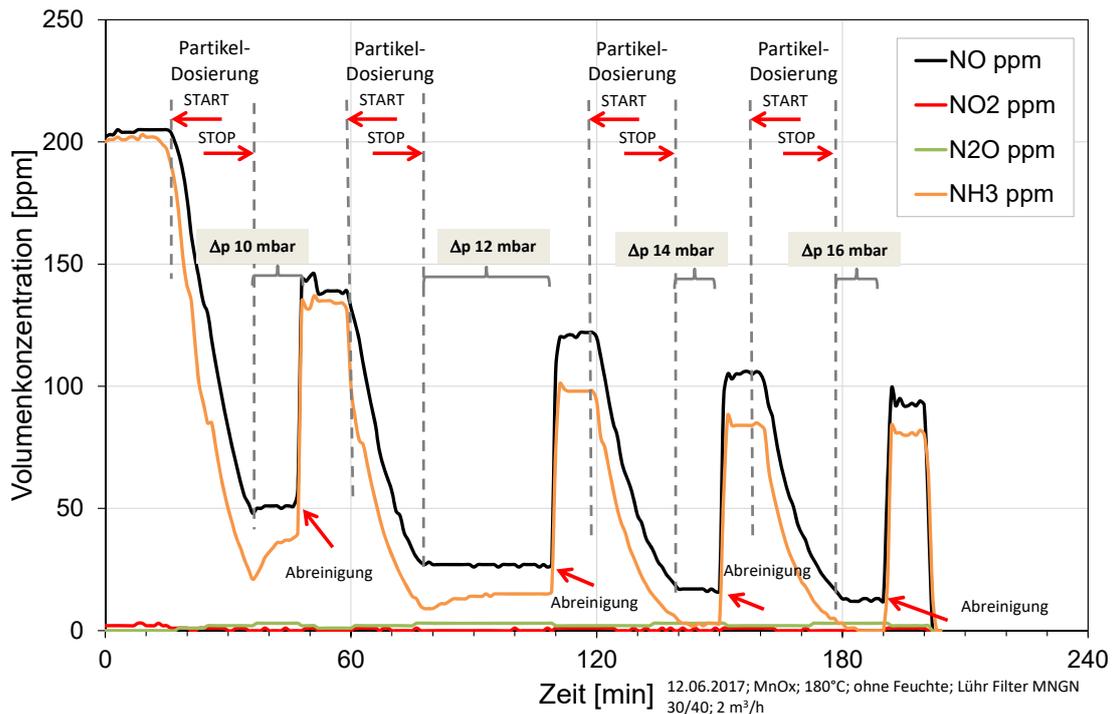


Abbildung 20: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas für unterschiedliche Differenzdrücke, 180 °C, Filter Standard

Tabelle 2: Übersicht über NO-Reingaswerte und Minderungsraten für unterschiedliche Differenzdrücke

| Druckdifferenz [mbar] | vor Abreinigung | | nach Abreinigung | | Differenz vor/nach Abreinigung [ppm] / [%] |
|--------------------------|-----------------|---------------------|------------------|---------------------|---|
| | NO [ppm] | NO Minderung [%] | NO [ppm] | NO Minderung [%] | |
| 10 | 51 | 75 | 139 | 32 | 88 / 43 |
| 12 | 27 | 87 | 122 | 41 | 95 / 46 |
| 14 | 17 | 92 | 106 | 48 | 89 / 44 |
| 16 | 12 | 94 | 93 | 55 | 81 / 39 |

Wie die Übersicht über die wesentlichen NO-Konzentrationen und –Minderungsraten zeigt, hat der Differenzdruck einen entscheidenden Einfluss auf die Reingaskonzentrationen. Ursächlich dafür ist nicht nur die Katalysatormenge bzw. die Filterkuchendicke, die mit steigender Druckdifferenz über den Filter ebenfalls zunimmt, sondern auch der Druck, mit dem das Katalysatormaterial in die Filtertuchmatrix gedrückt wird. Dieses zeigen die Daten „nach Abreinigung“.

Die größten Unterschiede zwischen den Druckstufen gibt es zwischen 10 und 14 mbar. Eine weitere Erhöhung auf 16 mbar erbringt nur noch einen moderaten Zuwachs im Minderungsgrad von 2 %.

2.7.2.4 Untersuchungen zum Ammoniak-Schlupf

Durchgeführte Arbeiten:

Die bisher dargestellten Untersuchungen wurden mit einem Verhältnis NO:NH₃ von 1:1 durchgeführt. Damit wurde genügend Reaktionsmittel für eine 100 %ige NO-Minderung angeboten. Im großtechnischen Betrieb ist neben der NO-Minderung auch die Konzentration des nicht abreagierten Ammoniaks, dem sog. NH₃-Schlupf mit einem Grenzwert belegt. Dieser ist im Abgas z. B. hinter Abfallverbrennungsanlagen mit 10 mg/m³_{i.N.tr.} entsprechend 13 ppm festgelegt.

Deshalb wurde untersucht, ab welchem stöchiometrischen Verhältnis NO:NH₃ Ammoniak-schlupf auftritt¹. Dazu wurde NO mit einer Konzentration von 205 ppm (entsprechend 0,28 L/min) dosiert und die NH₃-Dosierung beginnend von 0,06 L/min (kleinste Einstellung am MassFlowController) schrittweise um jeweils 0,01 L/min erhöht. Die Versuche wurden bei 180 °C und einem Differenzdruck von 14 mbar durchgeführt.

Erzielte Ergebnisse:

Erste orientierende Messungen zeigten eine NH₃-Anzeige am FTIR bei einer NO:NH₃-Stöchiometrie nahe 1:1, siehe Abbildung 21. Weiterhin zeigt die Messung deutlich, dass es bei unterstöchiometrischer Dosierung von NH₃ zunächst zur Oxidation von NO zu NO₂ kommt. Mit zunehmendem NH₃-Angebot geht auch die NO₂-Konzentration stetig gegen 0. Zwischen den einzelnen Erhöhungen in der NH₃-Dosierung wurde der stationäre Zustand

¹ Die Stöchiometrie lässt sich aus der dosierten Menge ableiten, da für NO und NH₃ Prüfgase mit gleichen Schadgaskonzentrationen verwendet wurden

nicht (immer) erreicht, so dass der kritische Bereich ab 0,24 L/min wiederholt wurde, siehe Abbildung 22.

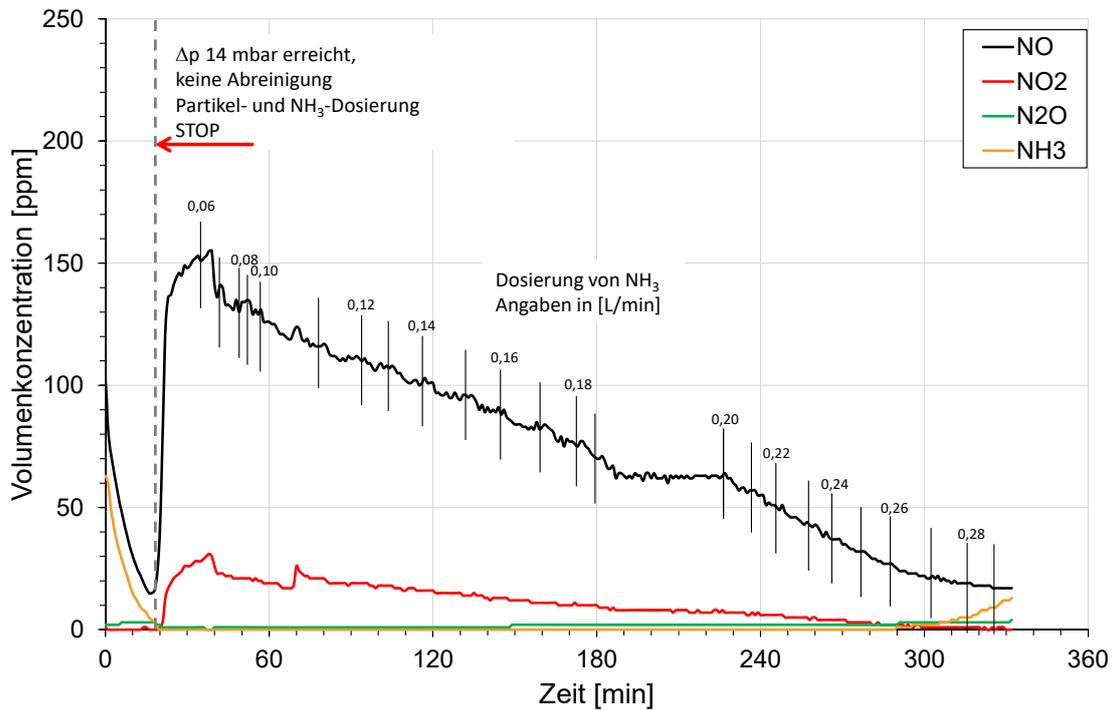


Abbildung 21: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas bei schrittweiser Erhöhung der NH₃-Menge, Δp 14 mbar, 180 °C, Filter Standard

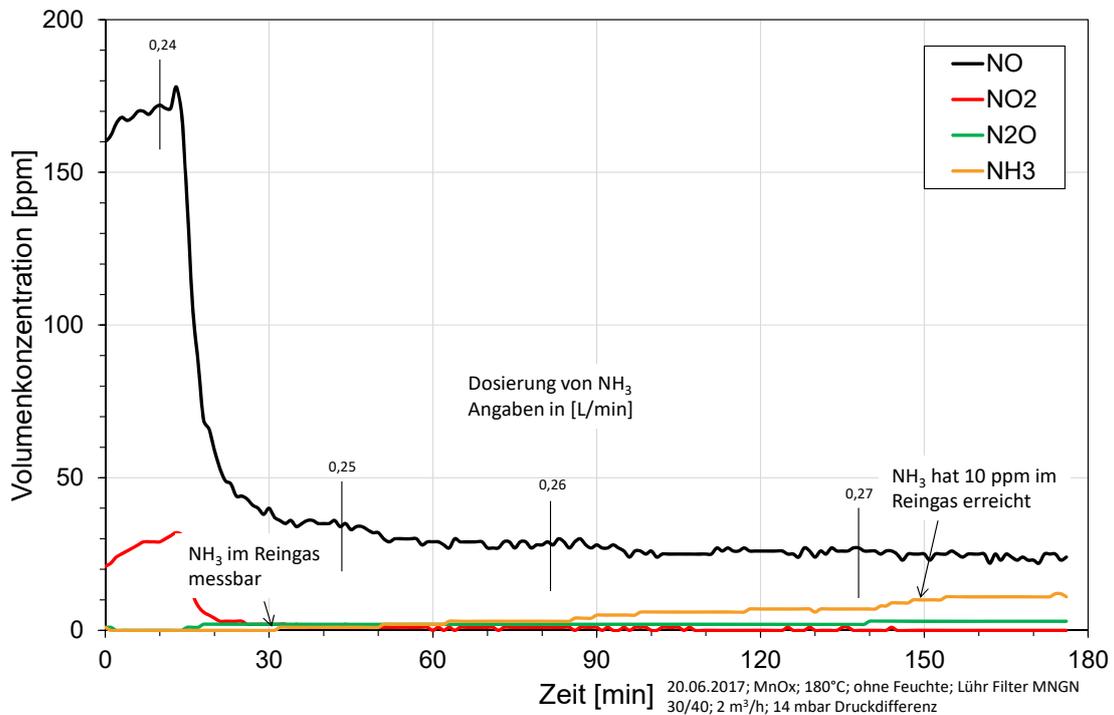


Abbildung 22: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas bei schrittweiser Erhöhung der NH₃-Menge ab 0,24 L/min, Δp 14 mbar, 180 °C, Filter Standard

In der detaillierten Untersuchung zeigt sich, dass es ab 0,24 L/min NH₃ (Stöchiometrie NO:NH₃ 1:0,86) zu einem geringen NH₃-Schlupf von 1 ppm kommt. Die NO-Konzentration liegt dabei bei 35 ppm. Bei einer weiteren Erhöhung der NH₃-Dosierung sinkt die NO-Konzentration nur noch langsam bei gleichzeitig steigendem NH₃-Schlupf. Bei maximalem Differenzdruck ohne Partikeldosierung wird ein NH₃-Schlupf > 10 ppm erst bei einer Stöchiometrie von 1:0,96 und einer NO-Reingaskonzentration von ca. 25 ppm erreicht. Dieses Ergebnis unterstreicht die gute Performance des entwickelten Katalysatormaterials.

2.7.2.5 Desaktivierung durch Feuchte

Durchgeführte Arbeiten:

Alle bisher dargestellten Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit des MnO_x-Katalysators wurden ebenfalls mit feuchtem Abgas durchgeführt. Die Feuchte wurde im Bereich zwischen ca. 6 und 25 Vol.% variiert.

Erste Ergebnisse und weiterführende Untersuchungen:

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse an ausgewählten Versuchen erläutert. In Abbildung 23 ist der Konzentrationsverlauf von NO und NH₃ in Anwesenheit von Feuchte dargestellt.

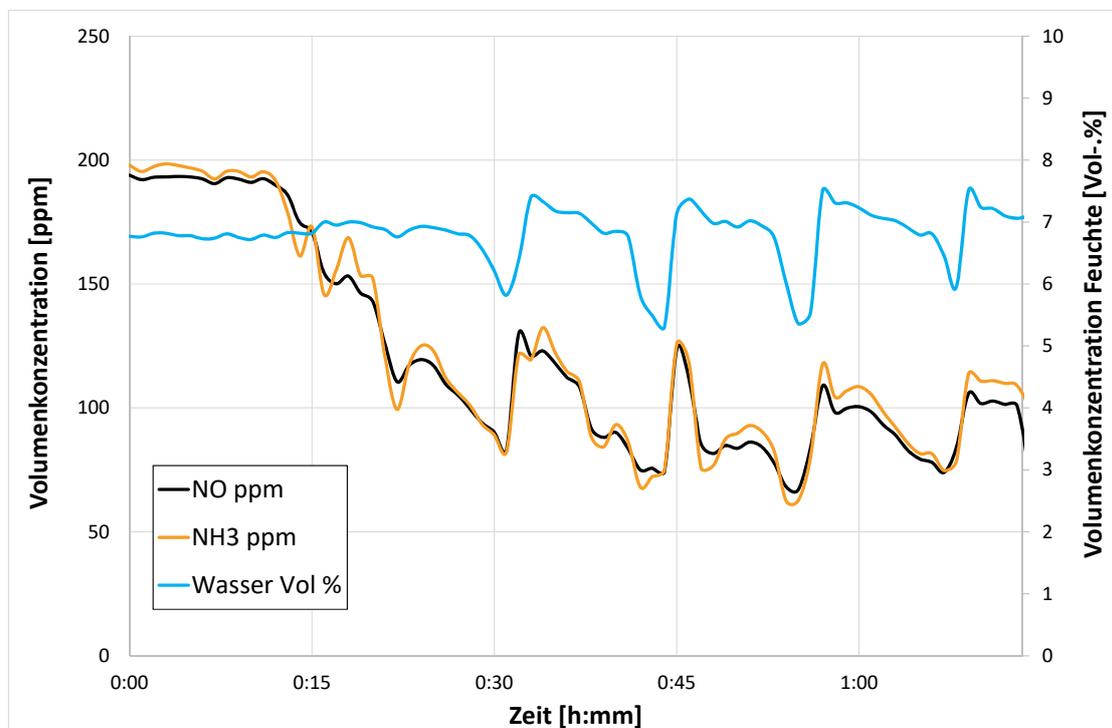


Abbildung 23: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas bei Dosierung des MnO_x-Katalysators, Δp 10 mbar, 200 °C, 7 Vol.% Feuchte, Filter Standard

Die sich dabei einstellende minimale NO-Konzentration liegt bei 67 ppm entsprechend einem Abscheidegrad von 67 % und damit um ca. 40 ppm höher als bei trockenem Abgas. Unerwarteter Weise folgt die Feuchte-Konzentration dem Abreinigungszyklus des Filters. Die Konzentrationsverläufe zeigten erhebliche Unstetigkeiten, so dass das Ergebnis zunächst in Frage gestellt wurde.

Es folgten umfangreiche Untersuchungen zur Feuchtedosierung, die innerhalb einer Masterarbeit durchgeführt wurden. Die dosierte Menge an Wasserdampf ist abhängig vom Luftvolumenstrom, der durch die Blasensäule geleitet wird, sowie von der Temperatur und vom Füllstand der Blasensäule. Untersucht wurden die Korrelation dieser drei Parameter sowie die Übereinstimmung zur Messung am FTIR und am Feuchtesensor (bis 90 °C). Anhand der Ergebnisse konnten die Einstellungen zur Feuchtedosierung optimiert werden. Außerdem wurde die Genauigkeit der NO-Messung analysiert. Es ist bekannt, dass sich die vom FTIR aufgenommenen Spektren von NO und H₂O überlagern. Deshalb ist bereits vom Hersteller durch die Berücksichtigung eines Faktors in der Software die Möglichkeit zur Korrektur des angezeigten Wertes gegeben. Grundvoraussetzung ist jedoch die individuelle Aufnahme der Spektren für das jeweilige Gerät. Außerdem ist der Faktor fest und wird nicht an den jeweiligen Feuchtegehalt des Probegases angepasst. Standardmäßig wird er für einen Feuchtegehalt von 10 Vol.% ermittelt und in der Software hinterlegt.

Darüber hinaus zeigte sich, dass das FTIR bei Anwesenheit von Feuchte aber ohne Schadgasdosierung eine NO-Konzentration anzeigt. Dieser Wert wird im Folgenden als Offset-Wert bezeichnet.

Nach intensivem Austausch mit dem Hersteller und Durchführung aller diskutierten Optimierungsmöglichkeiten bleibt in Abhängigkeit von der NO-Konzentration und dem Feuchtegehalt ein relativer Fehler zwischen 2 und 20 % bestehen. Der Offset-Wert liegt zwischen 1 ppm (bei 5 Vol.% Feuchte) und 16 ppm (bei 25 Vol.% Feuchte). Die absoluten Abweichungen mit optimierten Einstellungen und unter Berücksichtigung der Offset-Werte zeigt Abbildung 24.

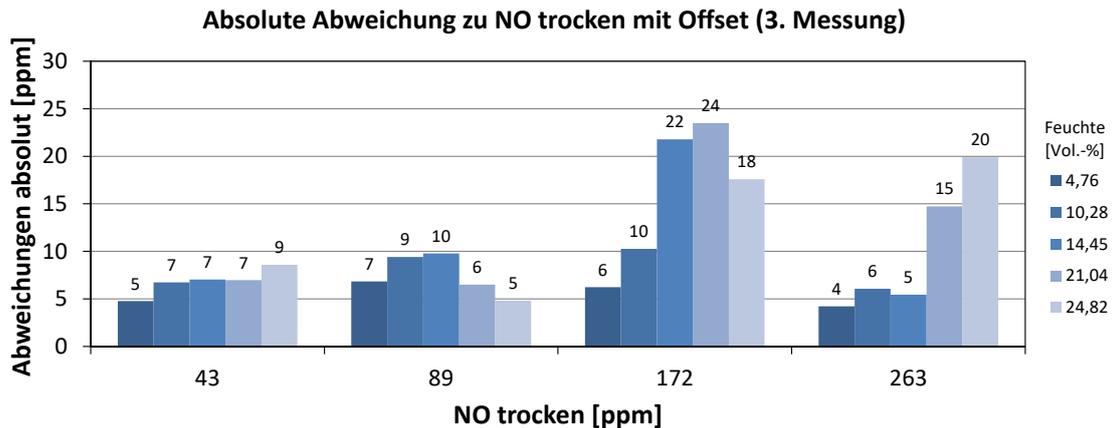


Abbildung 24: Absolute Abweichungen der Messwerte zu NO im trockenen Gas unter Berücksichtigung der NO-Offset-Werte, 200 °C, optimierte Einstellungen

Der größte relative Fehler ergibt sich bei hohen Feuchten und niedrigen NO-Konzentrationen. Da es keinen funktionalen Zusammenhang zwischen den Parametern gibt, wird auf eine Korrektur der angezeigten Messwerte für die im Folgenden dargestellten Auswertungen verzichtet. Für die Beurteilung der Ergebnisse ist wesentlich, dass die Fehler bei der Anzeige der NO-Konzentrationen bei Anwesenheit von Feuchte immer zu Mehrbefunden führen. Damit ist die auf Basis der Ergebnisse abgeleitete Leistungsfähigkeit des Materials eher konservativ.

Erzielte Ergebnisse:

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen lassen sich die folgenden Ergebnisse zusammenfassen:

In Anwesenheit von Feuchte sinkt die Aktivität des Katalysatormaterials. Der NO-Umsatz wird geringer.

Abbildung 25 zeigt beispielhaft den Konzentrationsverlauf für NO und NH₃ bei einem Feuchtegehalt im Rohgas von 16 Vol.%, 200 °C und einem maximalen Differenzdruck über den Filter von 10 mbar. Die Messung wurde innerhalb der in Kapitel 2.8 beschriebenen Untersuchungen zum Alterungsverhalten des Materials durchgeführt.

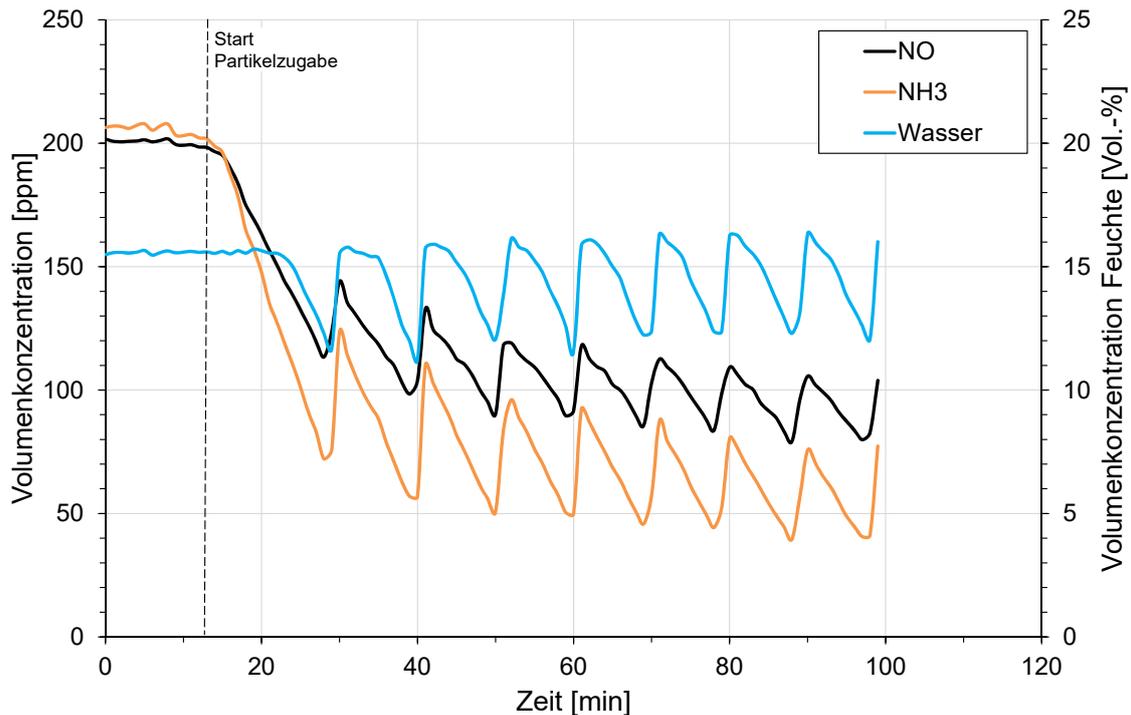


Abbildung 25: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas bei Dosierung des MnO_x-Katalysators, Δp 10 mbar, 200 °C, 16 Vol.% Feuchte, Filter Standard gebraucht, Rezirkulation 7

Zunächst bestätigt die Untersuchung den Verlust von Katalysatoraktivität unter Anwesenheit von Feuchte. Die NO-Konzentration liegt zum Ende des Versuchs zwischen 50 ppm vor und 100 ppm nach der Abreinigung des Filterkuchens und bestätigt das o. g. Ergebnis (vergleiche Abbildung 23, S. 39). Auch die eindeutige Abhängigkeit des Feuchtegehalts im Reingas vom Abreinigungszyklus wird unterstrichen.

Unterschiedlich ist hingegen die Höhe der Schwankungen im Feuchtegehalt. Während die Differenz bei 7 % Feuchte im Rohgas ca. 2 % beträgt, schwankt der Feuchtegehalt im Reingas bei 16 % Feuchte im Rohgas zwischen 11 und 16 %. Außerdem ist die NH₃-Konzentration deutlich niedriger als die NO-Konzentration. Im trockenen Abgas sind die Konzentrationsverläufe und –niveaus nahezu gleich, eine stöchiometrischen Dosierung NO:NH₃ von 1:1 vorausgesetzt.

Mit Beginn der Partikelzugabe und der Belegung des Filtertuchs mit Katalysatormaterial setzt die Minderung von NO (und NH₃) im Reingas ein. Für wenige Minuten fällt die NH₃-Konzentration in gleichem Maße wie die NO-Konzentration ab, dann jedoch überproportional. Erst einige Minuten später fällt auch der Feuchtegehalt stetig ab.

Dieser Befund ließe sich zum einen durch eine Adsorption von Wasser auf dem Katalysatormaterial erklären, zum anderen durch eine Querreaktion zwischen NH₃ und Wasser, die durch das Katalysatormaterial initiiert wird.

Zur Klärung des Sachverhalts wurde die Adsorption von Wasser auf dem Katalysator untersucht. Dazu wurde nur Katalysatormaterial dosiert, kein NO und NH₃. Das Ergebnis zeigt Abbildung 26:

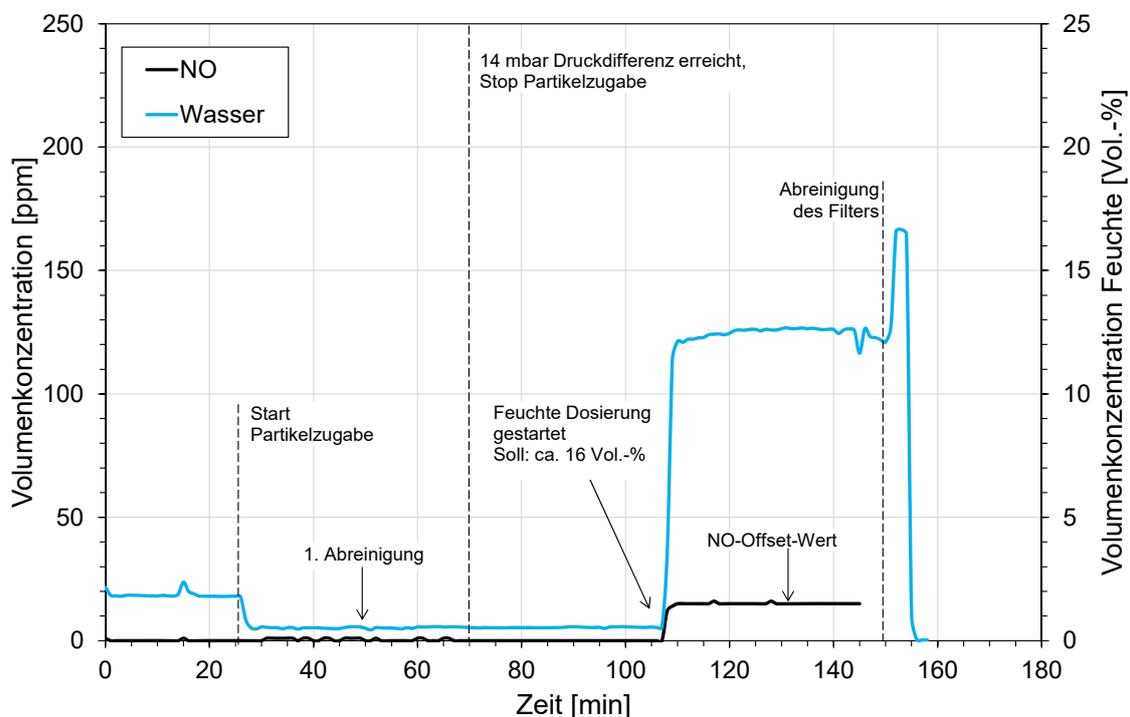


Abbildung 26: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas bei Dosierung des MnO_x-Katalysators, Δp 14 mbar, 180 °C, 16 Vol.% Feuchte, Filter Standard

Bei stehender Filterschicht (Filterkuchenaufbau bis Sollwert des Differenzdrucks hier 14 mbar, Abschalten der Partikeldosierung, keine Abreinigung) wurde ein Feuchtegehalt hinter Filter von knapp 13 Vol.% vermessen und damit gut 3 % weniger als dosiert.

Damit kann festgehalten werden:

Das Katalysatormaterial adsorbiert Feuchte aus dem Gas. Das Maß der Adsorption ist abhängig vom Feuchtegehalt, der Temperatur und der Filterkuchendicke.

Zur weiteren Diskussion des Sachverhaltes werden die in Abbildung 27 dargestellten Ergebnisse herangezogen. Dabei handelt es sich um einen Versuch zur Klärung der Abhängigkeit zwischen NO-Umsatz und Filterkuchendicke. Derselbe Versuch mit trockenem Abgas wurde bereits in Kapitel 2.7.2.3 diskutiert, vergleiche Abbildung 18, Seite 34.

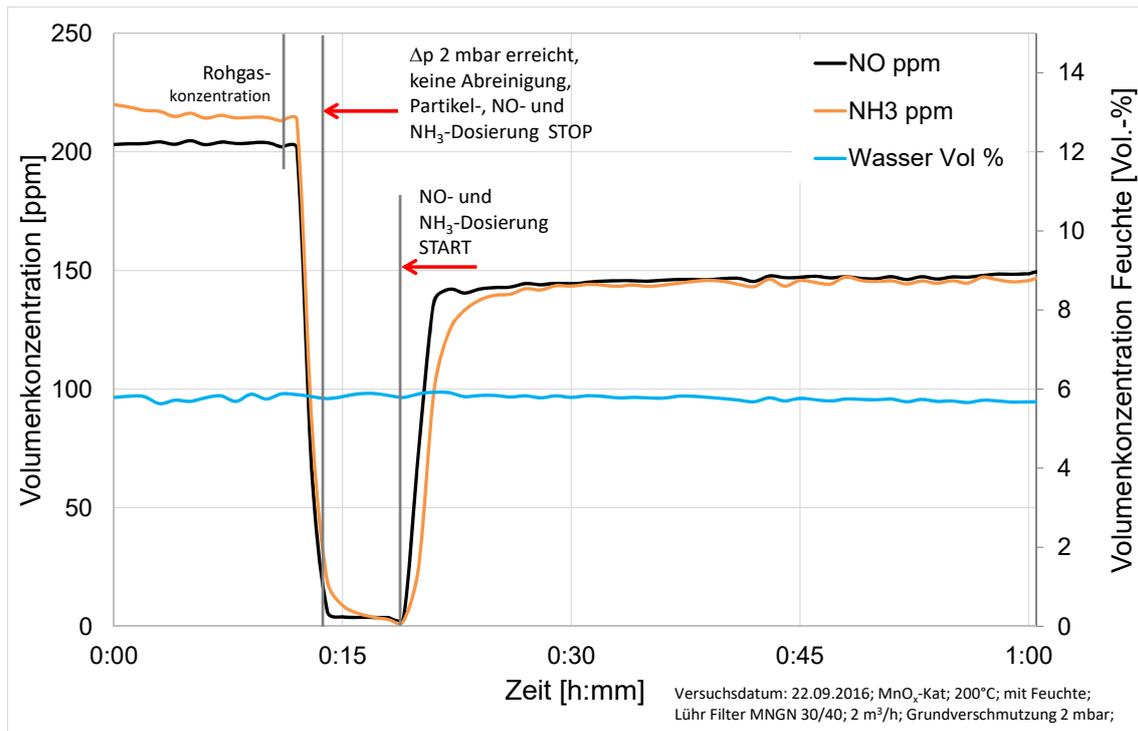


Abbildung 27: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas mit geringer Katalysatormenge, Δp 2 mbar, 200 °C, 7 Vol.% Feuchte, Filter Standard

Zunächst kann festgehalten werden, dass bei einer nur geringen Belegung des Filters mit Katalysatormaterial keine Adsorption von Feuchte am Katalysatormaterial stattfindet bzw. eine evtl. stattfindende Adsorption zu keiner messbaren Verringerung des Feuchtegehaltes hinter Filter führt. Dieser Befund scheint unabhängig vom Feuchtegehalt zu sein, vergleiche Abbildung 25 und Diskussion zum Verlauf nach Partikeldosierung.

Der Vergleich der Versuche mit trockenem (Abbildung 18) und feuchtem Abgas (Abbildung 27) zeigt, dass die dosierte Feuchte von ca. 7 Vol.% auch nicht zu einem Aktivitätsverlust des Katalysatormaterials führt. Im trockenen Abgas wird zwar anfänglich mit einer NO-Konzentration von 130 ppm ein etwas besserer NO-Umsatz erreicht; dieser steigt jedoch stetig auf ebenfalls 150 ppm an.

Im Gegensatz dazu scheint der Feuchtegehalt einen wesentlichen Einfluss auf die NH₃-Konzentration zu haben. Während bei 7 Vol.% Feuchte die NH₃-Konzentration in Verlauf und Niveau der NO-Konzentration folgt, fällt die NH₃-Konzentration bei 16 Vol.% Feuchte nur kurz nach Start der Partikeldosierung und deutlich vor Abfall des Feuchtegehalts im Reingas überproportional ab.

Zur weiteren Diskussion möglicher Querreaktionen zwischen NH₃ und der Abgasfeuchte werden die Ergebnisse des Versuchs zum NH₃-Schlupf im feuchten Abgas herangezogen. Die Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 28 dargestellt.

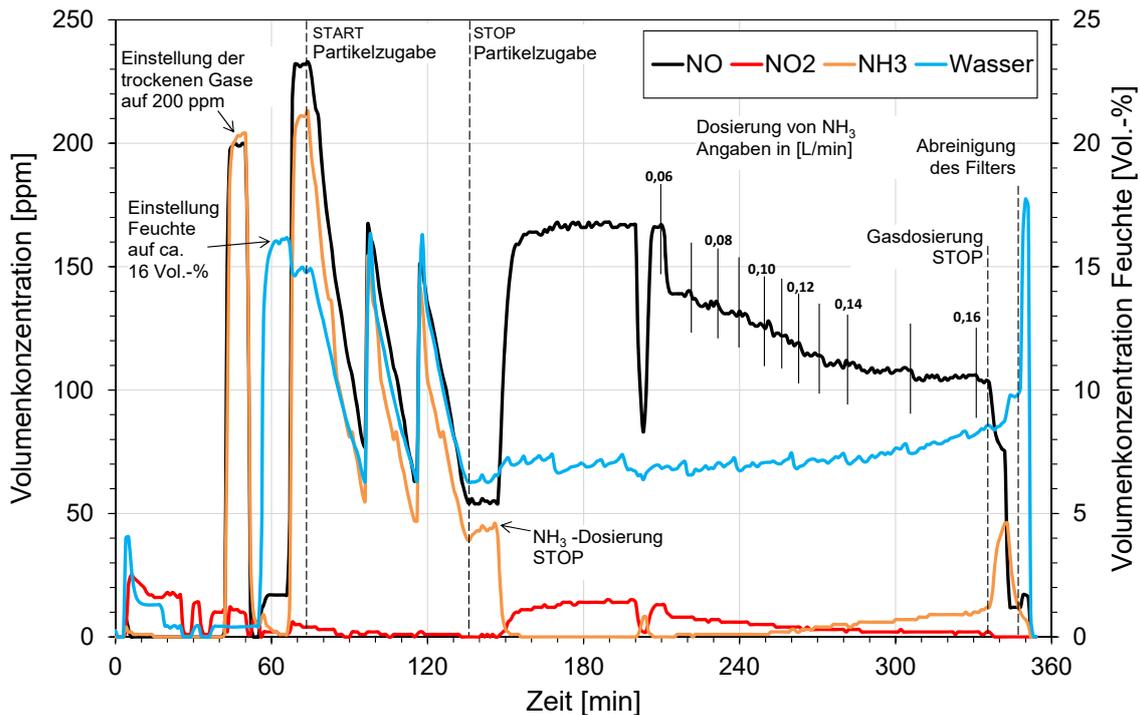


Abbildung 28: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas bei schrittweiser Erhöhung der NH₃-Menge, Δp 14 mbar, 180 °C, 16 Vol.-% Feuchte, Filter Standard

Zunächst wurden die Konzentrationen von NO und NH₃ im trockenen Abgas auf 200 ppm eingestellt. Danach erfolgte die Einstellung der Feuchte auf 16 Vol.-% ohne Schadgase, hierbei ist der Offset-Wert der NO-Konzentration zu sehen. Mit dem Start der Dosierung von NO und NH₃ fällt der Wert der Feuchte. Dieser Minderbefund tritt nach Dosierung der Partikel nicht mehr auf. Bei den darauf folgenden zwei Abreinigungszyklen liegt der Feuchtegehalt im Reingas unmittelbar nach Abreinigung beim Eingangswert von 16 Vol.-%. Allerdings ist die Schwankung im Feuchtegehalt (9-10 %) und damit die an der Filterschicht adsorbierte Feuchtemenge deutlich höher als bei einem Differenzdruck von 10 mbar und einer Temperatur von 200 °C, vergleiche Abbildung 25, Seite 42. Außerdem folgt der Abfall der Feuchte deutlich schneller auf die Partikeldosierung.

Vergleichbar zum in Abbildung 25 dargestellten Versuch fällt die NH₃-Konzentration nach Partikeldosierung deutlich unter die NO-Konzentration ab. Hier tritt also wiederum ein bisher nicht zu erklärender Verbrauch von NH₃ auf.

Nach Ausschalten der Schadgasdosierung stabilisiert sich der Feuchtegehalt im Reingas zunächst bei 7 Vol.-% und steigt über die Versuchsdauer bis auf 8 Vol.-% an.

Die schrittweise Erhöhung der NH₃- Dosierung ergibt im Vergleich zum Versuch mit trockenem Abgas (vergleiche Abbildung 21, Seite 38) die folgenden Ergebnisse:

Bereits mit Zudosierung von NH_3 von 0,06 L/min wird NH_3 im Reingas detektiert. Der NO-Umsatz ist vergleichbar mit dem im trockenen Abgas bis zu einer NH_3 -Dosierung von ca. 0,1 L/min.

Bei einer Dosierung von NH_3 im Verhältnis $\text{NO}:\text{NH}_3$ von ca. 1:0,6 erreicht die NH_3 -Konzentration im Reingas 10 ppm. Dieser Befund lässt sich mit einer Belegung des Katalysatormaterials durch Feuchte und einem daraus resultierenden Aktivitätsverlust begründen. Er ist nicht in Einklang zu bringen mit der Beobachtung, dass es bei Anwesenheit von Feuchte zu einem zusätzlichen Verbrauch von NH_3 kommt. Dieser Verlust ist auf Basis der durchgeführten Versuche nicht erklärbar.

2.7.2.6 Untersuchungen mit hydrophobiertem Katalysatormaterial

Durchgeführte Arbeiten:

Auf Basis der in Kapitel Kapitel 2.3 dargestellten Entwicklung wurden 60 g des hydrophobierten Materials zur Untersuchung im Flugstrom und an der Filterschicht hergestellt. Aufgrund der geringen Menge wurden die Untersuchungen im trockenen Abgasstrom mit den Untersuchungen im feuchten Abgasstrom kombiniert.

Erzielte Ergebnisse:

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden beispielhaft mit den Konzentrationsverläufen von NO und NH_3 bei 180 °C und einem maximalen Differenzdruck von 10 mbar über den Filter in Abbildung 29 dargestellt.

In den ersten 25 Minuten des Versuchs werden zwei Abreinigungszyklen durchlaufen. Vor der zweiten Abreinigung wird die Partikeldosierung gestoppt. Dabei zeigt sich, dass der modifiziert MnOx-Katalysator durch die Hydrophobierung erheblich an Aktivität verloren hat. Die NO-Konzentration wird lediglich um 20 – 30 ppm gemindert. Deutlich stärker sinkt die NH_3 -Konzentration. Nach Abschalten der Partikeldosierung steigt die NH_3 -Konzentration sprunghaft auf das Niveau der NO-Konzentration an, was den Schluss zulässt, dass es zu einer Adsorption von NH_3 am Katalysatormaterial kommt, die Sättigung jedoch schnell erreicht ist.

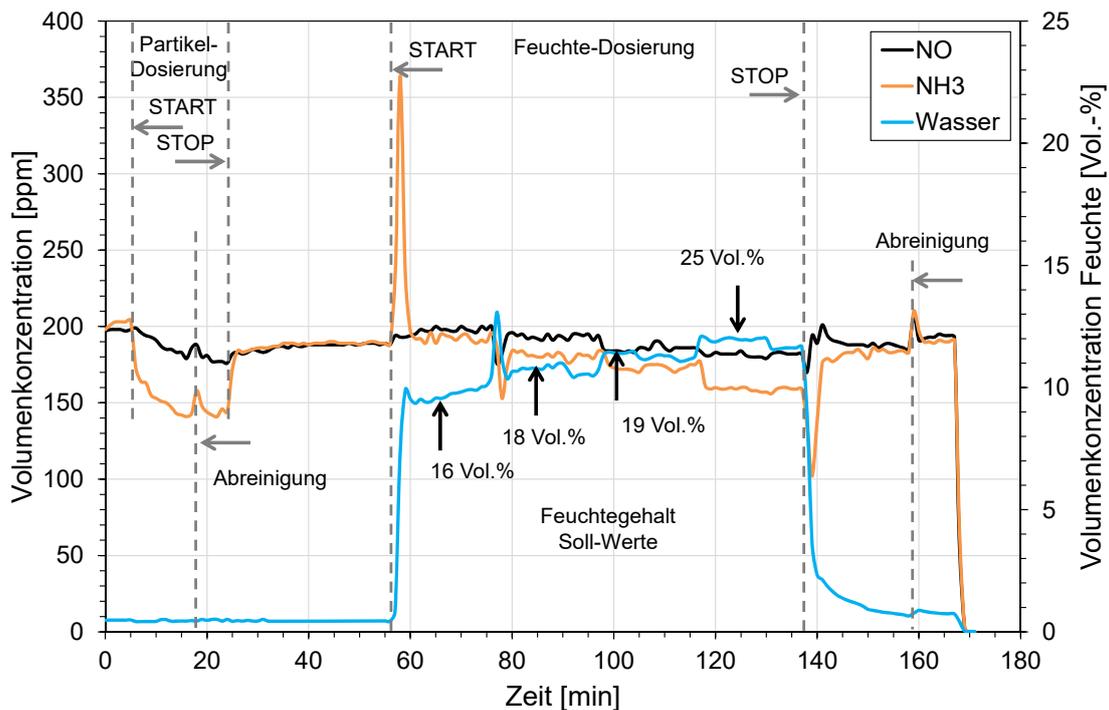


Abbildung 29: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas mit hydrophobiertem Katalysatormaterial, Δp 10 mbar, 180 °C, unterschiedliche Feuchten, Filter Standard

Bei Zuschalten der Feuchte kommt es zunächst zu einem NH₃-Peak im Reingas, der jedoch sehr schnell wieder auf das Ausgangsniveau zurückfällt.

Bei 16 Vol.% Feuchte im Rohgas liegt der Feuchtegehalt im Reingas bei 10 Vol.%. Am Material werden demzufolge 6 Vol.% adsorbiert. Dabei wird quasi kein NO umgesetzt. Mit steigender Feuchte sinkt die NO-Konzentration im Reingas leicht auf ca. 180 ppm ab. Das Material nimmt weiter Feuchte auf. Bei einer Rohgaskonzentration von 25 Vol.% werden im Reingas 12 Vol.% gemessen. Die NH₃-Konzentration liegt bei dieser Einstellung mit 160 ppm 20 ppm unterhalb der NO-Konzentration.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Hydrophobierung zu einem nahezu vollständigen Verlust der Katalysatoraktivität geführt hat. Entgegen dem Ziel, das Katalysatormaterial wasserabweisend zu machen, ist die Adsorptionskapazität des modifizierten Materials deutlich höher als die des Ausgangsmaterials.

Das Material ist somit für den angestrebten Einsatz ungeeignet. Noch ungeklärt ist, warum die am ITCL im Micro-Festbettreaktor erzielten Ergebnisse gegenläufig zu denen am IUTA im Prüfstand erzielten sind.

2.7.2.7 Desaktivierung durch SO₂

Ein wesentliches Problem bei SCR-Katalysatoren ist die Bildung von Ammoniumsalzen durch Reaktion des Betriebsmittels Ammoniak mit dem Abgasbestandteil SO₂. Ammoniumsalze kristallisieren auf der Katalysatoroberfläche und verblocken diese. Die Bildung setzt bei Temperaturen < 400 °C ein und nimmt mit sinkender Betriebstemperatur zu. Deshalb ist von besonderem Interesse, ob auch die neu entwickelten Katalysatormaterialien in Anwesenheit von SO₂ an Aktivität verlieren.

Durchgeführte Arbeiten:

Für die Beurteilung der Desaktivierung durch SO₂ wurden Untersuchungen bei 180 °C und einem maximalen Differenzdruck von 14 mbar durchgeführt. Vor Aufgabe von SO₂ wurden zunächst zwei Abreinigungszyklen nur mit NO und NH₃ durchfahren. Damit ist die Referenz des NO-Umsatzes ohne SO₂ gegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von SO₂ zum Abgas.

Erzielte Ergebnisse:

Der Konzentrationsverlauf von NO, NH₃ und SO₂ ist in Abbildung 32 dargestellt.

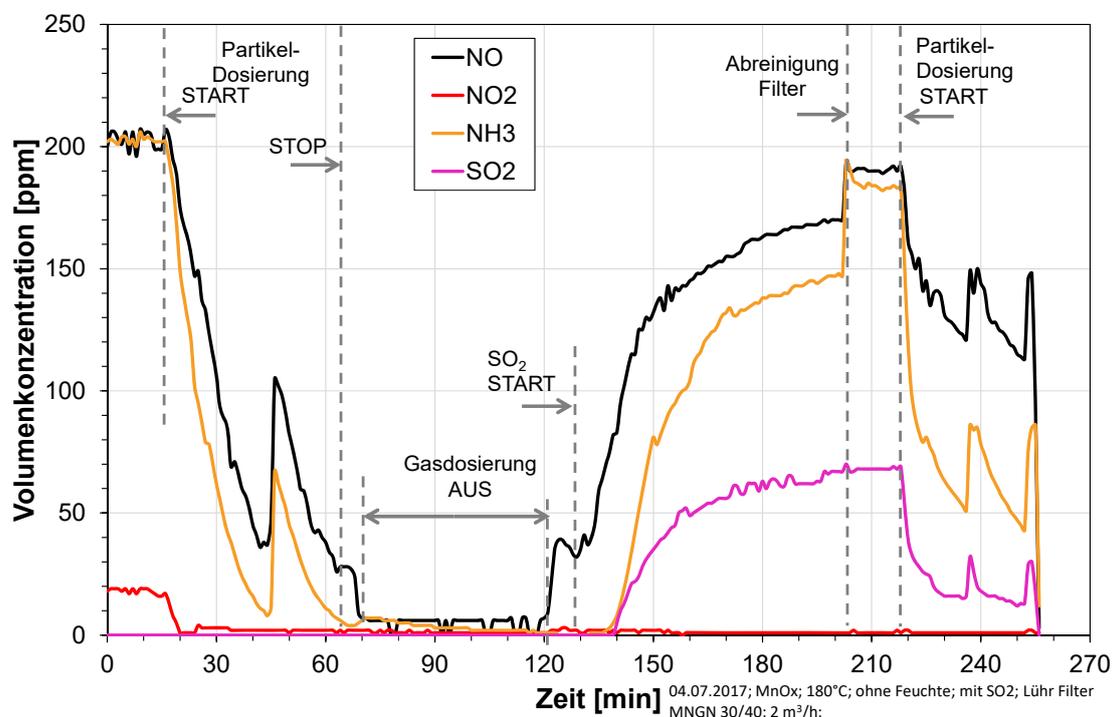


Abbildung 30: Konzentrationsverläufe von NO, NH₃ und SO₂ im Reingas bei Dosierung des MnO_x-Katalysators, Δp 14 mbar, 180 °C, Filter Standard

Zu beachten ist, dass der NO₂-Anteil am NO_x bei der Einstellung der NH₃-Konzentration nicht berücksichtigt wurde, so dass NH₃ leicht unterstöchiometrisch dosiert wurde. Sowie

Katalysatormaterial in den Prüfstand dosiert wird, wird NO_2 vollständig umgesetzt. Die augenscheinlich im Vergleich zur NO -Konzentration niedrigere NH_3 -Konzentration ist wahrscheinlich auf den Umsatz von NO_2 zurück zu führen. Der NO_x -Umsatz (unter Berücksichtigung des NO_2) liegt erwartungsgemäß bei 87 %.

Nach einmaliger Abreinigung und erneutem Aufbau der Filterschicht wird sowohl die Partikeldosierung als auch die Schadgasdosierung gestoppt. Es erfolgt keine Abreinigung. Danach erfolgt die schrittweise Dosierung der Schadgase und Durchströmung des Filterkuchens. Die Zugabe von NO ergibt eine nur etwas höhere NO -Konzentration (35 ppm) als kurz bevor die Gasdosierung gestoppt wurde (28 ppm). Die NH_3 -Konzentration liegt unterhalb des Messbereichs und wird zunächst mit 0 angezeigt. Dies ist wahrscheinlich zumindestens zum größten Teil auf die Umsetzung des ebenfalls mit 0 angezeigten NO_2 zurückzuführen. Mit dem Beginn der Zudosierung von SO_2 steigt die NO -Konzentration im Reingas. Erst ca. 10 min. später werden NH_3 und SO_2 im Reingas detektiert.

Der Anstieg von SO_2 im Reingas bis auf Sollwert dauert ca. 60 min. In dieser Zeit steigt die NO -Konzentration auf 170 ppm an. NH_3 schlägt nahezu zeitgleich mit SO_2 ins Reingas durch. Zu diesem Zeitpunkt liegt die NO -Konzentration bei einem Wert von ca. 70 ppm.

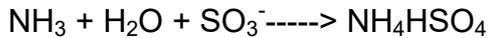
Kurz vor Abreinigung des Filters liegt die SO_2 -Konzentration mit 67 ppm immer noch 13 ppm unterhalb des Sollwertes. Die NO - und die NH_3 -Konzentration haben sich bis auf 23 ppm angeglichen. Unter Berücksichtigung von ca. 20 ppm NO_2 entspricht dies einer Stöchiometrie von 1:1.

Der Versuch endet mit 2 Abreinigungszyklen mit NO , NH_3 und SO_2 . Der unter Anwesenheit von SO_2 erzielte NO -Reingaswert liegt zwischen 120 und 150 ppm und damit deutlich oberhalb der Versuchsergebnisse ohne SO_2 . Die SO_2 -Konzentration folgt dem Abreinigungszyklus und fällt mit Dosierung von frischem Katalysatormaterial auf Werte zwischen 20 und ca. 35 ppm. Die NH_3 -Konzentration sinkt ebenfalls unerwartet stark auf Werte zwischen 40 und 80 ppm ab.

Fazit:

Die Anwesenheit von SO_2 führt zu einem gravierenden Aktivitätsverlust des Katalysatormaterials. Ursächlich dafür könnte die Adsorption sein. Offensichtlich kommt es aber auch zu einem in Bezug auf die Reaktion mit NO überstöchiometrischen Verbrauch von NH_3 . Ebenso werden Minderbefunde im SO_2 -Reingaswert festgestellt, was die Vermutung nahe legt, dass es zu Querreaktionen zwischen NH_3 und SO_2 kommt. Um welche Reaktionen es sich dabei handelt, ist dabei noch ungeklärt. Da die Versuche im trockenen Abgas durch-

geführt wurden, kann es sich nicht um die Bildung von Ammoniumsulfat bzw. –bisulfat gemäß der folgenden Gleichungen handeln.



2.8 AP IUTA 3: Untersuchungen des Einflusses von Rezirkulat auf die Leistungsfähigkeit der entwickelten Materialien im Flugstrom zur Optimierung der zu dosierenden Menge

Die Rezirkulation von Adsorbens innerhalb des Flugstromverfahrens ist in der industriellen Anwendung eine etablierte Maßnahme, um die Beladungskapazitäten der Adsorbentien mit Schadstoffen besser auszuschöpfen bzw. die Menge an nicht reagiertem Material abzusenken, Reststoffmengen zu reduzieren und darüber die Wirtschaftlichkeit deutlich zu verbessern. Im Fall der Katalysatoren bedeutet eine Rezirkulation jedoch auch, dass die Performance des Materials innerhalb der damit verbundenen Verweilzeiterhöhung konstant bleibt.

| Durchgeführte Arbeiten | Erzielte Ergebnisse |
|---|--|
| Durchführung von Rezirkulationsversuchen mit MnOx-Katalysator bis fünffache Rezirkulation im trockenen Gas und 200 °C | Nach fünffacher Rezirkulation (6. Messung) lag der Leistungsverlust bei 1 %-Punkt. Mit Frischmaterial wurde ein NO-Umsatz von ca. 89 % erreicht, das 5fach rezirkulierte Material führte zu einem NO-Umsatz von 88 %. Aufgrund der Verluste durch die Messung (Ablagerung im Kanal und auf dem Filter), stand für weitere Messung kein Material mehr zur Verfügung |
| Durchführung von Rezirkulationsversuchen bis vierfache Rezirkulation im feuchten Gas und 200 °C Verwendung des im trockenem Gas rezirkulierten Materials | Durch die Anwesenheit von Feuchte sinkt der NO-Umsatz auf ca. 54 % ab. Die Rezirkulation führt zu einer weiteren allerdings nur geringen Verschlechterung des NO-Umsatzes. Mit vierfach mit feuchtem Gas rezirkuliertem Material liegt die NO-Reduzierung bei 49 %. Mit zunehmender Rezirkulationszahl konnte eine ausgeprägte Abhängigkeit zwischen NH ₃ -Konzentration und Feuchte im Gas beobachtet werden. Mit der 4. Feuchtemessung war das Material aufgebraucht. |

Durchgeführte Arbeiten

Der erste Versuch wurden entsprechen der in Kapitel 2.7 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Für jeden nachfolgenden Versuch wurde das Katalysatormaterial des voran-

gegangenen Versuchs verwendet. Im trockenen Abgas wurden fünf Rezirkulationsversuche bei 200 °C und NO/NH₃-Konzentrationen von jeweils 200 ppm durchgeführt. Danach wurde das Material in weiteren vier Rezirkulationen mit Abgas mit 16 Vol. % durchströmt.

Leider erwies sich dabei, dass die Ausführung des Staubsammelbehälters nicht optimal ist. Die Einfallöffnung ist zu klein bzw. das Material wird durch den Druckstoß soweit in den Dispergier- bzw. Rohgaskanal zurückgeblasen, dass mehr Material im unteren Bereich des Kanal liegen bleibt als in den Staubsammelbehälter fällt. Obwohl versucht wurde, das Katalysatormaterial möglichst vollständig aus dem Kanal zurück zu gewinnen, reduzierte sich die Menge stetig, so dass die Versuchsdauer über die Rezirkulationen entsprechend abnahm. Die Option, bereits mit einem ersten Doppelversuch eine höhere Ausgangsmenge an Katalysatormaterial zu erzeugen, bestand aus Mangel an Frischmaterial zu diesem Zeitpunkt nicht.

Versuche zur Auswirkungen der Vermischung des Rezirkulats mit Frischmaterial auf den NO-Umsatz wurden aus demselben Grund nicht geplant.

Erzielte Ergebnisse

Abbildung 31 zeigt die Konzentrationsverläufe für NO und NH₃ nach einer bzw. fünf Rezirkulationen. Der Vergleich zeigt, dass die katalytische Wirkung des Materials nur wenig abgenommen hat. Die Differenz der Abscheidegrade für NO zwischen der ersten und der fünften Rezirkulation betrug 2 %.

Signifikant höher ist die NO-Konzentration unmittelbar nach jeder Abreinigung, die jedoch mit Aufbau des Filterkuchens nahezu vollständig verschwindet. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass ein massenbezogen geringer aber anzahlbezogen großer Teil an Feinstpartikeln in das Filtertuch eingetragen wird. Diese Partikel werden durch die Druckstöße nicht abgereinigt, sondern verbleiben als Grundbelegung im Filtertuch. Im Vergleich zum Frischmaterial nimmt somit mit jeder Rezirkulation der Anteil der Feinstpartikel am Partikelkollektiv ab. Da für jeden Rezirkulationsversuch ein neues Filtertuch eingesetzt wurde, standen für die Belegung des Filtertuchs immer weniger Partikel zur Verfügung, die so klein sind, dass sie die Zwischenräume des Filtertuchs belegen konnten. Der Effekt der Grundbelegung auf den NO-Umsatz unmittelbar nach Abreinigung wird dadurch geringer.

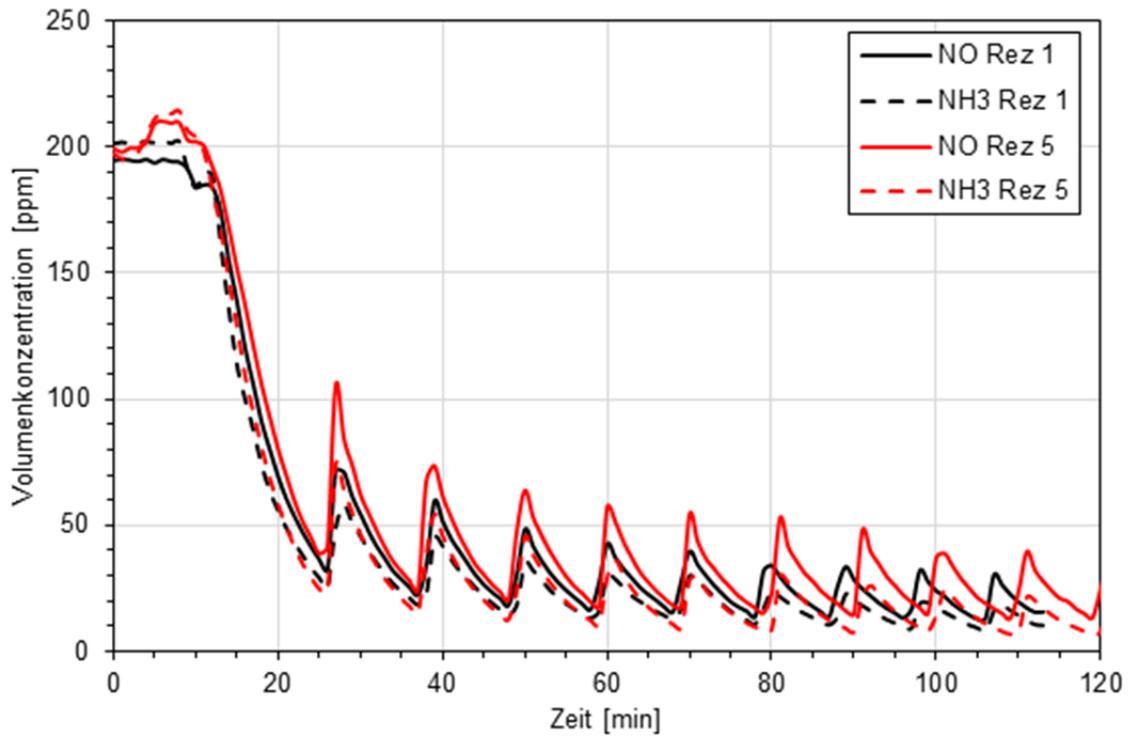


Abbildung 31: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas der Rezirkulationen 1 und 5, Δp 10 mbar, T 200 °C, , Filter Standard, Abbildung aus [11]

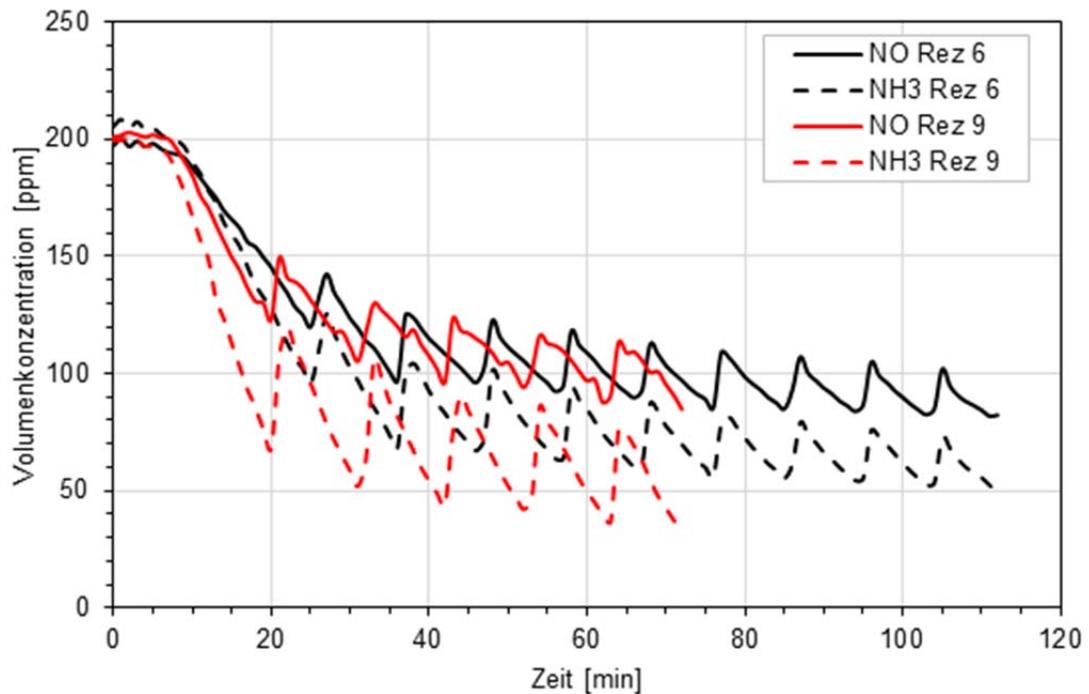


Abbildung 32: Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ im Reingas der Rezirkulationen 6 und 9, Δp 10 mbar, T 200 °C, 16 Vol.-% Feuchte, Filter Standard, Abbildung aus [11]

Im Anschluss an die ersten 5 Rezirkulationen wurden 4 weitere (Rezi 6 bis Rezi 9) mit feuchtem Abgas (16 Vol.% Feuchte) durchgeführt. Abbildung 32 zeigt die Konzentrationsverläufe von NO und NH₃ für die Rezirkulationen 6 und 9.

Die NO-Konzentrationsverläufe zeigen den erwarteten Umsatzrückgang aufgrund der Desaktivierung des Materials durch die Feuchte. Die NH₃-Konzentration sinkt dabei deutlich unter den NO-Wert (vergleiche hierzu Kapitel 2.7.2.5). Mit zunehmenden Rezirkulationen nimmt die NH₃-Konzentration weiter signifikant ab. Da die Feuchte der einzige Parameter ist, der im Vergleich zu den ersten fünf Rezirkulationen geändert wurde, liegt die Vermutung nahe, dass das Material zunehmend Wasser aufnimmt, dass dann bei erneutem Einsatz für Reaktionen mit NH₃ zur Verfügung steht.

Demgegenüber verbleibt der NO-Umsatz über die Rezirkulationen auf gleichem Niveau. Die Desaktivierung nimmt nicht zu. Um dies zu verdeutlichen wurden in Abbildung 33 die NO-Abscheidegrade grafisch dargestellt. Eine Übersicht über die Ergebnisse aller Rezirkulationsmessungen zeigt Tabelle 3.

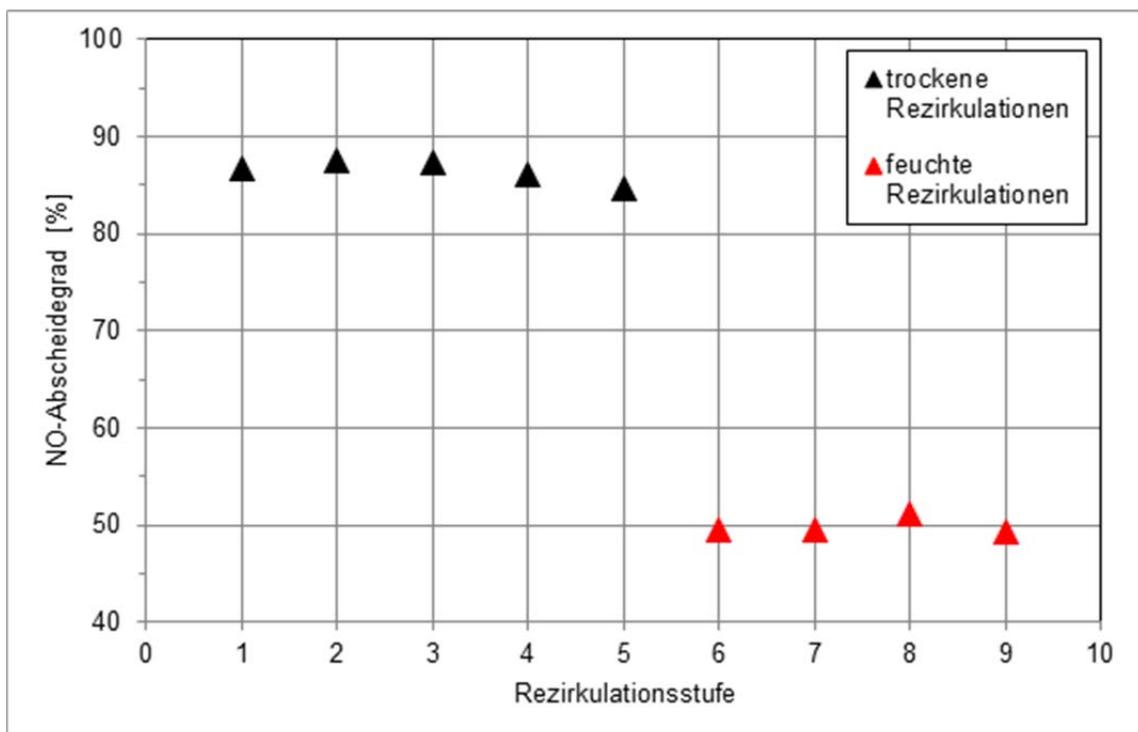


Abbildung 33: NO-Abscheidegrade der Rezirkulationsversuche, gemittelt jeweils zwischen der vierten und fünften Abreinigung, Δp 10 mbar, T 200 °C, 16 Vol.-% Feuchte, Filter Standard, Abbildung aus [11]

Tabelle 3: Übersicht über die Roh- und Reingaswerte der Rezirkulationsversuche, MnO_x-Kat, Δp 10 mbar, T 200 °C, 16 Vol.% Feuchte, Tabelle aus [11]

| Versuche | Konzentrationen | | | | | | Minderung | | Feuchte |
|----------|-----------------|-----------------------|------------------------------|----------|-----------------------|------------------------------|-----------|---------------------|---------|
| | Rohgas | | | Reingas* | | | | | |
| | NO [ppm] | NH ₃ [ppm] | Δ(NO-NH ₃) [ppm] | NO [ppm] | NH ₃ [ppm] | Δ(NO-NH ₃) [ppm] | NO [%] | NH ₃ [%] | Ja/Nein |
| Rez 1 | 195 | 202 | 7 | 26 | 20 | 6 | 87 | 90 | Nein |
| Rez 2 | 200 | 209 | 9 | 25 | 18 | 7 | 88 | 91 | Nein |
| Rez 3 | 204 | 209 | 5 | 26 | 16 | 10 | 87 | 92 | Nein |
| Rez 4 | 202 | 204 | 2 | 28 | 17 | 11 | 86 | 92 | Nein |
| Rez 5 | 202 | 205 | 3 | 31 | 19 | 12 | 85 | 91 | Nein |
| Rez 6 | 198 | 205 | 7 | 100 | 73 | 27 | 50 | 64 | Ja |
| Rez 7 | 200 | 205 | 5 | 101 | 67 | 34 | 50 | 67 | Ja |
| Rez 8 | 201 | 206 | 5 | 98 | 62 | 36 | 51 | 70 | Ja |
| Rez 9 | 201 | 198 | 3 | 102 | 58 | 44 | 49 | 71 | Ja |

* Volumenkonzentration im Reingas jeweils gemittelt über den vierten und fünften Abreinigungszyklus

Fazit:

Die Regenerationsversuche zeigten, dass das Material langzeitstabil ist und nicht zur schnellen Alterung neigt. Dies gilt sowohl im trockenen als auch mit niedrigerem NO-Umsatz im feuchten Abgas.

Mit einem NO-Umsatz von im Mittel 50 % ist das Leistungsvermögen des Katalysatormaterials für den angestrebten Einsatz ausreichend. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten ist zu erwarten, dass der tatsächliche NO-Umsatz bei ca. 55 % liegt.

2.9 AP IUTA 4: Untersuchungen des Abreinigungsverhaltens der Materialien

Für den Einsatz im Flugstrom- oder Filterschichtverfahren muss das Material sich gut im Flugstrom verteilen, einen möglichst homogenen und stabilen Filterkuchen ausbauen und sich durch Druckstoß gut vom Filtertuch abreinigen lassen.

| Durchgeführte Arbeiten | Erzielte Ergebnisse |
|--|---|
| Untersuchungen mit dem MnO _x -Katalysator im feuchten und trockenen Gas im Temperaturbereich von 140 bis 200 °C | Der MnO _x -Katalysator zeigte sehr gute Eigenschaften im Flugstrom und bildete bei allen untersuchten Betriebsparametern einen gleichmäßigen und vollständigen Filterkuchen aus. Das Material läßt sich gut abreinigen. |
| Untersuchungen mit dem CuO _x -Katalysator im feuchten und trockenen Gas im Temperaturbereich von 140 bis 200 °C und unterschiedlichen Filterfließen | Der CuO _x -Katalysator ließ sich zwar gut dosieren, bildete jedoch keinen geschlossenen Filterkuchen aus. Der Druckverlust stieg nur langsam, der Filterkuchen zeigte nach Öffnen der Anlage freie Stellen. Das Material fließt von den Oberflächen ab. Feuchte im Gas oder der Einsatz eines anderen Filtermaterials hatten darauf keinen relevanten Einfluss. |

Durchgeführte Arbeiten

Die Untersuchungen zum Dosier- und zum Abreinigungsverhalten wurden begleitend zu den Versuchen zum Leistungsvermögen der Katalysatormaterialien durchgeführt. Nach den Versuchen wurden die Belegung der Innenwandungen der Dispergierstrecke und die Belegung der Filter gesichtet. Dabei wurden die Versuche sowohl nach Abreinigung des Filters als auch vor Abreinigung des Filters beendet.

Auf den Einsatz der Hochgeschwindigkeitskamera, um das Verhalten des Filterkuchens während der Abreinigung aufzunehmen, musste verzichtet werden. Die Ausrüstung der Anlage mit einem geeigneten Zugang war nicht möglich.

Erzielte Ergebnisse

Beide Katalysatormaterialien ließen sich über den Bürstengenerator sehr gut dispergieren. Es kam zu keinen Verstopfungen bzw. Agglomerationen des Materials. Zur Beurteilung der Verteilung der Partikel im Flugstrom wurde die Belegung der Innenwandung herangezogen. Hier zeigten sich erste Unterschiede: während der Mn-Katalysator (MnO_x/SiO₂-TiO₂) die Kanalinnenwandung gleichmäßig belegt (ohne Abbildung), weist der Kanal nach Dosierung des Cu-Katalysator (CuO_x/SiO₂-Al₂O₃) eine inhomogene Belegung. Das Material fließt offensichtlich von den Wandungen ab, siehe Fotos in Abbildung 34.



Abbildung 34: Verteilung des Cu-Katalysators auf der Kanalinnenwand

Mit dem Mn-Katalysator bildete sich ein gleichmäßiger Filterkuchen aus. Nach Abreinigung des Materials blieb die Einbindung von Katalysatormaterial in das Filtertuch sichtbar, siehe Abbildung 36. Sowohl der Aufbau des Druckverlustes als Maß für den Aufbau des Filterkuchens als auch die Abreinigung des Materials vom Filter waren reproduzierbar, siehe hierzu Abbildung 35.

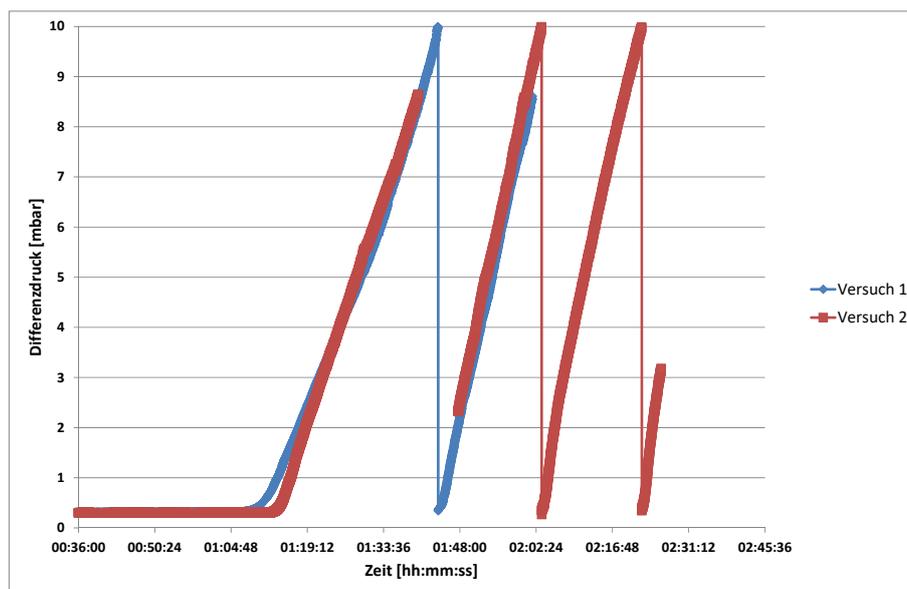


Abbildung 35: Druckverlustverlauf über den Filter, Katalysatormaterial $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

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 ausreichenden Druckverlust über den Filter. Nach Ausbau des belegten Filters, der deutliche Filterkuchenhöhen aufwies, konnte der, auf dem Filter liegende, Katalysatorstaub leicht abgeschüttelt werden, siehe Abbildung 36.

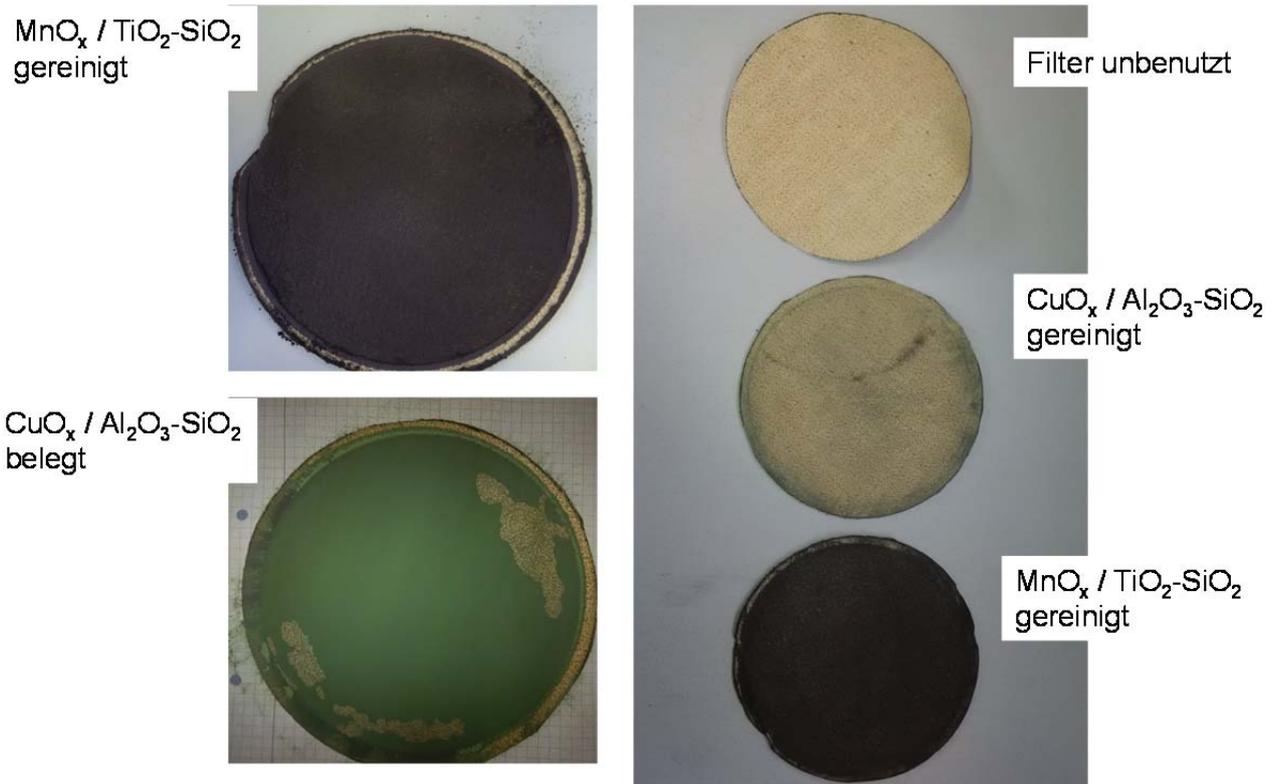


Abbildung 36: Filter mit unterschiedlichen Belegungen

2.10 AP IUTA 5: Untersuchungen zur zyklischen Regenerierung des Materials

Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens besser abschätzen zu können, ist relevant, ob sich das Material regenerieren lässt und mit welchem Aufwand dies möglich ist.

| Durchgeführte Arbeiten | Erzielte Ergebnisse |
|--|---|
| Trocknung des Materials in der Anlage durch Durchströmung mit trockenem Abgas bei 200 °C | Mit dem regenerierten Material liegt der Abscheidegrad bei ca. 79 % und damit ca. 8 % unterhalb der Leistungsfähigkeit des Frischmaterials. Eine vollständige Regeneration wird nicht erreicht. |
| Trocknung des Materials im Muffelofen bei 200 °C und einer Verweilzeit von 4 h | Das regenerierte Material erreicht einen NO-Umsatz von ca. 82 %, der erzielte Umsatz liegt damit ca. 5 % unterhalb der Leistungsfähigkeit des Frischmaterials. Mit der Trocknung im Ofen kann die Feuchte nahezu vollständig entfernt werden. |
| Alternierende Beaufschlagung mit feuchtem und trockenem Abgas bei 200 °C | Eine Regenerierung des Katalysatormaterials wird nicht erreicht. |

Durchgeführte Arbeiten

Für die Untersuchungen zur Regenerierung wurde das Material verwendet, das nach dem letzten Rezirkulationsversuch (Rezi 9, siehe Kapitel 2.8) aus der Anlage entnommen werden konnte. Das Material war zuvor 5 x mit trockenem Abgas beaufschlagt worden und 4 x mit feuchtem. Für die Untersuchungen stand eine Probe von 15 g zur Verfügung. Aufgrund dieser geringen Menge wurden die Untersuchungen wie folgt umgesetzt:

Die Probe wurde in drei Proben á 5 g geteilt, um drei unterschiedliche Versuche zu realisieren. Damit nicht weiteres Material durch die innere Belegung des Filters verloren geht, wurde kein neues Filtertuch sondern das Filtertuch der letzten Rezirkulationsmessung wieder verwendet. Dieses Filter ist mit zur Teilprobe A identischem Material belegt und hat eine Betriebszeit von ca. 2 h. Der Filter ist durch Druckstoß abgereinigt.

Erzielte Ergebnisse:

Versuch a) Gegenstand der Untersuchung war die Regenerierbarkeit des Materials in der Anlage. Dazu wurde das Filter mit Katalysatormaterial bis zu einem Druckverlust von 10 mbar belegt. Anschließend wurde die Staubdosierung gestoppt, der Filterkuchen wurde nicht abgereinigt. Das Abgas enthielt jeweils 200 ppm NO und NH₃ und hatte eine Temperatur von 200 °C. Abbildung 37 zeigt den Konzentrationsverlauf der Schadgase.

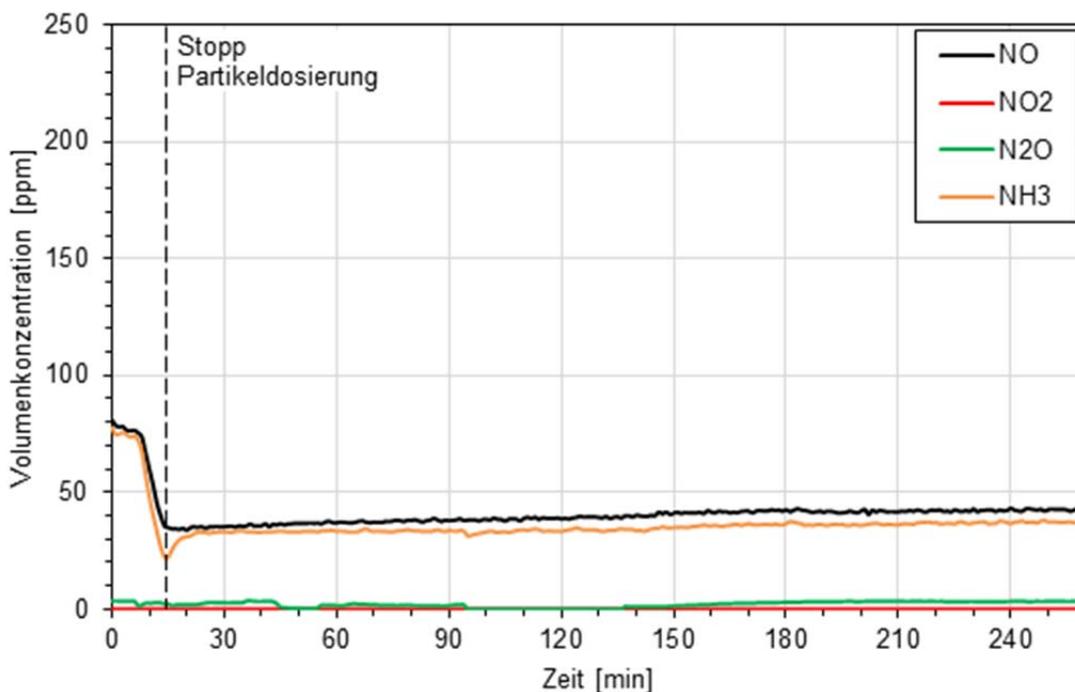


Abbildung 37: Konzentrationsverlauf der Schadgase im Reingas, Teilprobe A, Δp 10 mbar, T 200 °C, Filter grundverschmutzt, Abbildung aus [11]

Der Konzentrationsverlauf zeigt zunächst das bekannte Ergebnis, dass bereits ein erheblicher NO_x -Umsatz an dem im Filter nach Abreinigung verbliebenen Material stattfindet. Bereits vor Aufbau der Filterschicht wird NO von 200 ppm auf ca. 80 ppm abgereinigt.

Unerwartet ist die Höhe der NO/ NH_3 -Konzentrationen. Der Versuch zur 9-fachen Rezirkulation endete mit einem NO-Reingaswert von im Mittel 102 ppm, vergleiche Abbildung 32 und Tabelle 3. Die Diskussion über diesen Sachverhalt ergab, dass das Material über Nacht in einer nicht luftdicht verschlossenen Petrischale gelagert worden war. Offensichtlich hat die Verweilzeit an der Luft bereits das Material getrocknet und zu einer Regeneration geführt. Wie der Konzentrationsverlauf zeigt, kann über eine weitere Trocknung durch Abgas bei 200 °C keine Erhöhung des Umsatzes erreicht werden. Mit fortschreitender Beaufschlagung des Katalysatormaterials mit Schadgasen setzt eine Alterung des Materials ein. Die NO/ NH_3 - Reingaskonzentrationen steigen leicht an.

Die Differenz zwischen dem NO- und dem NH_3 -Wert von ca. 3-5 ppm lässt darauf schließen, dass sich Restfeuchte im oder auf dem Material befindet.

Damit kann festgehalten werden, dass das Material grundsätzlich über ein hohes Potenzial zur Regeneration bei Desaktivierung durch Feuchte verfügt. Mit Frischmaterial kann ein Abscheidegrad für NO von knapp 90 % erreicht werden. Mit dem regenerierten Material liegt der Abscheidegrad bei ca. 79 %. Eine vollständige Regeneration wird nicht erreicht.

Versuch b) Gegenstand der Untersuchung war die diskontinuierliche Regenerierung des Materials in einer externen Stufe. Teilprobe B wurde in einem vorgeheizten Muffelofen bei 200 °C für 4 h getrocknet und anschließend in der Anlage vermessen. Dazu wurde der Filter aus Versuch a) wieder verwendet (Betriebszeit 6 h). Die Versuchsparameter waren wiederum trockenes Abgas bei 200 °C und jeweils 200 ppm NO und NH_3 , der Filterkuchen wurde bis zu einem Druckverlust von 10 mbar aufgebaut, die Partikeldosierung wurde gestoppt, der Filter wurde nicht abgereinigt. Abbildung 38 zeigt den Konzentrationsverlauf der Schadgase.

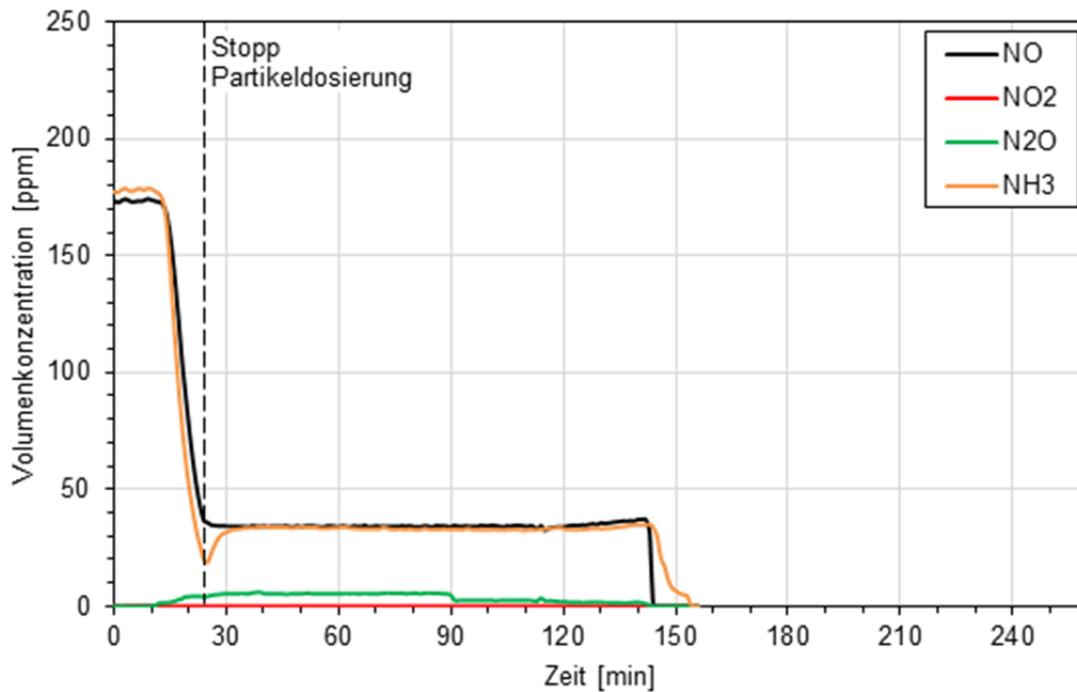


Abbildung 38: Konzentrationsverlauf der Schadgase im Reingas, Teilprobe B, Δp 10 mbar, T 200 °C, Filter grundverschmutzt, Abbildung aus [11]

Mit dem im Muffelofen regenerierten Material wird ein NO-Umsatz von ca. 82 % auf ca. 37 ppm erreicht. Dieser Wert ist etwas besser (ca. 6 ppm \pm 3 %) als der mit trockenem Abgas vermessene Wert. Die geringe Differenz zwischen NO- und NH₃-Konzentration lässt darauf schließen, dass mit der Trocknung im Ofen die Feuchte nahezu vollständig entfernt werden konnte. Dennoch liegt der erzielte Umsatz ca. 5 % unterhalb der Leistungsfähigkeit des Frischmaterials.

Auch bei diesem Versuch kommt es zu einem Grundumsatz von NO am Filter vor Filterkuchenaufbau. Dieser ist jedoch wesentlich geringer als im Versuch mit Teilprobe A. Die Ursache dafür ist nicht eindeutig zu benennen. Es könnte sein, dass das Material durch den Versuch mit Teilprobe A (Versuchszeit ca. 4 h) entsprechend gealtert ist. Denkbar ist auch, dass durch die Trocknung im heißen Abgasstrom durch den Druckstoß mehr Material aus dem Filter ausgetragen wurde als im feuchten Abgasstrom.

Versuch c) Durch diesen Versuch sollte die Frage geklärt werden, ob es im großtechnischen Einsatz denkbar sei, das Material durch eine zeitweise Durchströmung mit trockenem Abgas zu regenerieren ohne es der Anlage zu entnehmen. Dazu wurde Teilprobe C alternierend mit feuchtem und trockenem Abgas beaufschlagt.

Der Versuchsverlauf war wie folgt: NO- und NH₃ wurden auf einen Rohgaswert von jeweils 200 ppm und die Feuchte auf 16 Vol.% eingestellt. Danach wurde der Filter eingespannt, der bereits in dem vorangegangenen Versuch mit Teilprobe B verwendet worden war (Betriebszeit 8,5 h). Das Partikelmaterial aus Teilprobe C wurde bis zu einem Druckverlust von 10 mbar zudosiert, die Partikeldosierung gestoppt, der Filter aber nicht abgereinigt. Die Feuchtedosierung wurde dann im Intervall von 60 min zu- und abgeschaltet. Das Ergebnis der Konzentrationsmessung zeigen Abbildung 39 und Abbildung 40:

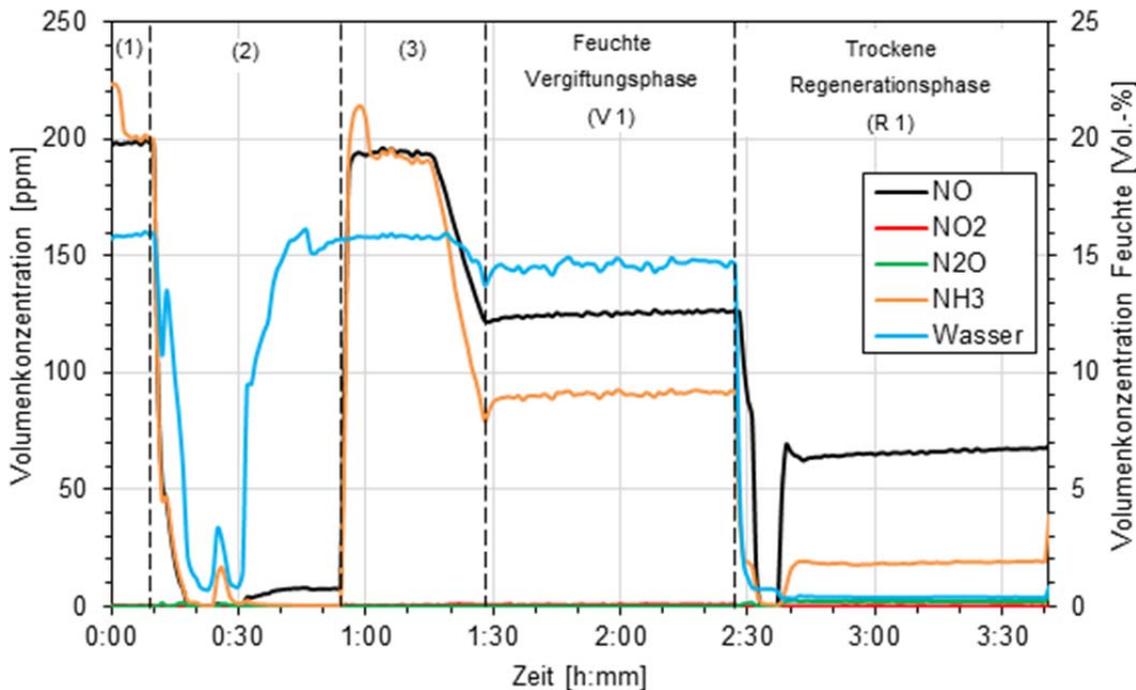


Abbildung 39: Konzentrationsverlauf von Feuchte und Rohgasen bei alternierender Fahrweise, Teilprobe C, Δp 10 mbar, T 200 °C, 16 Vol.% Feuchte, Filter grundverschmutzt, erste Zyklen feucht/trocken, Abbildung aus [11]

Nach Einstellung der für die Messung vorgesehenen Konzentrationen an NO, NH₃ und Feuchte (1) wird die Gasdosierung gestoppt und das Filter eingebaut (2). Anschließend werden die Gasdosierungen, die Konditionierung mit Feuchte sowie die Partikeldosierung angestellt (3). Der Filterkuchen wird bis zu einem Druckverlust von 10 mbar aufgebaut, danach die Partikeldosierung ohne Abreinigung gestoppt.

Erwartungsgemäß nehmen während des Aufbaus des Filterkuchens die Konzentrationen der Schadgase stetig ab. Wie bereits in Kapitel 2.7.2.5 diskutiert ist der Verbrauch an NH₃ in Anwesenheit von Feuchte deutlich größer, als zur Umsetzung des NO benötigt würde. Die NO-Konzentration in dieser ersten feuchten Vergiftungsphase (V1) liegt stabil bei 125 ppm.

Nach Abschalten der Feuchte (trockene Regenerationsphase (R 1)) stellt sich die NO-Konzentration auf 66 ppm ein. Damit verbessert sich die Umsatzrate um 30 %. Allerdings steigt die Konzentration in der hier betrachteten Zeit von ca. 60 min. weiter leicht an. Für eine erfolgreiche Trocknung und Regeneration des Materials mit Hilfe des trockenen Gasstroms hätte es zu einer Verbesserung des NO-Umsatzes kommen müssen.

Ein weiteres Indiz dafür, dass das Durchströmen des Katalysatormaterials mit trockenem Abgas nicht als Verfahren zur Regeneration geeignet ist, ist der deutliche Abstand zwischen der NO- und der NH₃-Konzentration, der im Vergleich zur feuchten Vergiftungsphase sogar noch zunimmt. Offensichtlich verfügt das Katalysatormaterial über eine erhebliche Aufnahmekapazität für Wasser, das weiterhin zum Verbrauch von NH₃ führt.

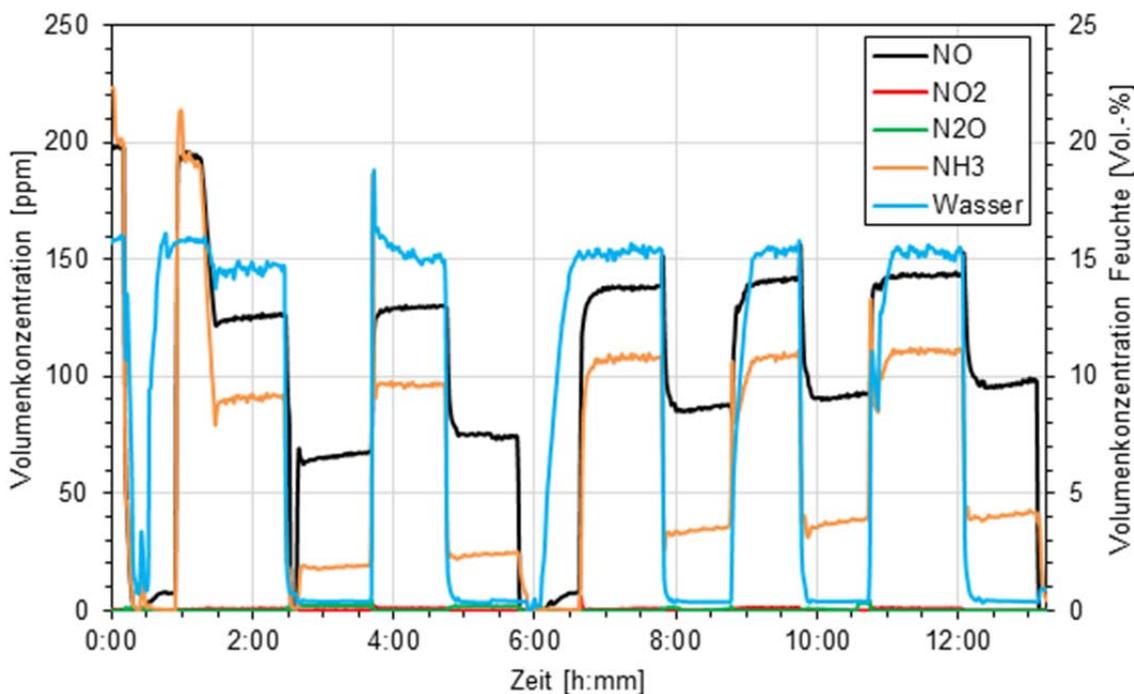


Abbildung 40: Konzentrationsverlauf von Feuchte und Rohgas bei alternierender Fahrweise, Teilprobe C, Δp 10 mbar, T 200 °C, 16 Vol.% Feuchte, Filter grundverschmutzt, Abbildung aus [11]

Wie die Darstellung der darauf folgenden alternierenden Vergiftungs- und Trocknungsphasen zeigt, nimmt die Leistungsfähigkeit des Materials mit zunehmender Versuchsdauer stetig ab. Die Abnahme ist (auf unterschiedlichen Niveaus) für die trockenen Phasen größer als für die feuchten. Die Tatsache, dass der Feuchtegehalt durch die Reaktionen um nur ca. 1 Vol.% unterhalb des eingestellten Wertes liegt, weist darauf hin, dass bereits nach kurzer Zeit, das auf dem Filter sich befindende Material mit Wasser gesättigt ist.

Zusammenfassend zeigt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und den Vergleich zum Frischmaterial (Rezi 1) und zum durch Feuchte desaktivierten Materials (Rezi 9).

Tabelle 4: Übersicht über die Roh- und Reingaswerte von Rezirkulations- und Regenerationsversuchen, MnO_x-Kat, Δp 10 mbar, T 200 °C, 16 Vol.% Feuchte, Tabelle aus [11]

| Versuche | Konzentrationen | | | | | | Minderung | | Feuchte |
|-------------------|-----------------|-----------------------|------------------------------|----------|-----------------------|------------------------------|-----------|---------------------|---------|
| | Rohgas | | | Reingas* | | | NO [%] | NH ₃ [%] | Ja/Nein |
| | NO [ppm] | NH ₃ [ppm] | Δ(NO-NH ₃) [ppm] | NO [ppm] | NH ₃ [ppm] | Δ(NO-NH ₃) [ppm] | | | |
| Rez 1 | 195 | 202 | 7 | 26 | 20 | 6 | 87 | 90 | Nein |
| Rez 9 | 201 | 198 | 3 | 102 | 58 | 44 | 49 | 71 | Ja |
| Teilprobe A | 200 | 200 | 0 | 43 | 37 | 6 | 79 | 82 | Nein |
| Teilprobe B | 200 | 200 | 0 | 37 | 35 | 2 | 82 | 83 | Nein |
| Teilprobe C (V 1) | 199 | 200 | 1 | 125 | 90 | 35 | 37 | 55 | Ja |
| Teilprobe C (R 1) | 199 | 200 | 1 | 66 | 19 | 47 | 67 | 91 | Nein |
| Teilprobe C (R 5) | 199 | 200 | 1 | 96 | 40 | 56 | 52 | 80 | Nein |

* Volumenkonzentration im Reingas. Bei Rez 1 und 9 jeweils gemittelt über den vierten und fünften Abreinigungszyklus

Fazit:

Es wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Regenerierung des Katalysatormaterials nach Desaktivierung mit Feuchte untersucht, externe Trocknung im Muffelofen (200 °C, Verweilzeit 4 h) und Trocknung auf dem Filter durch einen trockenen Abgasstrom.

Keines der beiden Methoden führte zur vollständigen Regenerierung des Materials bis auf den Zustand des Frischmaterials. Die Trocknung im Muffelofen war dennoch erfolgreich, die damit erzielte Leistungsfähigkeit blieb mit 82 % nur 5 % hinter dem mit Frischmaterial erzielten NO-Umsatz zurück. Die Trocknung auf dem Filter im trockenen Abgas ist demgegenüber nicht geeignet. Innerhalb einer Verweilzeit von 60 min. konnte keine Regenerierung sondern vielmehr ein weiterer Rückgang des NO-Umsatzes beobachtet werden.

2.11 Zusammenfassung

Zur Entwicklung eines Katalysators für die NH_3 -SCR-De NO_x bei Temperaturen unter 200 °C wurden verschiedene Katalysatoren mittels Excess-Solution-Imprägnierung hergestellt, eine Methode die auch in größerem Maßstab ohne großen Aufwand und kostengünstig angewandt werden kann. Es wurde zunächst nach einem geeigneten Übergangsmetalloxid gesucht. Hier stellte sich Mn-Oxid als vielversprechenden Kandidaten mit einem hohen NO-Umsatz von 88 % bei 150 °C heraus. Jedoch zeigte sich über Mn-Oxid auch eine hohe Selektivität zum ungewünschten Nebenprodukt N_2O (bis zu 82 % N_2O -Ausbeute bei 250 °C). Die dann folgenden Untersuchungen sollten das Ziel haben einen Katalysator zu finden, der einen ähnlich hohen NO-Umsatz (oder noch höher) bei jedoch drastisch verminderter N_2O -Ausbeute aufweist und dabei auch möglichst resistent gegen Desaktivierung durch H_2O und SO_2 ist. Zur Steigerung der Resistenz gegen H_2O wurde zum einen das oxidische Katalysatormaterial optimiert und zum anderen der Effekt einer möglichen Hydrophobierung auf die katalytische Aktivität untersucht. So bewirkt der Einsatz von Mn(II)-Nitrat anstatt Mn(II)-Acetat als Precursor bei der Katalysatorherstellung eine verminderte N_2O -Ausbeute der resultierenden Katalysatoren. Bei Verwendung von TiO_2 -Trägermaterialien sollte aufgrund von Sinterung bei nicht mehr als 350 °C calciniert werden um eine große spezifische Oberfläche zu erhalten und die Mn-Beladung nicht höher als $n(\text{Mn})/n(\text{Ti}) = 0,2$ (für Hombikat) sein um die N_2O -Ausbeute niedrig zu halten. Auch mischoxidische Trägermaterialien aus mindestens zwei Metallen (z.B. Ti, Si, Al) führen zu einer drastisch verringerten N_2O -Ausbeute. Die Ursache dafür liegt in einer Stabilisierung von Mn-Oxid in höheren Oxidationsstufen, was eine verminderte Oxidationskraft gegenüber den SCR-Reaktanden NO und NH_3 bewirkt. Durch Verwendung von mischoxidischen Trägermaterialien wie SiO_2 - TiO_2 wurde auch eine geringere Wechselwirkung der Katalysatoren mit H_2O festgestellt, die sich in einer geringeren Desaktivierung bei einem Einsatz in Gegenwart von H_2O äußert. Auch der Einsatz von mischoxidischen aktiven Komponenten wurde untersucht. $(\text{Ce}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_x/\text{TiO}_2$ zeigt bei gleichem NO-Umsatz wie $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ eine verminderte N_2O -Ausbeute und $(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})\text{O}_x/\text{TiO}_2$ zeigt bei vergleichbarer N_2O -Ausbeute wie $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ einen höheren NO-Umsatz. Die Resistenz gegen Desaktivierung durch H_2O und SO_2 von $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ konnte jedoch nicht durch die Anwesenheit von Fe oder Cu gesteigert werden, ob dies mit Ce-Oxid möglich ist, ist Gegenstand des Nachfolgeprojektes.

Die Modifizierung der NH_3 -SCR-Katalysatoren mit Organosilylgruppen (Hydrophobierung) bewirkt grundsätzlich eine geringere Desaktivierung durch H_2O , jedoch werden die Kataly-

satoren auch durch die Organosilylgruppe an sich desaktiviert. Durch Modifizierung mit PhSi- anstatt Me₃Si-Gruppen kann sowohl ein stärkerer hydrophober Effekt als auch eine geringere Desaktivierung der Katalysatoren im H₂O-freien Gasstrom erzielt werden. Auch eine geringe Menge an PhSi-Gruppen erhält einen hohen NO-Umsatz. Jedoch konnte mit den effizienten PhSi-Gruppen nur Cu/Si-Al modifiziert werden. Für den an sich schon vergiftungsresistenteren Mn/Si-Ti-Katalysator war eine Hydrophobierung nur mit den weniger effizienten Me₃Si-Gruppen erfolgreich.

Auf Basis der Untersuchungen am ITCL wurden zwei unterschiedliche Katalysatormaterialien für die weiterführende Verfahrensentwicklung ausgewählt. Für die Untersuchungen am IUTA wurden jeweils 500 g der Materialien MnO_x auf einem TiO₂-SiO₂-Träger und CuO_x auf einem Al₂O₃-SiO₂-Träger hergestellt.

Im Flugstrom zeigte der CuO_x-Katalysator nicht die erwarteten Eigenschaften. Aufgrund des Fließverhaltens des Materials konnte kein stabiler Filterkuchen aufgebaut werden. Der mit dem Material erzielte NO-Umsatz blieb mit max. 40 % ebenfalls deutlich hinter den Erwartungen zurück.

Demgegenüber zeigte der MnO_x-Katalysator sehr gute Eigenschaften für den Einsatz im Flugstrom. Insgesamt ist der NO-Umsatz im betrachteten Temperaturbereich sehr gut. Unter optimierten Bedingungen konnte im trockenen Gasstrom ein NO-Umsatz von bis zu 90 % erreicht werden. Insbesondere der Einsatz des Materials zur Reduzierung von NO_x-Spitzen und zur sicheren Einhaltung des Grenzwertes unter Ausnutzung des NH₃-Schlupfs hinter einer SNCR scheint mit einem NO-Umsatz von fast 50 % auch bei Temperaturen von 140 °C möglich.

Ein wesentlicher Teil des NO-Umsatzes wird durch das Katalysatomaterial erreicht, das über den sich aufbauenden Differenzdruck in die Hohlräume des Filtermaterials eingebunden wird. Allein die Grundbelegung des Filters (das Material, das beim Abreinigen auf und im Filtertuch verbleibt) erzeugt einen NO-Umsatz von 60 %.

Dementsprechend hat der Differenzdruck einen entscheidenden Einfluss auf die Reingaskonzentrationen. Ursächlich dafür ist nicht nur die Katalysatormenge bzw. die Filterkuchendicke, die mit steigender Druckdifferenz über den Filter ebenfalls zunimmt, sondern auch der Druck, mit dem das Katalysatomaterial in die Filtertuchmatrix gedrückt wird. Die größten Unterschiede zwischen den Druckstufen gibt es zwischen 10 und 14 mbar. Eine weitere Erhöhung auf 16 mbar erbringt nur noch einen moderaten Zuwachs im Minderungsgrad von 2 %.

Die Anwesenheit von Feuchte im Gas mindert den NO-Umsatz in erheblichem Umfang. Offensichtlich kommt es zusätzlich zu einer Adsorption von Wasser am Katalysatormaterial. Bei vergleichbaren Betriebsparametern sank der NO-Umsatz um ca. 35 % (von ca. 85 % im trockenen auf ca. 50 % im feuchten Gas). Dabei hat der Anteil der Feuchte einen nur untergeordneten Einfluss. Demgegenüber beeinflusst der Anteil der Feuchte die Adsorption von NH_3 auf dem Katalysatormaterial. Mit zunehmender Feuchte nimmt diese ebenfalls zu.

Die Rezirkulationsversuche zeigten, dass das Material langzeitstabil ist und nicht zur schnellen Alterung neigt. Dies gilt sowohl im trockenen als auch mit niedrigerem NO-Umsatz im feuchten Abgas.

Es wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Regeneration des Katalysatormaterials nach Desaktivierung mit Feuchte untersucht, externe Trocknung im Muffelofen (200 °C, Verweilzeit 4 h) und Trocknung auf dem Filter durch einen trockenen Abgasstrom.

Keines der beiden Methoden führte zur vollständigen Regeneration des Materials bis auf den Zustand des Frischmaterials. Die Trocknung im Muffelofen war dennoch erfolgreich, die damit erzielte Leistungsfähigkeit blieb mit 82 % nur 5 % hinter dem mit Frischmaterial erzielten NO-Umsatz zurück. Damit ist mit vergleichsweise geringem Aufwand eine Regeneration des Materials möglich.

Durch die Anwesenheit von SO_2 im Gas bricht der NO-Umsatz ein. Orientierende Messungen ergaben einen maximalen NO-Umsatz von ca. 40 %. Dieses Ergebnis muss durch weitere Messungen bestätigt werden.

Wegen des nur in begrenzter Menge zur Verfügung stehenden Materials konnten die Versuche nur in begrenztem Umfang durchgeführt werden. Dies betrifft insbesondere Langzeituntersuchungen bis zur Einstellung eines stationären Zustands und vertiefte Untersuchungen für ausgesuchte Parameter. Dennoch unterstreichen die Untersuchungen die zielführende Vorgehensweise durch die beiden Säulen „Produktentwicklung“ und „Verfahrensentwicklung“. Auf Basis der Versuchsergebnisse ist es nun gerechtfertigt, das MnO_x - TiO_2 - SiO_2 -Material im kg-Bereich herstellen zu lassen, um die benötigten Langzeituntersuchungen durchführen zu können.

3 Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle IUTA

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
 - 1 Dr.-Ing. mit HPA A zu 7,77 Mannmonaten
 - 2 Dipl.-Ing. mit HPA B gesamt zu 16,55 Mannmonaten
 - in Summe zu 24,32 Personenmonaten bzw. 128.632,13 €
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) entfällt

Forschungsstelle ITCL

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
 - 1 Dr.rer.nat. mit HPA A und
 - 1 M.Sc. mit HPA A gesamt zu 32,75 Personenmonaten bzw. 180.073,81 €
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) entfällt

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Forschungsstelle ITCL:

Die geleistete Arbeit entspricht vollumfänglich dem Antrag. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen, um mögliche Kandidaten für einen leistungsfähigen und selektiven Katalysator für die LT-NH₃-SCR zu finden und weiter zu entwickeln.

Forschungsstelle IUTA:

Die geleistete Arbeit entspricht vollumfänglich dem Antrag. Zusätzlich musste die Feuchtekonditionierung an die Erfordernisse angepasst werden. Außerdem waren umfangreiche Arbeiten zur Kalibrierung der Reingasmessung erforderlich. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen.

5 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen

Mit dem pulverförmigen MnO_x -Katalysator auf TiO_2 - SiO_2 -Träger ist es gelungen, ein Material herzustellen, das zum einen sehr gute Eigenschaften für die Verwendung im Flugstrom aufweist, zum anderen über eine hohe Aktivität gegenüber der Reduktion von NO und NO_2 verfügt. Für Anwendungen zur NT-SCR in trockenen Abgasströmen liefert die vorwettbewerbliche Entwicklung damit ein Ausgangsprodukt für eine kommerzielle Nutzung.

Bei Anwesenheit der Katalysatorgifte Wasser und Schwefeloxide sind noch z. T. erhebliche Umsatzeinbußen hinzunehmen. Allerdings bieten die Forschungsergebnisse vielversprechende Entwicklungsansätze für eine Verbesserung der Performance bei problematischen Abgasmatrices mit Feuchte und SO_2 und eröffnen damit Perspektiven für eine erfolgreiche Weiterentwicklung des Materials.

Bei moderaten Feuchten und in schwefelfreien Systemen wären industrielle Einsätze mit dem untersuchten Material denkbar.

Damit steht erstmals ein Material zur Verfügung, mit dem eine Entstickung bei niedrigen Temperaturen $< 200\text{ °C}$ in Kombination mit einem Filterschichtverfahren realisiert werden kann.

6 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

| Maßnahme | Zeitraum |
|---|---|
| Veröffentlichung der aktuellen Aktivitäten und Ergebnisse auf den Webseiten der Forschungsstellen | Fortlaufend http://www.iuta.de/index.php?article_id=642&clang=0 |
| Veröffentlichung der Zwischenberichte auf den Webseiten der Mitgliedsvereinigungen | Erfolgte nach Fertigstellung des jeweiligen Berichts und Versendung an die AiF |
| regelmäßige Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses | Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses am 29.7.2015 in Leipzig im ITCL 28.06.2016 in Duisburg im IUTA 06.12.2016 in Duisburg im IUTA 08.11.2017 in Duisburg im Rahmen des Folgeprojektes |
| Vorträge und Poster auf Fachtagungen | Siehe Liste unten |

| Maßnahme | Zeitraum |
|--|---|
| Gezielter Austausch von Ergebnissen mit kmU | Besuch bei CRI Catalyst Leuna GmbH, Besuch bei EBINGER Katalysatorservice GmbH & Co. KG Besuch der Fa. CRI Catalyst Leuna GmbH bei FS 2, Besuch der Fa. Rheinkalk GmbH bei FS 2, Besuch der Fa. LÜHR FILTER GmbH bei FS 1 |
| Veröffentlichungen in Fachzeitschriften Geplant, kurz vor Einreichung | Bevorzugtes Journal: Chemie Ingenieur Technik, „Impact of support-material, MnO _x -precursor and -loading on catalytic activity of MnO _x /TiO ₂ for NH ₃ -SCR“ Bevorzugtes Journal: Catalysis Today „Impact of SiO ₂ -Introduction in MnO _x /SiO ₂ -TiO ₂ SCR-catalyst on catalytic activity and stability of adsorbed reactive species“ Bevorzugtes Journal: Chemie Ingenieur Technik „Improved water resistance of NH ₃ -SCR activity of the supported Cu- and Mn-based catalysts by organosilanyl modification“ |
| Mitwirkung in Ausschüssen und bei der Erstellung von Richtlinien | Vorstellung der Ergebnisse im Arbeitskreis zur VDI 3462 Blatt 4 „Emissionsminderung; Holzbearbeitung und -verarbeitung; Verbrennen von Holz und Holzwerkstoffen ohne Holzschutzmittel, ohne halogenorganische und ohne schwermetallhaltige Beschichtungen“ in 2018, Mitwirkung bei der Erarbeitung der VDI 3476 Blatt 2 „Abgasreinigung - Verfahren der katalytischen Abgasreinigung - Oxidative Verfahren“ |

6.1 Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes

Das Konzept zum Ergebnistransfer wurde entsprechend der im Antrag ausgearbeiteten Planung umgesetzt.

Eine wesentliche Säule zum Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft stellt der projektbegleitende Ausschuss dar. Über die Sitzungen des Ausschusses hinaus wurde die Möglichkeit genutzt, die Ergebnisse zeitnah auch im direkten persönlichen Austausch mit den benannten Vertretern zu diskutieren. Die geleistete Arbeit und die erzielten Ergebnisse haben die Mitglieder überzeugt, so dass ein Folgevorhaben beantragt wurde und inzwischen auch bewilligt worden ist.

Neben den Veröffentlichungen in Fachzeitschriften werden die Ergebnisse durch die Mitwirkung in Richtlinienausschüssen weiteren potenziellen Anwendern bekannt gemacht.

Der Eingang in die Lehre wird durch die Liste der Graduiertenarbeiten (siehe 6.2 Publikationsverzeichnis) dokumentiert.

6.2 Publikationsverzeichnis

Vorträge bei Tagungen

- M. Bittig: "Untersuchungen zur katalytischen Niedertemperaturentstickung mit neuartigen partikelförmigen Katalysatormaterialien", 8. IUTA-Filtrationstag, Duisburg, 03.11.2016
- W. Suprun, M. Kasprick, R. Gläser: „Neuartige Katalysatoren für ein energieeffizientes Verfahren zur katalytischen Niedertemperatur-Entstickung von industriellen Abgasen - Teil 1: Katalysator-Entwicklung“, ProcessNet Fachtagung „Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Energieverfahrenstechnik, Gasreinigung, Hochtemperaturtechnik, Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft“, Frankfurt/M., 21.-23.03.17
- W. Suprun, M. Kasprick, R. Gläser: „Niedertemperatur-Entstickung von industriellen Abgasen Teil 1: Katalysator-Entwicklung“, Jahrestreffen Frankfurt II - Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Energieverfahrenstechnik, Gasreinigung, Hochtemperaturtechnik, Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft, Frankfurt/M, 21.-23.05.2017

Poster bei Tagungen

- M. Kasprick, W. Suprun, R. Gläser „Supported Copper and Manganese Oxides as Catalysts for the Low-Temperature NH₃-SCR“ 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 16.-18.03.2016.
- M. Kasprick, W. Suprun, M. Bittig, R. Gläser „Low-temperature NH₃-SCR on Supported Copper and Manganese Oxide Catalysts“ Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Adsorption und Gasreinigung, Duisburg 17.-18.02.2016.
- M. Kasprick, W. Suprun, R. Gläser „Influence of Introducing SiO₂ into MnO_x/TiO₂ Catalysts on the Activity in SCR-DeNO_x“ 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 15.-17.03.2017.
- K. Soja, M. Pietraszek, M. Kasprick, W. Suprun, T. Grzybek, R. Gläser „Adsorption of NO_x on Supported Ag-, Cu- and Fe- Oxide Catalysts in Presence of Oxygen“ Jahrestreffen Frankfurt II - Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Energieverfahrenstechnik, Gasreinigung, Hochtemperaturtechnik, Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft, Frankfurt/M 21.-23.03.2017.
- K. Todt, D. Behrla, S. Kreckel, M. Bittig, M. Kasprick, W. Suprun, R. Gläser „Niedertemperatur-Entstickung von industriellen Abgasen Teil 2: Ergebnisse unter praxisnahen Bedingungen“, ProcessNet Fachtagung „Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewin-

nung, Energieverfahrenstechnik, Gasreinigung, Hochtemperaturtechnik, Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft“, Frankfurt/M., 21.-23.03.17

- M. Kasprick, W. Suprun, R. Gläser „Influence of Introducing SiO₂ into MnO_x/TiO₂ Catalysts on the Activity in Low-Temperature SCR-DeNO_x“ 13th European Congress on Catalysis, Florenz (Ital.) 27.-31.08.2017.

Graduierungsarbeiten

- M. Pietraszek: „The synthesis and characterisation of CuOx-containing catalysts for low temperature NH₃-SCR“ Masterarbeit; AGH, Akademia Gurnicho Hutnicha, Krakow (Pol.); Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie; 10.10.2016.
- T. Lindemann: „Untersuchung von Mn-Cu-Mischoxid-Katalysatoren geträgert auf TiO₂ zur NH₃-SCR“ Bachelorarbeit, Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, 04.04.2016.
- J. Bernhardt, N. Hackel: „Herstellung und Charakterisierung von TiO₂-basierten Cu-Fe- und Mn-Fe-Mischoxidkatalysatoren für die NH₃-SCR“ Bachelorarbeit, Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, 19.09.2016.
- M. Liebau: „Synthesis, Characterization and SCR-Investigations of Water-Resistant Supported CuOx- and MnOx-Catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures“ Masterarbeit, Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, 11.10.2016.
- D. Behrla: Untersuchungen zur katalytischen Niedertemperaturentstickung im Filterschichtverfahren mit Hilfe neuartiger partikelförmiger Katalysatormaterialien, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, 2016.
- K. Todt.: Untersuchungen zur katalytischen Niedertemperatur-Entstickung im Filterschichtverfahren mit Hilfe neuartiger partikelförmiger Katalysatormaterialien, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, 2017.
- D.-B. Lange: „Herstellung, Charakterisierung und Testung von Mn-Ce-Oxid-haltigen Katalysatoren für die NH₃-SCR von NO“ Bachelorarbeit, Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, Abgabe Ende September 2017.

7 Literaturverzeichnis

- [1] L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, *Top. Catal.* 11-12 (2000) 111.
- [2] X. Yao, T. Kong, S. Yu, L. Li, F. Yang, L. Dong, *Applied Surface Science* 402 (2017) 208.
- [3] B. Thirupathi, P.G. Smirniotis, *Appl. Catal., B* 110 (2011) 195.
- [4] X. Huang, Z. Ma, W. Lin, F. Liu, H. Yang, *Catalysis Communications* 91 (2017) 53.
- [5] L. Zhu, Z. Zhong, H. Yang, C. Wang, *Water Air Soil Pollut* 227 (2016).
- [6] G. Xie, Z. Liu, Z. Zhu, Q. Liu, J. Ge, Z. Huang, *J. Catal.* 224 (2004) 36.
- [7] United Nation Framework Convention on Climate Change, 2013, Abgerufen am 22.09.2017 2013. http://unfccc.int/ghg_data/items/3825.php
- [8] E. Tronconi, I.Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, *J. Catal.* 245 (2007) 1-10.
- [9] T. Lee, H. Bai, *AIMS Environmental Science* 3 (2016) 261–289.
- [10] Behrla, Untersuchungen zur katalytischen Niedertemperaturentstickung im Filterschichtverfahren mit Hilfe neuartiger partikelförmiger Katalysatormaterialien, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, 2016
- [11] Todt, K.: Untersuchungen zur katalytischen Niedertemperatur-Entstickung im Filterschichtverfahren mit Hilfe neuartiger partikelförmiger Katalysatormaterialien, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, 2017