

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

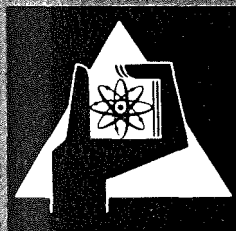
Mai 1977

KFK 2437

Institut für Heiße Chemie
Projekt Nukleare Sicherheit

**Die katalytische Reduktion von Sauerstoff und
Stickoxiden mit Wasserstoff im Abgas von
Wiederaufarbeitungsanlagen
Laborversuche zum Katalysatorverhalten**

R. v. Ammon, K. Strauch, W. Weinländer, W. Wurster



GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 2437

Institut für Heisse Chemie
Projekt Nukleare Sicherheit

Die katalytische Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden mit
Wasserstoff im Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen

Laborversuche zum Katalysatorverhalten

R. v. Ammon, K. Strauch, W. Weinländer und W. Wurster

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

13 kommerzielle Edelmetall-Katalysatoren (Pd, Pt, Ru oder Gemische in feinverteilter Form auf Al_2O_3 -Träger) wurden auf ihre Aktivität und Selektivität bezüglich der Reduktion von O_2 und NO mit H_2 getestet. Bei einigen ausgewählten Typen wurde zudem das Verhalten gegenüber Überhitzung und gegenüber Vergiftung durch organisches Phosphat (Tributylphosphat) und Jod geprüft. Es zeigte sich, daß die Ru-Katalysatoren für eine Anwendung bei der Reinigung von Abgas aus Wiederaufarbeitungsanlagen trotz geringerer Aktivität besser geeignet sind als Pt- bzw. Pd-haltige Typen. Hauptgründe sind die größere Selektivität des Ru bezüglich der Bildung von N_2 (geringe Bildung von NH_3) und die geringere Empfindlichkeit gegenüber Vergiftung. Es ist somit zu erwarten, daß Ru-Katalysatoren längere Standzeiten in einer derartigen Abgasstrecke erlauben.

Abstract

The Catalytic Reduction of Oxygen and Nitric Oxides with Hydrogen in the Offgas of Reprocessing Plants

The activity and selectivity of 13 commercial noble metal catalysts (Pd, Pt, Ru or mixtures thereof finely dispersed on Al_2O_3 carrier) towards the reduction of O_2 and NO with H_2 was tested. In addition, the behavior of several selected catalysts towards poisoning by organic phosphate (tributylphosphate) and iodine as well as towards excessive thermal treatment was studied. The results indicate that Ru catalysts have superior properties over Pd and Pt catalysts for an application in the offgas purification system of reprocessing plants. The main reasons are: despite a lower activity their selectivity towards reduction of NO to N_2 (little formation of NH_3) is remarkable as well as their higher resistivity towards poisoning. Longer periods of operation in such an offgas system can thus be expected with Ru types.

Inhaltsverzeichnis

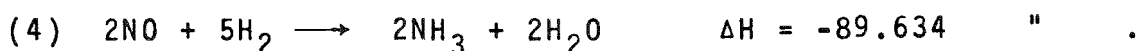
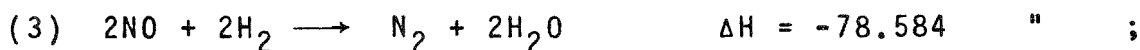
	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Die Katalyse der Reduktion von O ₂ und NO _x	3
2.1 Untersuchte Katalysatoren	3
2.2 Testmethode	3
2.2.1 Apparatur	3
2.2.2 Analytik	5
2.3 Ergebnisse	6
2.3.1 O ₂ -Reduktion	6
2.3.2 NO-Reduktion	6
2.3.2.1 Aktivität	6
2.3.2.2 Spezifität (NH ₃ -Bildung)	7
2.3.2.3 Einfluß der H ₂ -Konzentration	8
2.3.2.4 Zersetzung von NH ₃	8
2.3.3 Diskussion	9
2.4 Vor-Auswahl des Katalysators	10
3. Stabilität der Katalysatoren	11
3.1 Thermische Stabilität	11
3.2 Vergiftungsversuche	12
3.2.1 Experimentelles	12
3.2.1.1 Beladung des Katalysators mit TBP	12
3.2.1.2 Beladung mit Jod	12
3.2.2 Ergebnisse	13
3.2.2.1 Vergiftung mit TBP	12
3.2.2.2 Vergiftung mit Jod	14
3.2.3 Diskussion	16
3.2.3.1 Mechanismus	16
3.2.3.2 Anwendung in der Abgasstrecke einer Wiederaufarbeitungsanlage	17

1. Einleitung

Das im Rahmen des Projekts Nukleare Sicherheit bearbeitete Vorhaben "Krypton- und Xenon-Abtrennung aus der Abluft kerntechnischer Anlagen" sieht eine Edelgasabtrennung auf dem Weg der Tieftemperatur-Rektifikation (TTR) vor. Dieses Verfahren erfordert eine relativ aufwendige Vorreinigung des zu rektifizierenden Abgases. Insbesondere müssen alle Komponenten mit Schmelzpunkten oberhalb der tiefsten Siedetemperatur des Rektifiziergemisches (ca. 90 K) beseitigt werden, um Ausfrierungen und damit Verstopfungen zu verhindern. Nach einem Konzept (1,2) soll auch der Sauerstoff vor dem Tieftemperatur-Teil aus dem Abgas entfernt werden, um die Ozonbildung im β -Strahlenfeld des Kr-85 in der flüssigen Phase zu verhindern. Demzufolge sieht das Konzept als einen Vorreinigungsschritt die gemeinsame Reduktion des O_2 und der Rest- NO_x vor.

Diese O_2 -, NO_x -Entfernung soll durch Reduktion mit H_2 durchgeführt werden, weil andere in Frage kommende Reduktionsmittel (CO , C_mH_n) zu unerwünschten Nebenprodukten führen würden (CO_2 , überschüssiges Reduktionsmittel). NH_3 scheidet in diesem Fall als Reduktionsmittel ebenfalls aus, weil es selektiv nur mit NO_x , nicht mit O_2 reagiert (3-5).

Bei der Reaktion mit H_2 (Gl. 1-3) entstehen dagegen im wesentlichen nur Endprodukte, die leicht zu entfernen sind (H_2O) oder im Abgas schon in großen Mengen enthalten sind (N_2). Allerdings ist die Nebenreaktion nach Gl. 4, die zur Bildung von NH_3 führt, nicht vollständig zu unterdrücken.



Die Reduktion mit H_2 kann thermisch ab Temperaturen von $350^{\circ}C$ (O_2) und $600^{\circ}C$ (NO) oder mit Hilfe geeigneter Katalysatoren schon bei wesentlich tieferen Temperaturen (O_2 ab Raumtemperatur, NO ab etwa $100^{\circ}C$) erfolgen. Wegen der ungünstigen Auswirkungen von hohen Temperaturen auf die Werkstoffe sowie auf die verfahrenstechnische Auslegung insgesamt wurde der katalytischen Variante der Vorzug gegeben. Es war daher ein Katalysator auszuwählen, der folgende Eigenschaften besitzen sollte:

- 1) Hohe Aktivität bezüglich der O_2 -, NO_x -Reduktion;
- 2) Große Spezifität für den Reaktionsablauf der NO-Reduktion nach Gl. 3, also die Vermeidung der Bildung von störendem NH_3 (Gl. 4);
- 3) Unempfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften wie Jod und organischen Phosphaten, mit deren Anwesenheit im Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen gerechnet werden muß.

2. Die Katalyse der Reduktion von O_2 und NO_x

Die Rekombination von O_2 und H_2 an Edelmetallkontakten ist eine auch in der Kerntechnik erprobte Reaktion. Die katalytische Reduktion von NO_x an oxidischen und metallischen Kontakten mit H_2 , CO , Kohlenwasserstoffen wie CH_4 , oder Mischgasen wie Erdgas und Wassergas, neuerdings auch NH_3 wird technisch bei der Reinigung von Abgasen der Salpetersäurefabrikation eingesetzt (erster Vorschlag 6,7-11). In neuester Zeit finden intensive Untersuchungen im Hinblick auf eine Anwendung bei der Nachverbrennung von Automobilabgasen zum Schutz der Umwelt statt (12-25).

Dabei hat sich feinverteilter Ruthen-Metall auf Al_2O_3 -Träger besonders bewährt, da es die Forderung 2) (geringe NH_3 -Bildung) wesentlich besser als andere Edelmetalle (z.B. Pd, Pt) erfüllt, ohne dabei eine entscheidend schlechtere Aktivität (Forderung 1) zu besitzen. Oxidische Katalysatoren (13a,19,23,26), die in der Industrie aus Wirtschaftlichkeitsgründen untersucht und verwendet werden, besitzen im allgemeinen eine deutlich schlechtere Aktivität als die Edelmetalle.

2.1 Untersuchte Katalysatoren

Demzufolge beschränkten wir unsere Suche von vornherein auf Edelmetall-Katalysatoren und richteten unser Augenmerk insbesondere auf Ru. Für die experimentellen Untersuchungen wurden insgesamt 13 Katalysator-Typen verwendet, die von 5 Firmen in der BRD bezogen wurden (Tabelle 1). Unter diesen 13 Typen befinden sich 4 mit Ru als einzigem Edelmetall, 3 mit Pd und 2 mit Pt, sowie 3 Mischkatalysatoren mit Ru + Pd oder Pt und einer mit Pt + Ni.

2.2 Testmethode

2.2.1 Apparatur

Es wurde eine dynamische Untersuchungsmethode verwendet, bei der ein Gasstrom definierter Zusammensetzung durch das Katalysatorbett

geleitet und anschließend analysiert wird. Der Reaktionsablauf bzw. Umsatz läßt sich so in Abhängigkeit der Parameter

- Eingangskonzentrationen der Gaskomponenten,
- Strömungsgeschwindigkeit (Verweilzeit im Katalysatorbett bzw. Belastung des Katalysators), und
- Temperatur des Katalysators

bestimmen.

Um die Verhältnisse möglichst übersichtlich zu gestalten, wurde kein NO_x -Gemisch (bestehend aus N_2O , NO und NO_2) verwendet, sondern nur NO . Dies wird dadurch gerechtfertigt, daß das Abgas der UO_2 -Auflösung überwiegend aus NO/NO_2 besteht, N_2O somit untergeordnete Bedeutung besitzt, NO_2 aber wesentlich leichter als NO reduziert wird (die thermische Zersetzung von NO_2 zu NO und O_2 setzt bereits oberhalb 250°C ein). Die NO -Reduktion nach Gleichung 3 stellt somit den kritischen Schritt dar. Die Eingangskonzentrationen wurden bei den meisten Versuchen konstant gehalten, und zwar bei

$$C_{\text{O}_2} = 0.75 \text{ Vol.-%}, C_{\text{NO}} = 0.5 \text{ Vol.-%} \text{ und } C_{\text{H}_2} = 2.75 \text{ Vol.-%}$$

Trägergas war immer N_2 . Die H_2 -Konzentration ist somit stöchiometrisch bezüglich der Reaktionen 1 und 4 (NH_3 -Bildung), aber überstöchiometrisch bezüglich der Reaktionen 2 und 3 (N_2 -Bildung). Bei einigen Versuchen wurde kein O_2 zugesetzt, bei einigen die H_2 -Menge variiert. Bei den Versuchen zur NH_3 -Zersetzung wurde nur NH_3 zum Trägergas gegeben.

Die verwendeten Gase (Messer Griesheim) hatten folgende Reinheit:
 N_2 (>99.996 Vol.-%), H_2 (>99.9 Vol.-%), O_2 (>99.5 Vol.-%),
 NO (>99.85 Vol.-%), NH_3 (>99.8 Vol.-%).

Die Katalysator-Belastung (Strömungsgeschwindigkeit) wurde zwischen 5, 10 und $15 \text{ Nm}^3/\text{l}\cdot\text{h}$ variiert.

Die Temperatur des Katalysatorbetts wurde stufenweise zwischen Raumtemperatur und 500°C, in einigen Fällen auch bis 1000°C verändert.

Das Katalysatorbett ist mit seinen Abmessungen in Abb. 1 gezeigt. Es enthielt ca. 30 g Katalysator-Preßlinge. Bei Belastung stellte sich über das Bett ein maximaler Druckverlust von 115 mm WS ein. Einige Meßwerte sind in Abhängigkeit von Gasdurchsatz und Temperatur in Tabelle 2 gezeigt.

Bei Betrieb stellte sich entlang dem Katalysatorbett ein Temperaturgradient ein, der (siehe Abb. 2) bei stattfindender Reaktion weniger stark ausgeprägt ist als ohne freiwerdende Reaktionswärme.

In Abb. 3 ist das vollständige Schema der verwendeten Test-Apparatur aufgezeichnet. Auf einige Teile (Jod-Dosierung) wird erst weiter unten eingegangen.

2.2.2 Analytik

Der NO-Gehalt wurde kontinuierlich mit dem Chemolumineszenz-Gerät Modell 951 der Fa. Beckman gemessen. Die Empfindlichkeit dieser Methode wird mit 0.1 vpm im 10 vpm-Bereich,^{x)} die Genauigkeit mit ± 0.5 % vom Vollausschlag angegeben. Die Bestimmung von NH₃ erfolgte mit den Dräger-Prüfröhrchen "Ammoniak 5/a" und "25/a" in den Konzentrationsbereichen unter bzw. über 100 vpm. Deren Empfindlichkeit beträgt 5 bzw. 25 vpm bei einer relativen Standardabweichung von 15 - 10 % bzw. 20 - 15 %. Oberhalb von 700 vpm NH₃-Gehalt wird die Ungenauigkeit noch größer. In einer Versuchsreihe wurde auch das kontinuierlich messende IR-Gerät Modell 865 von Beckman (Meßbereich bis 1500 vpm) zur NH₃-Bestimmung eingesetzt.

H₂ und O₂ wurden gaschromatographisch gemessen. Die Bestimmung von Rest-O₂-Mengen im vpm-Bereich war dabei wegen unvermeidlicher Leckagen innerhalb des Probenahmesystems nur mit einiger Unsicher-

x) vpm = Vol.-ppm

heit möglich. Es wird deshalb im folgenden Abschnitt von vollständigem O_2 -Umsatz gesprochen, wenn der O_2 -Untergrund von ca. 100 vpm erreicht war.

2.3 Ergebnisse

2.3.1 O_2 -Reduktion

Der prozentuale O_2 -Umsatz in Anwesenheit von NO ist in Tabelle 3 für 10 untersuchte Katalysatoren bei jeweils 4 Temperaturen und mehreren Strömungsgeschwindigkeiten angegeben. Wie nicht anders zu erwarten, sind die Pd- und Pt-haltigen Typen so aktiv, daß bei $200^{\circ}C$, der niedrigsten untersuchten Temperatur, auch bei der höchsten Belastung vollständiger Umsatz eintritt. Eine deutlich verringerte Aktivität besitzen dagegen die reinen Ru-Katalysatoren, bei denen erst bei $300^{\circ}C$, zum Teil auch dann nur bei niedriger Belastung vollständiger Umsatz beobachtet wird.

Die Pt- und Pd-Katalysatoren katalysieren die O_2 -Reduktion bei Anwesenheit von NO bereits unterhalb $200^{\circ}C$, zum Teil bereits bei Raumtemperatur. NO wirkt jedoch als Gift. Dies wird in einer Versuchsreihe deutlich, in der die O_2 -Reduktion an einem Pt-Kontakt (KCE 3366 K/M) bei verschiedenen Temperaturen unter $100^{\circ}C$ zunächst in Gang gebracht und dann nach Zugabe einer bestimmten NO-Menge (1000 bzw. 5000 vpm) verfolgt wurde. Wie sich an der Temperaturerhöhung im Katalysatorbett zeigte, wurde zunächst auch das NO teilweise umgesetzt. Nach einiger Zeit kam jedoch die gesamte Reaktion zum Stillstand. Die Dauer vom Zeitpunkt der NO-Zugabe bis zum völligen Erliegen der O_2 -Reaktion nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu (Tabelle 4).

2.3.2 NO-Reduktion

2.3.2.1 Aktivität

In analoger Weise wie für den O_2 -Umsatz sind in Tabelle 5 die

bei 4 verschiedenen Temperaturen und 3 Katalysator-Belastungen erhaltenen NO-Umsätze zusammengestellt. Vollständiger Umsatz (schraffierte Bereiche) bedeutet dabei, daß im Gasstrom hinter dem Katalysator ≤ 1 vpm NO gemessen wurde.

Auch hier zeigt sich wieder die höhere Aktivität der Pd- und Pt-haltigen Typen, die durchweg um ca. 100°C tiefere Mindest-Reaktionstemperaturen als die Ru-Katalysatoren aufweisen. Bei fast allen Katalysatoren ist im Temperaturbereich $\leq 300^{\circ}\text{C}$ eine deutliche Abhängigkeit vom Gasdurchsatz festzustellen. Vor allem bei den reinen Ru-Typen fällt der Umsatz bei Erhöhung der Belastung von 5 auf $15 \text{ Nm}^3/1\cdot\text{h}$ erheblich ab. Offensichtlich ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit noch so langsam, daß die Verweilzeit des Gases im Katalysatorbett ($\tau = 0.72 - 0.24 \text{ sec}$) nicht mehr zum vollständigen Umsatz ausreicht.

In zwei Fällen wurde die NO-Reduktion auch ohne die Anwesenheit von O_2 durchgeführt. Aus den in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnissen geht hervor, daß die Reaktion bei tiefen Temperaturen schlechter als in Gegenwart von O_2 abläuft. Aufgrund der Versuchsanordnung ist es jedoch nicht möglich zu entscheiden, ob dieser Effekt wirklich einer sensibilisierenden Wirkung des O_2 oder nur der Temperaturerhöhung infolge der O_2 -Reduktion zuzuschreiben ist.

2.3.2.2 Spezifität (NH_3 -Bildung)

Der auffallendste Unterschied der reinen Ru-Katalysatoren gegenüber den Pd- und Pt-haltigen Typen liegt in der hohen Spezifität gegenüber Reaktion 2 (Bildung von N_2). Dies äußert sich nach Tabelle 7 in NH_3 -Anteilen am Gesamt-NO-Umsatz, die um bis zu zwei Größenordnungen unter denen liegen, die bei den Typen ohne Ru festgestellt wurden. Während dort die NH_3 -Anteile Spitzenwerte von über 60 % des Umsatzes erreichen, liegen sie hier oberhalb 400°C unter 1 %. Mit steigender Temperatur nimmt der NH_3 -Gehalt zwar erwartungsgemäß auch bei den Pd- und Pt-haltigen Typen ab, doch wurden auch bei 500°C in keinem Fall ähnlich niedere Werte wie bei

den Ru-Kontakten gemessen.

Der Einfluß von O_2 auf die Spezifität der Reaktion ist ebensowenig eindeutig wie auf die Aktivität des Katalysators. Die gemessenen NH_3 -Werte bei Abwesenheit von O_2 (Tabelle 6) liegen zwar fast durchweg über den mit O_2 gemessenen, doch ist auch hier der Einfluß der Temperaturerhöhung durch die unterschiedliche Reaktionswärme unberücksichtigt.

2.3.2.3 Einfluß der H_2 -Konzentration

Der Einfluß der H_2 -Konzentration ist bei Ru anders als bei Pt: bei ersterem wird der NO-Umsatz bei Temperaturen relativ geringer Aktivität deutlich gesteigert, wenn die H_2 -Konzentration über den stöchiometrischen Bedarf (2.0 Vol.-%) erhöht wird; bei letzterem ist die Aktivität schon bei der niedrigsten Temperatur ($100^\circ C$) so hoch, daß Erhöhung der H_2 -Konzentration keine Umsatzsteigerung mehr bringen kann. Die Spezifität wird dagegen bei beiden Typen mehr in Richtung der NH_3 -Bildung verschoben, wenn die H_2 -Konzentration erhöht wird: bei Ru allerdings meßbar nur bei $\leq 300^\circ C$, bei Pt aber bei allen untersuchten Temperaturen. Wie schon vorher gezeigt, ist die NH_3 -Bildung generell beim Pt stärker als beim Ru.

2.3.2.4 Zersetzung von NH_3

Vermutlich in gewissem Zusammenhang mit der geringen Bildung von NH_3 bei der Reduktion von NO an Ru steht die bekannte große katalytische Aktivität des Ru für die NH_3 -Zersetzung (27) nach Gl. 5. Diese Eigenschaft des Ru könnte man sich bei der Abgas-



reinigung auf verschiedene Art und Weise zunutze machen: etwa bei Verwendung eines Mischbettes bestehend aus einem hochaktiven Pd(Pt)-Katalysator und einem nachgeschalteten Ru-Katalysator, an dem das

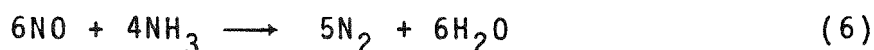
vorher gebildete NH_3 wieder zersetzt wird; oder bei Verwendung von NH_3 als Reduktionsmittel zur Zerstörung von überschüssigem NH_3 . Wir testeten in einer Versuchsreihe einen Ru-Typ (Doduco, $79 \text{ m}^2/\text{g}$). Aus den in Tabelle 9 aufgezeichneten Ergebnissen wird deutlich, daß die Zersetzung mit hohen Umsätzen erst oberhalb 350°C stattfindet. Die starke Abhängigkeit von der Katalysator-Belastung weist zudem darauf hin, daß die bei den Versuchsbedingungen vorliegenden Verweilzeiten nicht wesentlich unterschritten werden dürfen (0.72 - 0.36 sec).

2.3.3 Diskussion

Die größere Aktivität von Pd und Pt gegenüber der NO-Reduktion ist bekannt (13) und wird qualitativ damit erklärt, daß Ru das "unedelste" Metall unter diesen 3 Edelmetallen und damit auch in seinen katalytischen Eigenschaften Metallen wie Fe, Cr, u.a. am ähnlichsten sei.

Die unterschiedliche Spezifität wird dagegen noch nicht vollständig verstanden. Am plausibelsten erscheint folgende Erklärung, die durch experimentelle Befunde, u.a. mit ^{15}N -markierten Gasen (20) teilweise zu belegen ist:

Bei tiefen Temperaturen (um 200°C) ist die NH_3 -Bildung zunächst bei allen 3 Edelmetallen vergleichbar. Dies wird auch durch unsere Ergebnisse (Tabelle 7) bestätigt. Bei Temperaturerhöhung auf 300°C bleibt die NH_3 -Bildung bei Pd und Pt weiterhin hoch, beim Ru setzt aber die Reaktion von NH_3 mit NO ein. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion (Gleichung 6) ist zunächst langsam, überholt aber bei



Temperaturen über 300°C die der Reaktion von NO mit H_2 (20). Möglicherweise reagiert das NH_3 noch im adsorbierten Zustand, bevor es in die Gasphase austreten kann.

Für die Weiterreaktion des intermediär gebildeten NH_3 spricht auch die Zunahme des NH_3 -Gehaltes bei Erhöhung des Gasdurchsatzes (Tabelle 7).

Man muß auch die NH_3 -Zersetzung in Betracht ziehen (Gl. 5). Diese Reaktion erlangt aber erst bei Temperaturen oberhalb ca. 350°C Bedeutung, wie oben gezeigt wurde.

2.4 Vor-Auswahl des Katalysators

Nach den bisher geschilderten Ergebnissen war es klar, daß nur die reinen Ru-Katalysatoren für die weiteren Versuche in die engere Wahl kamen. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren gegenüber thermischer Belastung und Vergiftung wurden daher insbesondere an diesen Typen durchgeführt.

3. Stabilität der Katalysatoren

3.1 Thermische Stabilität

Die Reduktion von NO_x und O_2 mit H_2 besitzt eine ausgeprägte exotherme Wärmetönung (siehe Gl. 1-4). Als Faustregel gilt, daß die Reduktion von 1 Vol.-% O_2 in freier oder gebundener Form eine Temperaturerhöhung des Gasgemischs und damit auch des Katalysatorbetts um rund 130°C bewirkt. Bei metallischen Katalysatoren besteht oberhalb einer bestimmten Temperatur die Gefahr der Oberflächenverkleinerung durch Sintern und damit des Aktivitätsverlusts. Beim Ru kommt zusätzlich noch die Gefahr der Verflüchtigung durch Bildung flüchtiger Oxide hinzu (RuO_3 und RuO_4). Vom Hersteller dieser Katalysatoren wird deshalb üblicherweise als obere zulässige Temperatur 550°C angegeben.

Wir haben einen ausgewählten Ru-Kontakt (Doduco $9 \text{ m}^2/\text{g}$) einem Hochtemperaturtest unterworfen, um seine Empfindlichkeit gegen kurzzeitige Überhitzungen zu prüfen. Dazu wurde das Katalysatorbett in Schritten von 50°C von 600°C bis auf 1000°C erhitzt. Die Temperatur wurde jeweils 6 h konstant gehalten. Die Gaszusammensetzung war dabei 0.75 Vol.-% O_2 , 0.5 Vol.-% NO , 2.75 Vol.-% in N_2 , die Belastung betrug $5 \text{ Nm}^3/\text{l}\cdot\text{h}$. In Abständen von 2 h wurden NO - und NH_3 -Gehalt am Ausgang bestimmt. Vor dem Einstellen einer höheren Temperatur wurde der inzwischen (über Nacht) erkaltete Katalysator im Testgas langsam aufgeheizt, um mittels der kontinuierlichen NO -Messung die Zündtemperatur zu bestimmen. Dieser Wert wurde als Maß für die Aktivität des Katalysators gewählt.

Wie aus den in Tabelle 10 zusammengestellten Ergebnissen zu sehen ist, läßt die Aktivität des Katalysators mit steigender Temperatur langsam nach, wie sich in der allmählichen Erhöhung der Zündtemperatur von 300 auf zuletzt 420°C zeigt. Der NO -Umsatz beträgt aber in allen Fällen noch 100 %. Die NH_3 -Bildung ist erwartungsgemäß bei allen Temperaturen sehr gering, oberhalb $750 - 800^\circ\text{C}$ unmeßbar.

3.2 Vergiftungsversuche

3.2.1 Experimentelles

Die Vergiftungsversuche wurden mit zwei verschiedenen Methoden vorgenommen: einmal wurde der Katalysator vor dem Versuch mit dem potentiellen Gift beaufschlagt, und zweitens wurde das Gift gasförmig zu dem unter Betriebsbedingungen stehenden Katalysator kontinuierlich zudosiert. Bei den Versuchen mit Jod, dem einen der beiden verwendeten Gifte, wurden beide Methoden benutzt, bei der Vergiftung mit Tributylphosphat (TBP) nur die erste Methode. Der Aktivitätstest wurde in derselben Weise wie im Abschnitt 1.2.1 beschrieben vorgenommen. Die Katalysatorbelastung betrug jeweils $5 \text{ Nm}^3/\text{l}\cdot\text{h}$ bei konstanter Gaszusammensetzung (0.5 % NO , 0.75 % O_2 , 2.75 % H_2 in N_2).

3.2.1.1 Beladung des Katalysators mit TBP

Eine bei 250°C ausgeheizte und gewogene Katalysatorprobe wurde mit einer methanolischen TBP-Lösung bestimmten Gehalts mittels eines N_2 -Stroms besprüht (Apparatur siehe Abb. 4) oder in diese Lösung eingetaucht. Das Lösungsmittel wurde sodann durch Ausheizen der Probe bei 250°C in Luft entfernt. TBP zersetzt sich oberhalb 200°C zu Phosphoroxiden, vermutlich zu P_2O_5 , was sich in einer starken Hygroskopizität der Probe bemerkbar machte. Auf diese Weise konnten durch Variation der TBP-Konzentration in der Lösung und der Sprühdauer Proben hergestellt werden, bei denen die Katalysatoroberfläche mit bis zu $1.0 \text{ mg "P}_2\text{O}_5"/\text{m}^2$ bedeckt war.

3.2.1.2 Beladung mit Jod

Die Beladung von Katalysatorproben mit J_2 vor dem Test erfolgte zunächst durch Aufdampfen in einem trockenen Luftstrom. Die Gewichts-differenz der Probe vor und nach dieser Behandlung stellte die erzielte Beladung mit J_2 dar. Es stellte sich beim nachfolgenden

Katalysatorrest heraus, daß J_2 zum Teil wieder desorbiert wurde, so daß die tatsächliche J_2 -Beladung während des Tests unbekannt war.

Deshalb wurde zu einer kontinuierlichen Vergiftungsmethode übergegangen, die den Bedingungen in einem realistischen Abgas mehr entspricht: wie in Abb. 3 schematisch angedeutet, wurde eine wäßrige J_2 -Lösung bestimmter Konzentration mittels einer elektronischen Magnetmembran-Dosierpumpe (Chemie- und Filter-GmbH, Heidelberg) in ein auf 180°C beheiztes Gefäß (Edelstahl) befördert, wo augenblickliche Verdampfung stattfand. Die J_2 -Dosierung zum Gasstrom konnte so zwischen 10 und 40 mg/h variiert werden. Im Kondensat und der NaOH-Falle hinter dem Katalysator wurde mittels Jod-Stärke-Reaktion und AgNO_3 der Durchbruch des Jods verfolgt. Dabei zeigte es sich, daß das J_2 am Katalysator durch H_2 teilweise zu HJ reduziert wurde.

3.2.2 Ergebnisse

3.2.2.1 Vergiftung mit TBP

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Aktivitätstests an einigen Katalysatoren zusammengestellt, wobei zum Vergleich die entsprechenden Daten (NH_3 -Bildung bei 400°C und Mindest-Temperatur T_{min} des vollständigen NO -Umsatzes) der unvergifteten Katalysatoren mit angegeben sind. Der Vergleich ergibt, daß diese Temperatur mit steigender TBP-Beladung um bis zu 100°C zunimmt.

Auch die NH_3 -Bildung steigt, zum Teil erheblich, an. Dieser Effekt beschränkt sich allerdings auf die Ru-Katalysatoren. Bei dem Ru-Typ mit der großen spezifischen Oberfläche von $350 \text{ m}^2/\text{g}$ sind beide Effekte dagegen noch nicht merklich, weil hier die Oberflächenbeladung von $0.14 \text{ mg}/\text{m}^2$ offenbar noch zu gering ist. Deutlich wird die Vergiftung erst oberhalb $0.25 \text{ mg}/\text{m}^2$.

Bei dem einzigen untersuchten Pt-haltigen Typ (KCE) konnte demgegenüber eine geringfügige Erniedrigung der schon vor der Beladung

sehr hohen NH_3 -Bildung festgestellt werden, obwohl die Temperatur des vollständigen NO -Umsatzes ($\text{NO} \leq 1$ vpm) T_{\min} um 100°C erhöht ist.

3.2.2.2 Vergiftung mit Jod

Qualitativ sind die Ergebnisse sehr ähnlich den bei der TBP-Vergiftung erhaltenen: bei allen Katalysatoren wird ein Anstieg der Mindest-Temperatur T_{\min} mit steigender Jod-Beladung und - damit gleichlaufend - eine Zunahme der NH_3 -Bildung beobachtet (Tabelle 11).

Die Unterschiede zwischen den Ru- und den Pt- und Pd-Typen sind allerdings noch wesentlich ausgeprägter: bei den letzteren reicht schon die relativ geringe Beladung von 2 mg/g aus, um die ursprünglich ausgezeichnete Aktivität drastisch zu verschlechtern. Die Mindest-Temperaturen des vollständigen Umsatzes sind so stark angestiegen, daß im Fall des untersuchten Pd-Katalysators selbst die Temperatur von 500°C nicht mehr ausreicht, um NO -Werte ≤ 1 vpm zu erreichen. Parallel damit ist auch die O_2 -Reduktion wesentlich verschlechtert.

In Abb. 5 sind die Verhältnisse für einen Pd- und zwei Pt-Kontakte verschiedener Oberflächengröße übersichtlich dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Aktivität schon durch geringe Jodmengen ungünstig beeinflusst wird, aber sich erst bei einer Beladung von ca. 1 mg/g sprunghaft verschlechtert. Danach scheint ein Sättigungswert erreicht zu werden. Die Verschlechterung der Selektivität steht damit nur beim oberflächenreichsten Pt-Katalysator in deutlichem Zusammenhang, während bei den beiden anderen Typen keine Beeinflussung der NH_3 -Bildung zu erkennen ist. Generell ist der Vergiftungseffekt umso ausgeprägter, je größer die spezifische Oberfläche des Trägermaterials ist.

Im Gegensatz dazu sind bei den Ru-Typen weit höhere Jodbeladungen erforderlich, um eine drastische Erhöhung von T_{\min} zu erzielen.

Der damit verbundene Anstieg der NH_3 -Bildung ist allerdings ausgeprägter als bei den Pd- und Pt-Katalysatoren, wenn auch nicht derartig hohe Endwerte erreicht werden. In Abb. 6 ist für vier verschiedene Typen die Veränderung der Selektivität in Abhängigkeit von der Jodbeladung dargestellt. Eine Aufzeichnung der Aktivität erübrigt sich, da diese im gesamten Bereich der Jodbeladung praktisch unbeeinträchtigt blieb. Die NO -Werte hinter dem Katalysator betragen fast durchweg ≤ 1 vpm, lediglich bei dem Typ mit der größten spezifischen Oberfläche ($350 \text{ m}^2/\text{g}$) kam es zu schwankenden Werten im Bereich ≤ 10 vpm. Nach den Kurven in Abb. 6 verschlechtert sich die Selektivität bei allen Kontakten mit steigender Jodbeladung, wobei ein Sättigungswert bei einer bestimmten Jodbeladung erreicht wird, die mit steigender spezifischer Oberfläche des Katalysator-Trägers größer wird. Der quantitative Zusammenhang dieser Beladung mit der Höhe des Sättigungswertes der NH_3 -Bildung ist jedoch nicht eindeutig. Dazu müßte vermutlich die freie metallische Oberfläche der Ru-Partikel auf dem Al_2O_3 -Träger bekannt sein.

Der Durchbruch des zudosierten Jods durch das Katalysatorbett erfolgt schon nach wenigen Minuten, wobei ein Teil des J_2 zu HJ reduziert worden ist. Letzteres überrascht nicht, da die Reaktion $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$ an Edelmetallen katalysiert wird. Das Gleichgewicht liegt bei den Reaktionsbedingungen (400°C und H_2 -Überschuß) stark auf der rechten Seite ($K_{448^\circ\text{C}} = 50$ (28)). Ein Zusammenhang zwischen Aktivitäts- bzw. Selektivitäts-Verringerung und Adsorptionskapazität des Betts für J_2 bzw. HJ ist nicht zu erkennen.

Nach Beendigung der Jod-Zufuhr werden die Katalysator-Aktivität und -Selektivität langsam wieder verbessert, ohne daß die ursprünglichen Werte nach drei Stunden wieder erreicht würden. Offenbar findet eine langsame Desorption des J_2 bzw. HJ von der Katalysator-Oberfläche statt.

Ein Vergleich der Vergiftung durch Jod und TBP ergibt folgendes: bei der Jod-Vergiftung gibt es im Gegensatz zur TBP-Vergiftung

mit einer Ausnahme (Typ von Heraeus) keine Schwelle, oberhalb der es zu einer erhöhten NH_3 -Bildung kommt, sondern der Effekt setzt umso schneller ein, je größer die spezifische Oberfläche des Katalysators ist.

Die bei der Jod-Vergiftung erhaltenen Endwerte der NH_3 -Bildung liegen wesentlich über dem bei vergleichbarer Oberflächenbeladung erreichten Werte bei der TBP-Vergiftung: bei den Ru-Katalysatoren um den Faktor 4 ($79 \text{ m}^2/\text{g}$) bis 40 ($350 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.2.3 Diskussion

3.2.3.1 Mechanismus

Eine vorläufige und qualitative, aber plausible Deutung der Befunde bei der Vergiftung sowohl mit TBP als auch mit Jod geht dahin, daß diese Stoffe an der Edelmetall-Oberfläche stark adsorbiert werden und damit dem NO Adsorptionsplätze streitig machen. Damit N_2 gebildet werden kann, müssen aber zwei benachbarte Adsorptionszentren von NO-Molekeln besetzt sein. Ein solches Zusammentreffen wird durch die Anwesenheit starker Fremd-Adsorption natürlich behindert. Der Angriff des H_2 findet somit häufiger an einzelnen NO-Molekeln statt und führt zur NH_3 -Bildung.

Derselbe Effekt wurde auch bei der Verwendung von CO/H_2 -Gemischen als Reduktionsmittel für NO beobachtet (19). Während CO die NH_3 -Bildung an Ru verstärkt, verringert es diese an Pd und Pt sogar.

Diese Deutung bedarf selbstverständlich des Beweises durch Messung der Adsorptionswärmen aller beteiligten Gase an den verschiedenen Metallen und durch Aufklärung der Kinetik und des Mechanismus der einzelnen Reaktionsteilschritte. Entsprechende Untersuchungen sind in unserem Laboratorium im Gange.

3.2.3.2 Anwendung in der Abgasstrecke einer Wiederaufarbeitungsanlage

Nach unserem Konzept der Abgasreinigung einer großen Wiederaufarbeitungsanlage (Durchsatz 1400 jato) käme eine Katalysator-Einheit zur O_2 - und NO_x -Reduktion unmittelbar vor der kryogenen Edelgasabtrennung zum Einsatz (1,2). Der Tieftemperatur-Teil der Anlage muß wegen der Gefahr des Ausfrierens vor dem Einbruch von NH_3 geschützt werden. Obwohl eine Molekularsieb-Adsorptionseinheit diesen Schutz gewährleisten kann, ist es besser, die NH_3 -Bildung von vornherein möglichst zu reduzieren. Dafür sind die Eigenschaften der Ru-Katalysatoren mit relativ geringer spezifischer Oberfläche am günstigsten (Doduco, $9 \text{ m}^2/\text{g}$ und Heraeus, $100 \text{ m}^2/\text{g}$).

Nimmt man einmal an, daß die Standzeit eines solchen Katalysators in der Abgasstrecke durch eine maximale Jodbelastung von ca. 10 mg/g Katalysator gegeben ist, und nimmt man weiterhin einen Dekontaminationsfaktor der vorgeschalteten Jodfilter von 10^3 an, dann würden bei einem Gesamt-Joddurchsatz von 500 kg/a durch die Anlage $500 \text{ g} / 10 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 50 \text{ kg}$ Katalysator erforderlich sein, um eine Standzeit von einem Jahr zu gewährleisten. Da der zu erwartende relativ hohe Gasdurchsatz in einer solchen Anlage vermutlich noch größere Katalysatorbetten erfordern wird, kann als ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchung festgestellt werden, daß eine Beladung des Katalysators mit Jod und Tributylphosphat mit großer Wahrscheinlichkeit nicht unpraktikabel kurze Standzeiten zur Folge haben wird.

Literatur

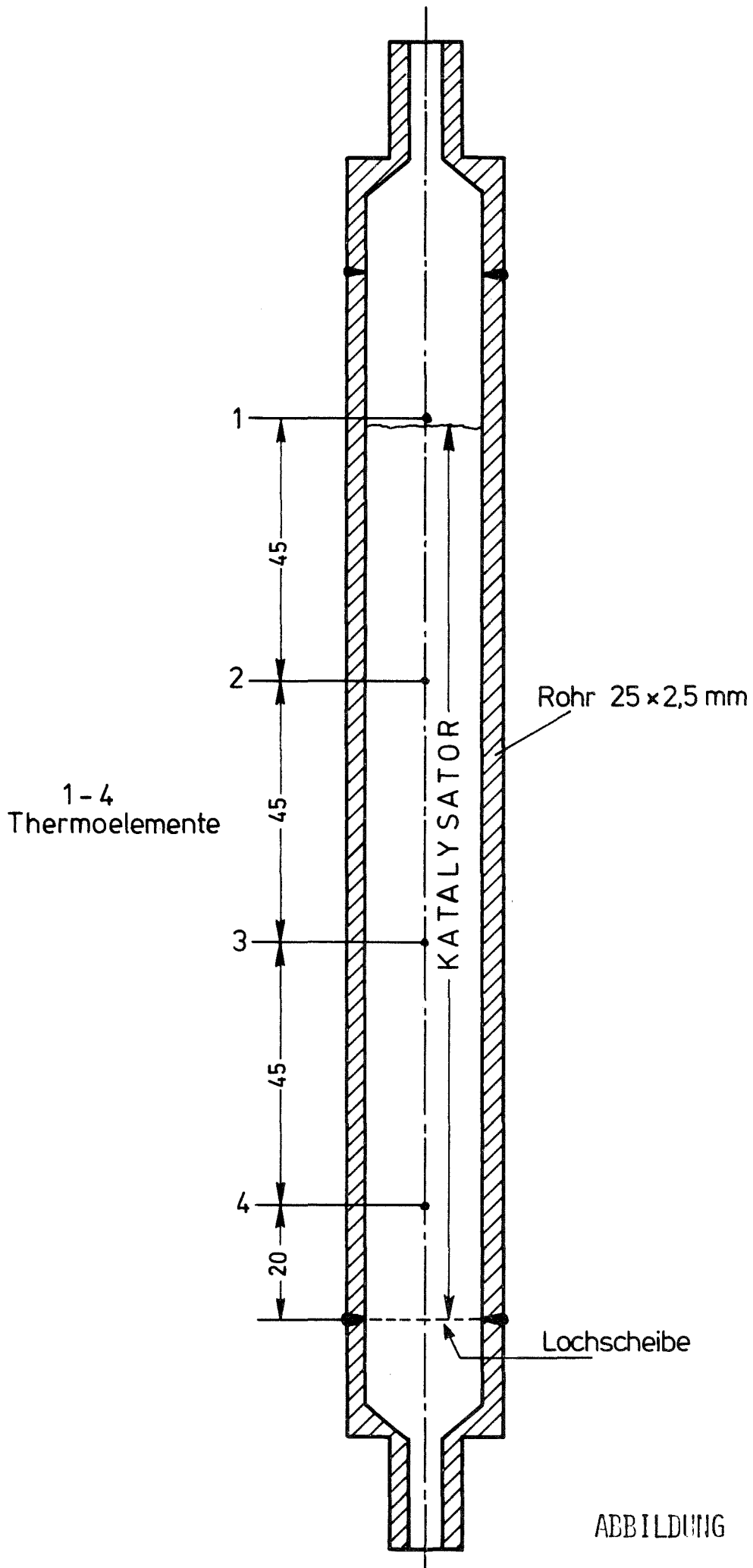
- 1) R. v. Ammon, W. Weinländer, E. Hutter, G. Neffe und C. Leichsenring, KFK-Nachrichten 7, 63 (1975)
- 2) R. v. Ammon, E. Hutter, C.H. Leichsenring, G. Neffe und W. Weinländer, Reaktortagung Düsseldorf 1976, S. 339
- 3) D.T. Pence und T.R. Thomas, Proc. 13th AEC Air Cleaning Conf. San Francisco 1974, S. 427
- 4) G.L. Bauerle, S.C. Wu und K. Nobe, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 14, 268 (1975)
- 5) E.B. Mays und M.R. Schwab, Chem. Eng. 1976, 129
- 6) G. Fauser, U.S. Patent 1.487.647 (März 1924)
- 7) H.C. Andersen, W.J. Green und D.R. Steele, Ind. Eng. Chem. 53 (3), 199 (1961)
- 8) S. Jaros und J. Krizek, Int. Chem. Eng. 8 (2), 261 (1968)
- 9) H. Theobald, Chem.-Ing.-Techn. 47, 1021 (1975)
- 10) M. Yamaguchi, K. Matsushita und K. Takami, Hydrocarbon Processing 1976, 101
- 11) O.J. Adlhart, S.G. Hindin und R.E. Kenson, Chem. Eng. Progr. 67 (2), 73 (1971)
- 12) R.J.H. Voorhoeve und L.E. Trimble, J. Catal. 38, 80 (1975)
- 13) T.P. Kobylinski und B.W. Taylor, a) J. Catal. 31, 250 (1973);
b) 33, 376 (1974)

- 14) R.L. Klimisch und K.C. Taylor, Environ. Sci. Technol. 7, 127 (1973)
- 15) R.L. Klimisch und K.C. Taylor, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 14, 26 (1975)
- 16) K.C. Taylor, R.M. Sinkevitch und R.L. Klimisch, J. Catal. 35, 34 (1974)
- 17) J.H. Jones, J.T. Kummer, K. Otto, M. Shelef und E.E. Weaver, Environ. Sci. Technol. 5, 790 (1971)
- 18) M. Shelef und H.S. Gandhi, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 11, 2 (1972)
- 19)) M. Shelef und H.S. Gandhi, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 11, 393 (1972)
- 20) K. Otto und M. Shelef, Z. phys. Chem. 85, 308 (1973)
- 21) K.C. Taylor und R.L. Klimisch, J. Catal. 30, 478 (1973)
- 22) G.L. Bauerle, G.R. Service and K. Nobe, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 11, 54 (1972)
- 23) G.L. Bauerle und K. Nobe, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 13, 185 (1974)
- 24) W.D. Balgord, R.W. Strickland und K.W. Wang, AICh Symp. 68, 102 (1972)
- 25) A. Laub und E.L. Tollefson, Canad. J. Chem. Eng. 51, 191 (1973)
- 26) F. Solymosi und J. Kiss, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974, 509

- 27) G.C. Bond, Catalysis by Metals, Academic Press, London and New York, 1962, S. 376
- 28) M. Bodenstein (1897), zitiert in: J. Eggert, L. Hock und G.-M. Schwab, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, S. Hirzel, Stuttgart 1960, S. 475

Legenden zu den Abbildungen

- Abb. 1 Reaktionsrohr für die Katalysator-Füllung; Material: Edelstahl; Volumen der Schüttung: 50 ml, Schütthöhe: 15,5 cm; Thermoelemente: Ni-CrNi; Heizung: aufgelöteter Heizdraht oder Klapp-Ofen.
- Abb. 2 Temperatur-Profil entlang dem Katalysator-Rohr bei Belastung des Katalysators ($5 \text{ Nm}^3/\text{l}\cdot\text{h}$); Typ: Girdler G-74D; Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O_2 , 0.5 Vol.-% NO , 2.75 Vol.-% H_2 ; Thermoelement 1 befindet sich unmittelbar über der Schüttung (siehe Abb. 1).
- Abb. 3 Schema der Katalysator-Test-Apparatur
- Abb. 4 Apparatur zur Vergiftung von Katalysatorproben mit Tributylphosphat (TBP)
- Abb. 5 Abhängigkeit von NO -Restgehalt (rechte Ordinate) und NH_3 -Bildung (linke Ordinate) bei der NO -Reduktion mit H_2 von der Beladung verschiedener Katalysatoren (Pd oder Pt) mit Jod; Temperatur: 400°C ; Katalysator-Belastung: $5 \text{ Nm}^3/\text{l}\cdot\text{h}$; Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O_2 , 0.5 Vol.-% NO , 2.75 Vol.-% H_2 in N_2 .
- Abb. 6 Abhängigkeit der NH_3 -Bildung bei der NO -Reduktion mit H_2 von der Beladung verschiedener Ru-Katalysatoren mit Jod; Temperatur: 400°C ; Katalysator-Belastung: $5 \text{ Nm}^3/\text{l}\cdot\text{h}$; Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O_2 , 0.5 Vol.-% NO , 2.75 Vol.-% H_2 in N_2 . Die gestrichelten Balken deuten den geschätzten Fehler der NH_3 -Analysen an.



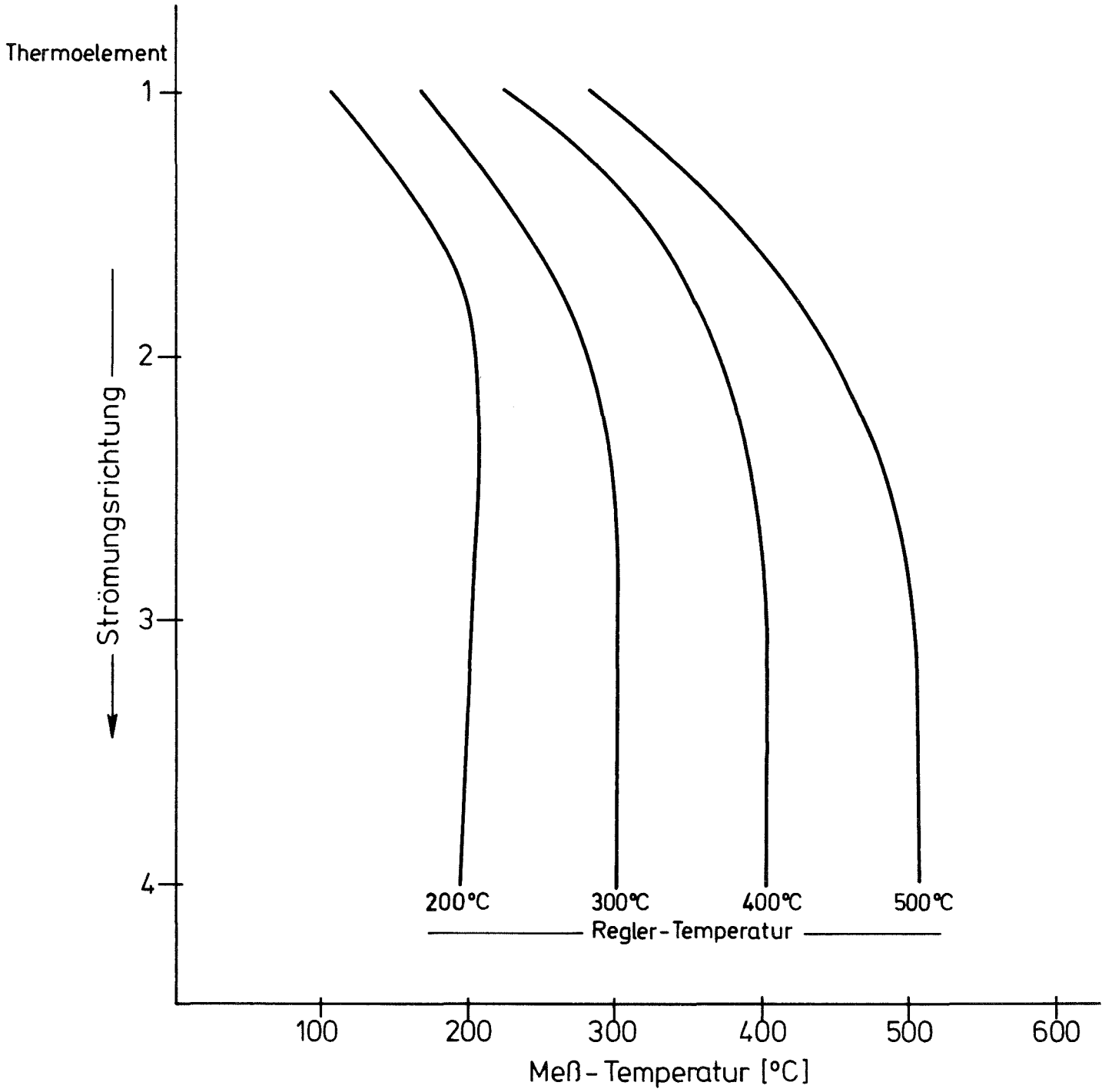


ABBILDUNG 2

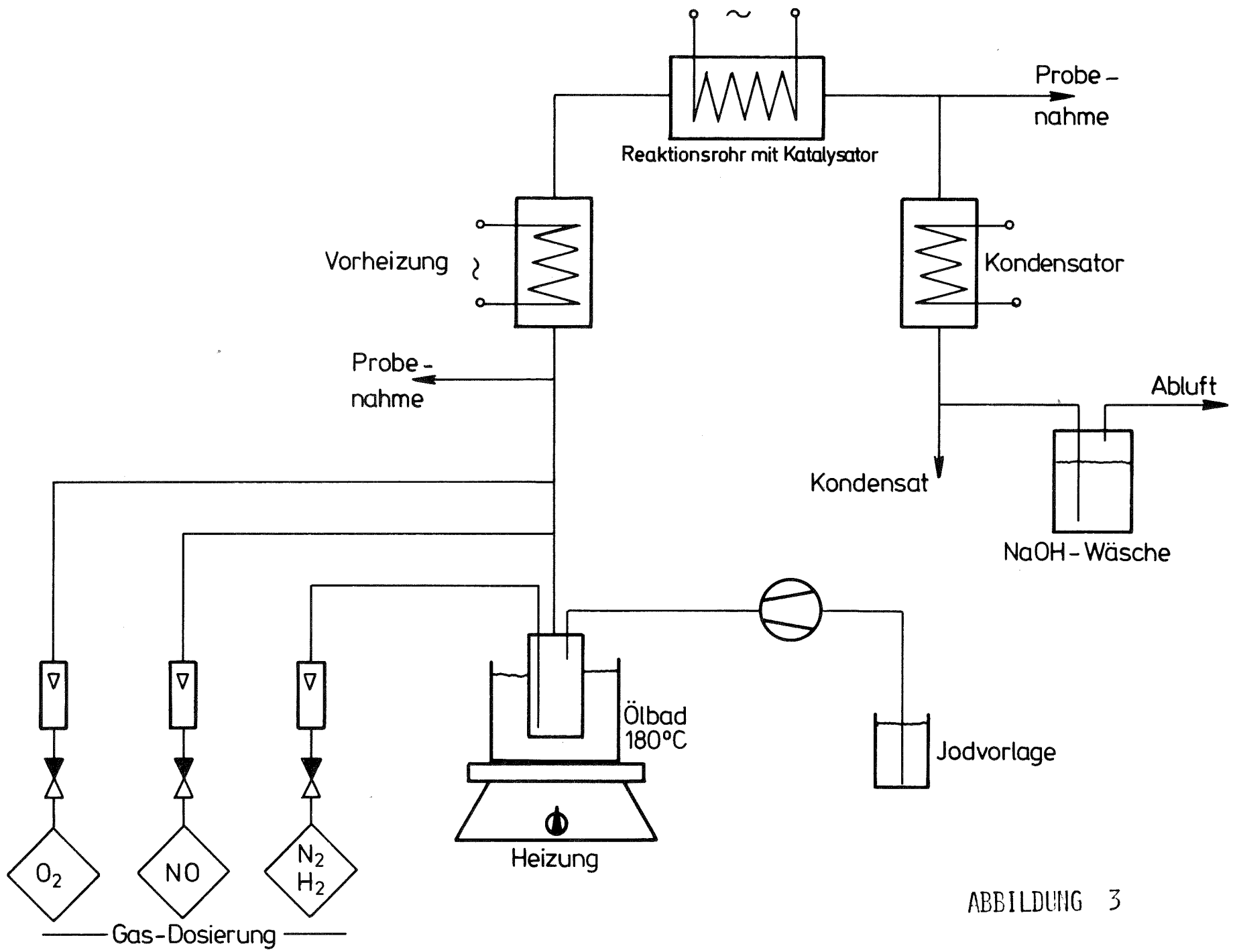


ABBILDUNG 3

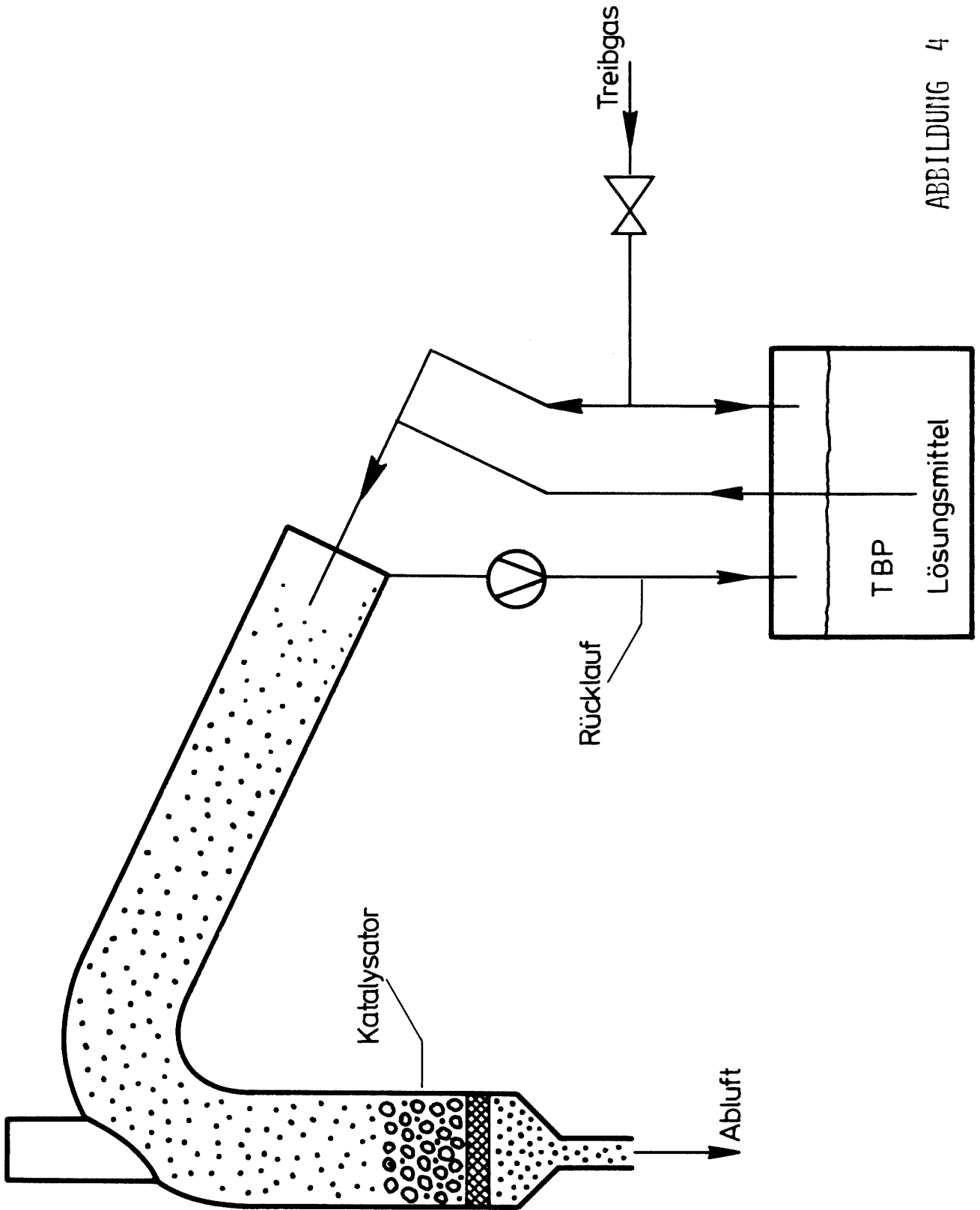


ABBILDUNG 4

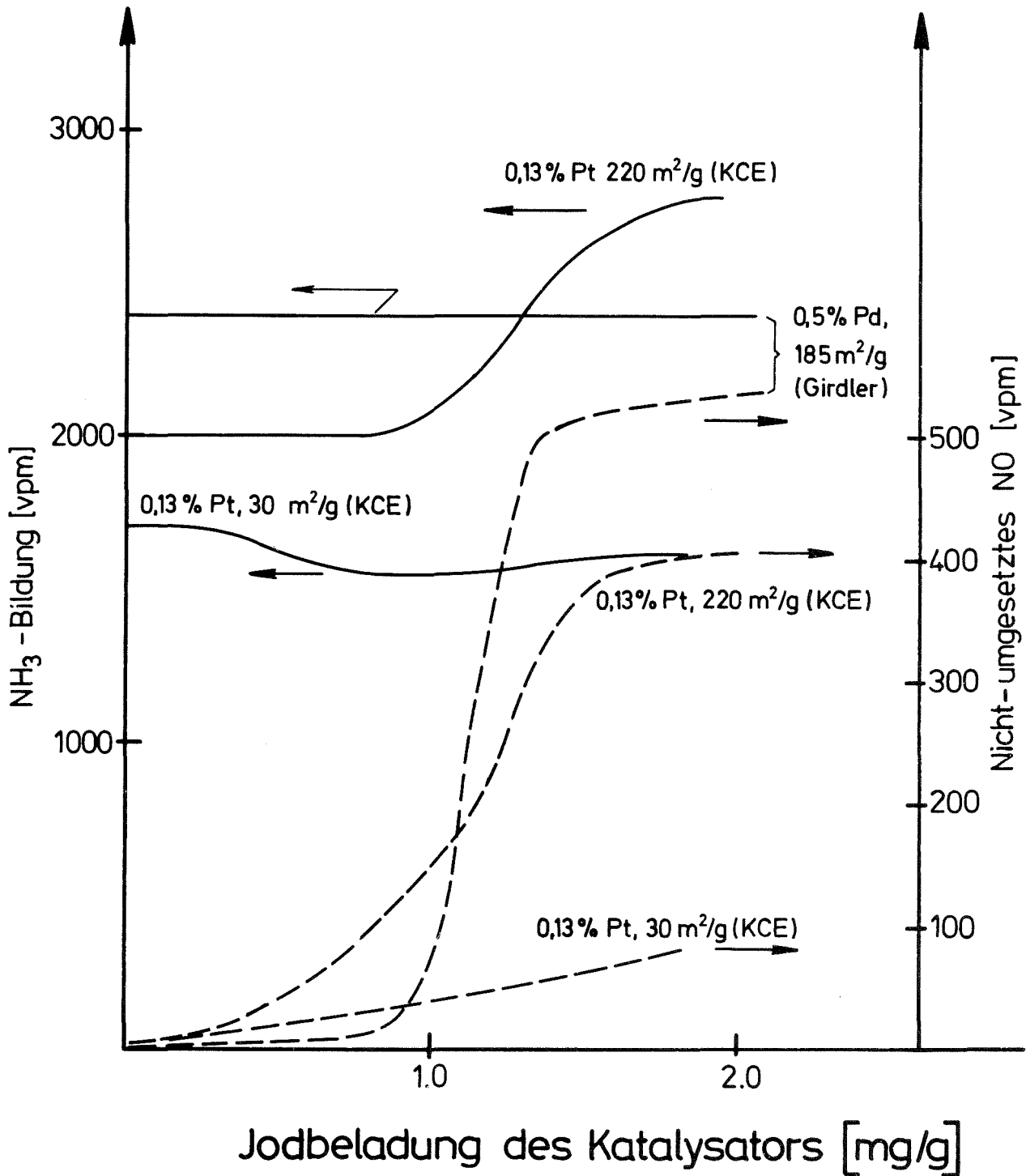


ABBILDUNG 5

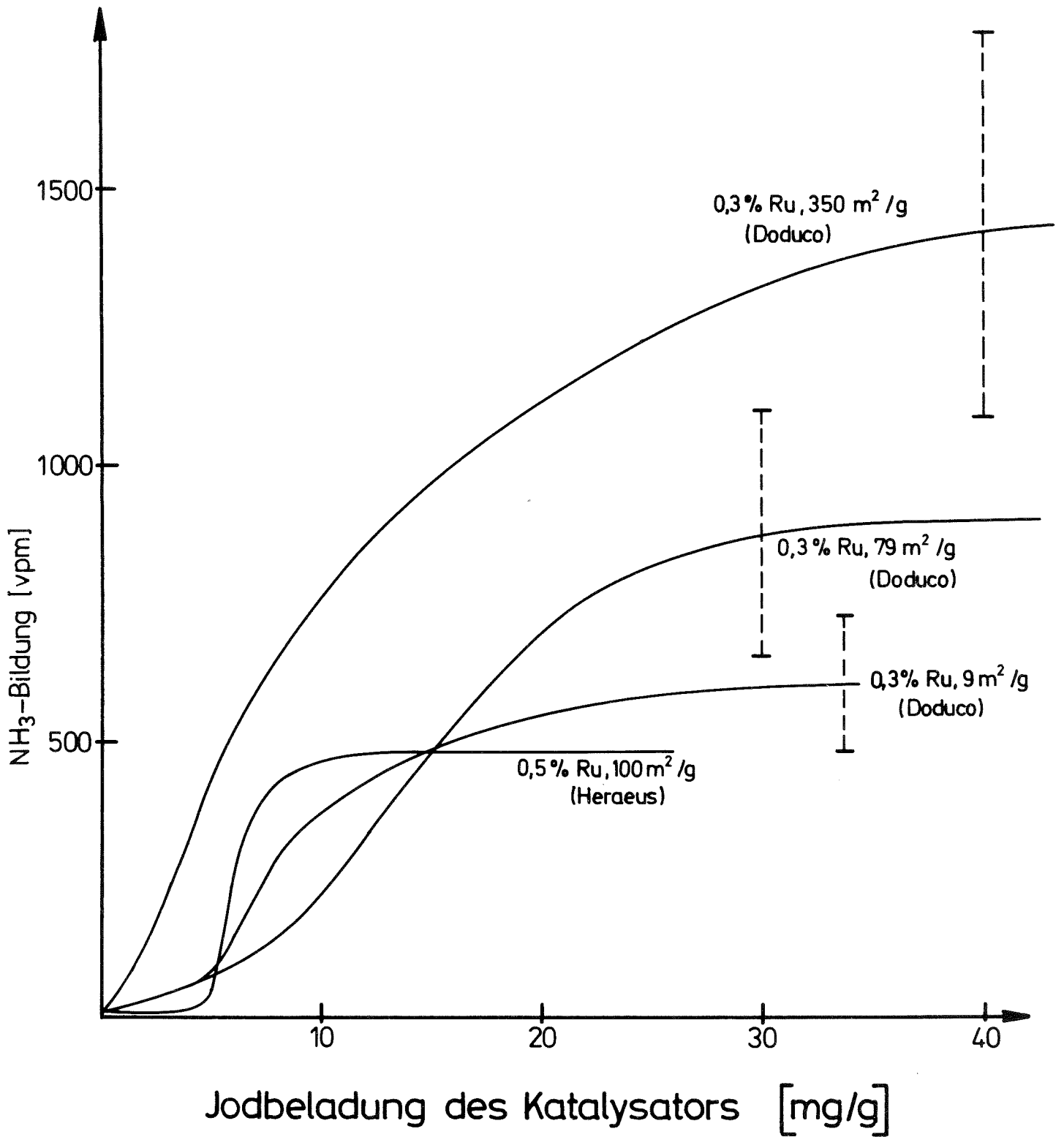


ABBILDUNG 6

Tabelle 1: Untersuchte Katalysatoren und ihre kennzeichnenden Daten

Hersteller	Bezeichnung	Zusammensetzung	spez. Oberfläche [m ² /g]	Form der Preßlinge
Doduco KG, Sinsheim		0.3 % Ru/Al ₂ O ₃	9 79 350	Kugeln, 2.4 - 4 mm Ø
		0.3 % Ru + 0.13 % Pd/Al ₂ O ₃ 0.3 % Ru + 0.13 % Pt/Al ₂ O ₃	350 350	
W.C. Heraeus, Hanau		0.5 % Ru/Al ₂ O ₃	100	Tabletten, 3 x 3 mm
		0.1 % Pd + 0.05 % Ru/Al ₂ O ₃	250	
Degussa, Hanau	E22P	0.15 % Pd } 0.5 % Pd } γ-Al ₂ O ₃	250	Kugeln, 4 - 6 mm Ø
Kali-Chemie Engelhardt Hannover	D035K	0.13 % Pt/Al ₂ O ₃	30	Kugeln, 2.4 - 4 mm Ø
	3366 K/M		220	
Girdler-Süd- chemie Kata- lysator GmbH, München	G-43	0.1 % Pt + 3.0 % Ni/Al ₂ O ₃	210	Tabletten, 6 x 6 mm
	G-74D	0.5 % Pd/Al ₂ O ₃	185	Tabletten, 5 x 5 mm

Tabelle 2: Druckverlust [mm WS] eines Katalysatorbetts
(Schütthöhe 15.5 cm, Menge 30 g, Typ Doduco 9 m²/g)
in Abhängigkeit von Temperatur und Katalysatorbelastung

Temperatur [°C]	Katalysator- Belastung [Nm ³ /l·h]	Druckverlust [mm WS]		
		5	10	15
200		9	38	67
300		14	46	88
400		18	54	98
500		21	63	115

Tabelle 3: O₂-Reduktion an einigen Katalysatoren in Abhängigkeit von Temperatur und Katalysator-Belastung; Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O₂, 0.5 Vol.-% NO, 2.75 Vol.-% H₂ in N₂; schraffierte Bereiche: vollständiger O₂-Umsatz

Katalysator		Belastung [Nm ³ /l·h]	O ₂ -Umsatz (%) bei				
			200°C	300°C	400°C	500°C	
D o d u c c o	Ru	9 m ² /g	5	4	/	/	/
			10	0	/	/	/
			15	0	93	/	/
		79 "	5	0	/	/	/
			10	0	/	/	/
			15	2	/	/	/
		350 "	5	12	/	/	/
			10	0	75	/	/
			15	3	47	/	/
	Ru, Pd	5	/	/	/	/	
		10	/	/	/	/	
		15	/	/	/	/	
	Ru, Pt	5	/	/	/	/	
		10	/	/	/	/	
		15	/	/	/	/	
D e g u s s a	0.15 Pd	5	/	/	/	/	
		10	/	/	/	/	
		15	/	/	/	/	
	0.5 Pd	5	/	/	/	/	
		10	/	/	/	/	
		15	/	/	/	/	
KCE, D035K	5	/	/	/	/		
	10	89	/	/	/		
	15	85	/	/	/		
Gird- ler	G-43	5	58	96	/	/	
	G-74D	5	90	/	/	/	

Tabelle 4: Vergiftung der O₂-Reduktion durch NO in Abhängigkeit von der Temperatur; Katalysator: KCE 3366K/M; Belastung: 5 Nm³/l.h; Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O₂, 2.75 Vol.-% H₂ in N₂.

Temperatur [°C]	NO-Zugabe [vpm]	Dauer der O ₂ -Reaktion nach NO-Zugabe
20	5000	1 min
30	1000	4 min
40	"	25 min
50	"	60 min
60	"	3.5 h
"	5000	14 min
70	"	1.5 h
80	"	3 h

Tabelle 5: NO-Reduktion an einigen Katalysatoren in Abhängigkeit von Temperatur und Katalysator-Belastung; Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O₂, 0.5 Vol.-% NO, 2.75 Vol.-% H₂ in N₂; schraffierte Bereiche: vollständiger Umsatz

Katalysator	Belastung [Nm ³ /l·h]	NO-Umsatz (%) bei			
		200°C	300°C	400°C	500°C
D o d u c o	9 m ² /g	5	20	/	/
		10	10	99.6	/
		15	0	93.6	/
	Ru { 79 "	5	10	/	/
		10	4	/	/
		15	2	99.4	/
	350 "	5	10	99.9	/
		10	0	60	/
		15	0	30	/
	Ru, Pd	5	/	/	/
		10	/	/	/
		15	99.7	/	/
	Ru, Pt	5	/	/	/
		10	99.9	/	/
		15	99.5	/	/
Heraeus	Ru	5	0	99.4	/
		10	0	93.2	/
		15	0	40	/
	Ru, Pd	5	/	/	/
		10	/	/	/
		15	99.5	/	/
Degussa	0.15 Pd	5	/	/	/
		10	/	/	/
		15	/	/	/
	0.5 Pd	5	/	/	/
		10	/	/	/
		15	/	/	/
KCE	D035K	5	/	/	/
		10	98.4	/	/
		15	96.0	/	/
	3366K/M	5	/	/	/
Grind- ler	G-43	5	26	90	97.5
	G-74D	5	/	/	/
		10	94.4	99.2	/

Tabelle 6: Der Einfluß von O₂ auf Umsatz und NH₃-Bildung bei der NO-Reduktion; Katalysator-Belastung: 5 Nm³/l.h; Gaszusammensetzung: 0.5 Vol.-% NO, 0.6 Vol.-% H₂ in N₂ bzw. 0.75 Vol.-%, 0.5 Vol.-% NO, 2.8 Vol.-% H₂ in N₂

Katalysator	Temperatur	NO-Umsatz (%)		NH ₃ -Bildung (%)	
		ohne O ₂	mit O ₂	ohne O ₂	mit O ₂
Doduco (Ru, 79 m ² /g)	300	60	94.2	0.1	4.6
	400	100	100	0.06	0.06
	500	100	100	0.06	0.02
KCE, 3366 K/M (Pt)	100	20	100	3.8	22
	200	95	100	20	32
	300	100	100	11	32
	400	100	100	16	26

Tabelle 7: Prozentuale NH_3 -Bildung, bezogen auf den NO -Umsatz (siehe Tab. 5) in Abhängigkeit von Temperatur und Katalysator-Belastung. Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O_2 , 0.5 Vol.-% NO , 2.75 Vol.-% H_2 in N_2

Katalysator	Belastung [$\text{Nm}^3/1\cdot\text{h}$]	NH_3 -Bildung (%), bezogen auf NO -Umsatz				
		200°C	300°C	400°C	500°C	
D o d u c o	9 m^2/g	5	18	8.0	0.4	0.2
		10	22	6.0	0.7	0.25
		15	-	7.5	0.8	0.2
	Ru } 79 "	5	5.0	2.2	0.3	0.2
		10	7.5	2.2	0.5	0.3
		15	20	4.0	0.4	0.25
	350 "	5	4.0	6.0	0.6	0.4
		10	0.2	8.3	0.7	0.25
		15	0.2	21	1.4	0.25
	Ru, Pd	5	22	18	0.7	0.4
		10	22	22	2.0	0.4
		15	24	22	2.0	0.4
	Ru, Pt	5	10	16	0.5	0.3
		10	24	20	1.1	0.4
		15	26	22	2.0	0.4
Heraeus	Ru	5	-	<0.1	0.2	0.1
		10	-	-	1.8	0.25
		15	-	0.2	1.2	0.5
	Ru, Pd	5	20	30	28	1.6
		10	24	30	24	8.0
		15	30	32	20	4.0
Degussa	0.15 Pd	5	28	30	28	18
		10	32	32	32	30
		15	24	36	30	28
	0.5 Pd	5	28	28	24	16
		10	24	40	40	28
		15	24	30	32	30
KCE	D035K	5	24	22	20	2
		10	>20	>20	>20	2
		15	>21	>20	>20	3
	3366 K/M	5	32	32	26	-
	Grind- ler	G-43	5	62	45	41
G-74D		5	32	36	40	36
		10	42	40	40	40

Tabelle 8: Einfluß der H₂-Konzentration auf NO-Umsatz und NH₃-Bildung an einem Ru- und einem Pt-Katalysator bei verschiedenen Temperaturen; Katalysatorbeladung: 5 Nm³/l·h; Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O₂, 0.5 Vol.-% NO in N₂. Stöchiometrischer H₂-Bedarf: 2.0 Vol.-% bei reiner N₂-Bildung, 2.75 Vol.-% bei reiner NH₃-Bildung

Katalysator	H ₂ -Konz. Eingang [Vol.-%]	Temperatur [°C]	Ausgangskonzentration [vpm]							
			NO			NH ₃				
			300	400	500	300	400	500		
Doduco, 79 m ² /g (Ru)	1.8		2400	1600	3100	0	1	1		
	2.0		2000	1750	2900	35	3			
	2.2		1400	50	2000	70				
	2.4		1000	<1	875	120				
	2.6		780		<1	150				
	2.8		290			230				
	3.0		20			250				
	3.2		2			480	10			
	3.4		<1			520	15			
KCE, 3366 K/M (Pt)		Temperatur [°C]	100	200	300	400	100	200	300	400
	1.8		35	<1	25	20	750	55	20	3
	2.0		27		<1	<1	1000	500	200	45
	2.2		<1				1100	800	900	800
	2.4		<1				1000	1250	1200	1000
	2.6		<1				1100	1600	1300	1000
	2.8		-				-		1600	1300
	3.0		-				-		1650	1600
	3.2		-				-		1600	1750

Tabelle 9: Zersetzung von NH_3 an einem Ru-Katalysator
(Doduco, $79 \text{ m}^2/\text{g}$); Gaszusammensetzung: 0.5 Vol.-% NH_3 in N_2

Katalysator- Belastung [$\text{Nm}^3/\text{l}\cdot\text{h}$]	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Ausgangskonzentration NH_3 [vpm]
5	300	>1500
	350	270
	400	10
10	300	>1500
	340	>1500
	360	1140
	380	400
	400	130
	420	45
	440	20

Tabelle 10: Temperatur-Stabilität eines Ru-Katalysators (Doduco, 9 m²/g);
 Gaszusammensetzung: 0.75 % O₂, 0.5 % NO, 2.75 % H₂ in N₂;
 Katalysator-Belastung: 5 Nm³/l·h

Temperatur [°C]	Gesamt- Betriebs- dauer [h]	Gaszusammensetzung hinter dem Katalysator [vpm]		Zünd- temperatur [°C]
		NO	NH ₃	
600	6	<1	2	300
650	12	<1	2	300
700	18	<1	2	320
750	24	<1	1	330
800	30	<1	<1	-
850	36	<1	<1	400
900	42	<1	<1	420
950	48	<1	<1	400
1000	54	<1	<1	420

Tabelle 11: Effekt der Vergiftung einiger Edelmetallkatalysatoren mit "P₂O₅" (Zersetzungsprodukt von TBP) und Jod auf die Reduktion von NO mit H₂.

Gaszusammensetzung: 0.75 Vol.-% O₂, 0.5 Vol.-% NO, 2.75 Vol.-% H₂ in N₂;

Katalysator-Belastung: 5 Nm³/l·h; T_{min} = Mindesttemperatur des vollständigen NO-Umsatzes (<1 vpm);

NH₃-Bildung jeweils bei 400°C

Katalysator		Vor Vergiftung		Nach Vergiftung mit							
				TBP				Jod			
Typ	S [m ² /g]	T _{min} [°C]	NH ₃ -Bildung [vpm]	Beladung		T _{min} [°C]	NH ₃ -Bildung [vpm]	Beladung		T _{min} [°C]	NH ₃ -Bildung [vpm]
				[mg/g]	[mg/m ²]			[mg/g]	[mg/m ²]		
Ru (Doduco)	9	300	20	-	-	-	-	32	3.56	360	600
	79	300	15	20	0.25	300	15	40	0.51	-	900
				30	0.38	400	250				
40	0.51	400	200								
350	300	30	50	0.14	300	35	42	0.12	-	~1400	
Pt (KCE)	30	200	~1400	30	1.0	300	800	2.0	0.067	440	~1600
	220	120	~1600	-	-	-	-	2.0	0.009	160	~2800
Pd (Girdler)	185	200	~2200	-	-	-	-	2.0	0.010	>500	~2400