

KfK 4939  
Oktober 1991

# **SCR-Katalysatoren für den Niedertemperaturbereich**

**J. Stöhr, J. Furrer**  
**Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



# **KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

**KfK 4939**

**SCR-Katalysatoren für den Niedertemperaturbereich**

*J. Stöhr, J. Furrer*

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## **SCR-Katalysatoren für den Niedertemperaturbereich Zusammenfassung**

Die für die Reduktion von Stickoxiden aus Rauchgasen eingesetzten Katalysatoren arbeiten üblicherweise bei Temperaturen von 280 - 450 °C. Unterhalb von ~280 °C bilden sich aus dem Reduktionsmittel Ammoniak und sauren Rauchgasanteilen Ammonsalze, die zu einer allmählichen Vergiftung des Katalysators führen. Bei Müllverbrennungsanlagen werden neuerdings vermehrt Aktivkohlefilter zur Rückhaltung polychlorierter Dibenzodioxine und -furane eingesetzt, die auch saure Gase wie SO<sub>2</sub> und HCl sehr effektiv adsorbieren. Das so gereinigte Rauchgas kann nunmehr unter erheblicher Einsparung von Hilfsenergie bei niedrigen Temperaturen (< 200 °C) katalytisch entstickt werden.

Auf der Suche nach geeigneten Materialien für die "Niedertemperaturentstickung" wurden sowohl Katalysatoren kommerzieller Hersteller, als auch im eigenen Labor gefertigte untersucht. Je nach Belastung wurden von einigen Katalysatoren bereits bei 130 - 150 °C NO<sub>x</sub>-Umsatzraten > 90 % erreicht. Weitere Ergebnisse der Laboruntersuchungen werden vorgestellt und diskutiert.

### **SCR catalysts for low temperatures**

#### **Abstract**

The catalysts used for the reduction of nitrogen oxides contained in flue gases are usually operated at temperatures of 280-450°C. Below appr. 280°C, ammonium salts are formed by the ammonia reducing agent and the acid flue gas fractions. As a result, the catalyst is subjected to gradual poisoning. Lately, activated coke filters have been applied to an increasing extent for the retention of polychlorinated dibenzodioxins and -furans in waste incineration plants. Furthermore, also acid gases such as SO<sub>2</sub> and HCl are adsorbed effectively in such filters. The thus purified flue gas can then be denitrified catalytically at low temperatures (<200°C) with a considerable amount of auxiliary energy being saved.

Looking for materials suitable for "low-temperature denitrification", both catalysts of commercial manufacturers and catalysts produced in our own laboratories have been investigated. Depending on the load, NO<sub>x</sub> conversion rates of >90% have already been attained by some catalysts at 130-150°C. Further results of the laboratory investigations are presented and discussed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Durchgeführte Arbeiten</b>	<b>2</b>
..	2.1 Herstellung der Katalysatoren	2
..	2.2 Eingesetzte Katalysatoren	3
..	2.3 Durchführung der Versuche	7
<b>3.</b>	<b>Erzielte Ergebnisse</b>	<b>8</b>
<b>4.</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>38</b>
<b>5.</b>	<b>Literatur</b>	<b>47</b>

## 1. Einleitung

Die in der BRD fast ausschließlich angewandte Sekundärmaßnahme zur Emissionsminderung von Stickoxiden aus konventionellen Kraftwerken ist die selektive katalytische Reduktion. Zur Vermeidung von Salzbildung und wegen möglichst kurzer Kontaktzeiten werden diese Katalysatoren bei Temperaturen von 280 - 450 °C betrieben. Durch den Einsatz von Aktivkoksen zur Rückhaltung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen aus den Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen steht gleichzeitig ein von sauren Bestandteilen befreites Gas für die Entstickung "am kalten Ende" zur Verfügung. Durch die dann nur noch geringe Aufheizung der Rauchgase auf beispielsweise 150 °C könnten erhebliche Mengen an Hilfsenergie eingespart werden. Aktivkokse können bei Temperaturen von 80 - 120 °C ebenfalls als SCR-Katalysatoren eingesetzt werden. Nachteilig sind allerdings die geringen Raumgeschwindigkeiten ( $SV \sim 300 \text{ h}^{-1}$ ), die hohen Druckverluste und die allmähliche Vergiftung durch Ammoniumnitrit/nitrat. Wir haben deshalb bereits vor einiger Zeit begonnen, Katalysatoren aus anorganischen Materialien auf ihre Entstickungsleistung bei Temperaturen  $< 200 \text{ °C}$  zu untersuchen. Dabei handelt es sich um Materialien aus der Industrie, aber auch selbst hergestellte bzw. selbst modifizierte Substanzen.

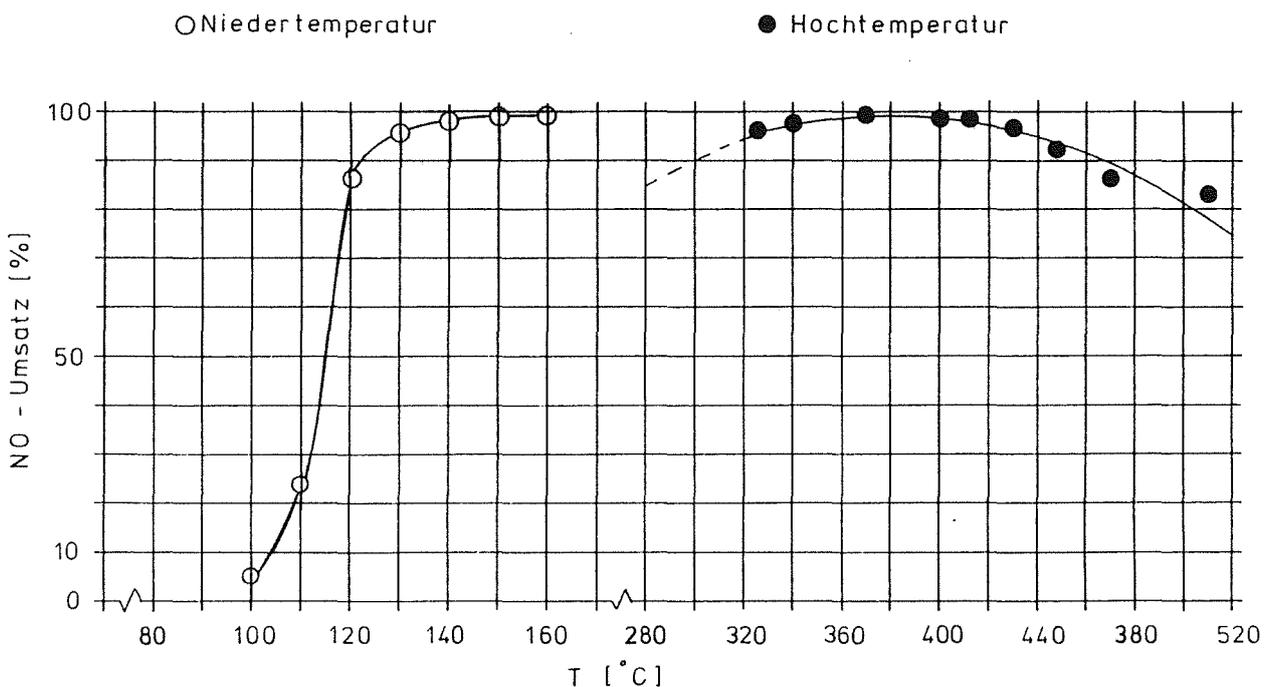


Abb. 1: Vergleich der Arbeitstemperaturen von Niedertemperaturkatalysatoren mit herkömmlichen SCR-Katalysatoren

## 2. Durchgeführte Arbeiten

### 2.1 Herstellung von Katalysatoren

Ein relativ einfaches Verfahren ist die Dotierung handelsüblicher Zeolithe mit verschiedenen Metallkationen. Die Ausgangsmaterialien sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Formkörper wurden zum Austausch der Kationen mit entsprechenden Metallsalzlösungen behandelt. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Tab. 1: Eingesetzte Zeolithe

Porenweite	Hersteller/ Lieferant	Größe	Bezeichnung
3 Å	U.C./Fluka	Kugeln 1,3 mm	XL 8
3 Å	U.C./Fluka	Stäbchen 1/16 "	-
4 Å	U.C./Fluka	Stäbchen 1/16 "	AW 300
4 Å	U.C./Fluka	Stäbchen 1/16 "	-
5 Å	U.C./Fluka	Stäbchen 1/16 "	AW 500
10 Å	U.C./Fluka	Stäbchen 1/16 "	13 X
3 Å	Roth	Kugeln 1,6 - 2,5 mm	
4 Å	Roth	Kugeln 1,6 - 2,5 mm	
5 Å	Roth	Kugeln 1,6 - 2,5 mm	
10 Å	Roth	Kugeln 1,6 - 2,5 mm	

Für den Kationenaustausch in den Zeolithen wurden folgende Metallsalze eingesetzt:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ .

Etwas aufwendiger war die Herstellung von Metalloxidformkörpern. Als aktive Materialien für die Entstickung bei niedrigen Temperaturen waren aus der Literatur /1,2/ Eisen- und Manganoxide bekannt.

Diese wurden als im Handel erhältliches Pulver ( $\text{MnO}_2$ ) eingesetzt bzw. aus Metallsalzlösungen ausgefällt und abfiltriert. Die Strangpresslinge wurden dann un-

ter Einsatz verschiedener Bindemittel hergestellt. Anschließend wurden die Formkörper bei 120 °C getrocknet, teilweise auch bei 900 °C calciniert.

## **2.2 Eingesetzte Katalysatoren**

Außer den Materialien aus eigener Herstellung kamen Katalysatoren industrieller Hersteller zum Einsatz. Die Vollkatalysatoren lagen meist in Form von Strangpresslingen vor, aber auch als Pellets oder Wabenkörper. In den meisten Fällen handelte es sich um Zeolithe, bei denen ein Teil der Kationen ausgetauscht war. Die Trägerkatalysatoren waren meist Wabenkörper mit quadratischen Kanälen und sehr unterschiedlichem Pitch, in einem Fall handelte es sich um einen offenkporigen Schaum. Einige der untersuchten Materialien sind in den Abbn. 2 - 7 zu sehen.

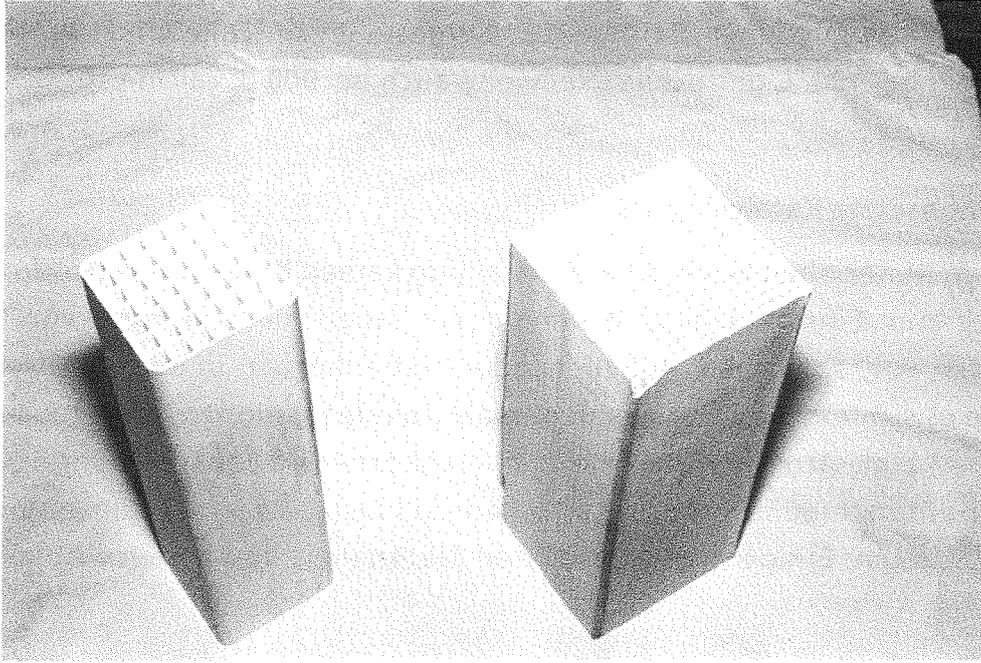


Abb. 2: Wabenkörper Vollkatalysatoren  
7 mm Pitch 4 mm Pitch

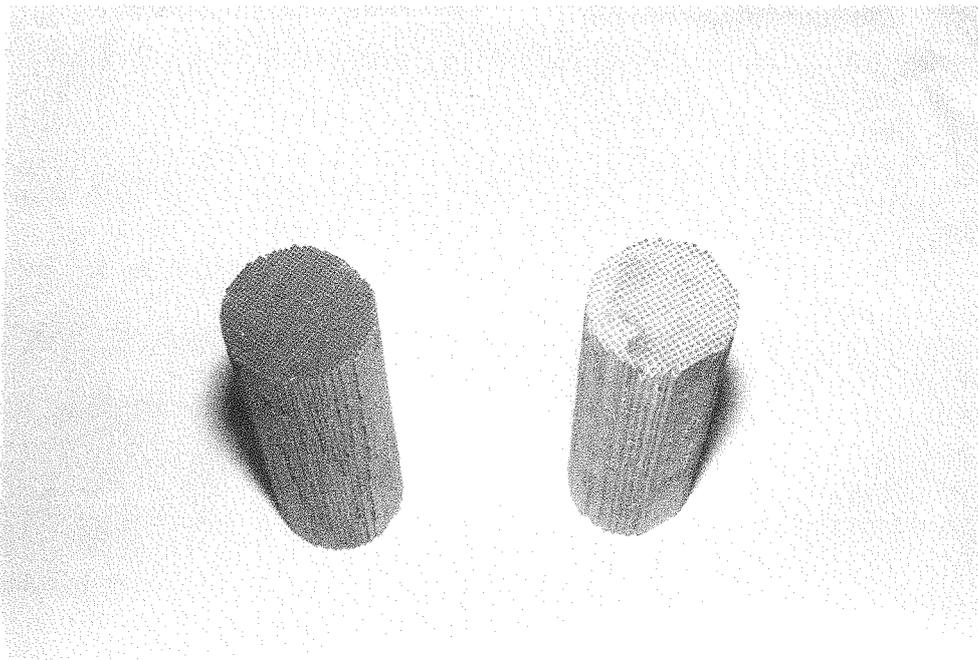


Abb 3: Trägerkatalysatoren  
1 mm Pitch 2 mm Pitch



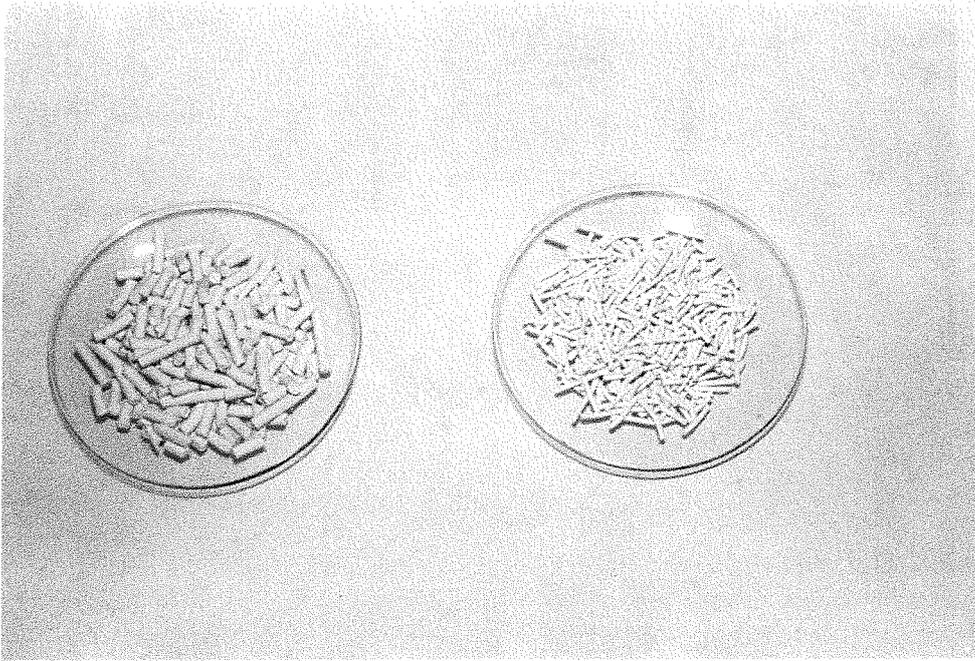


Abb. 6: Strangpresslinge  
4,2 mm Ø

1,6 mm Ø

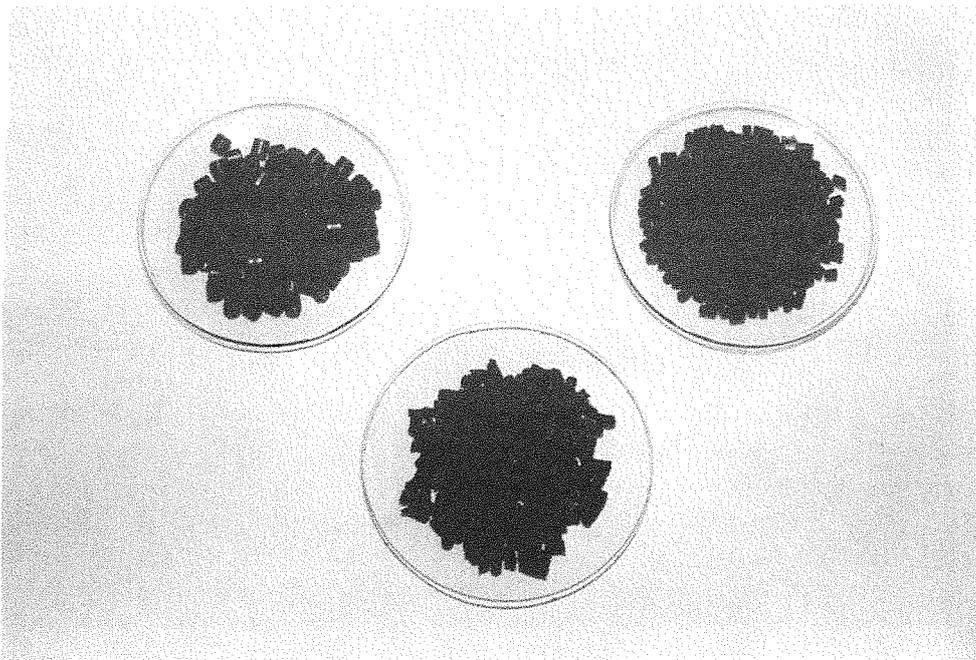


Abb. 7: 2 Eisenoxiddkatalysatoren  
MnO<sub>2</sub> Strangpresslinge (Eigenfertigung)

### 2.3 Durchführung der Versuche

Selbst hergestellte oder unbekannte Materialien wurden zunächst in einer Rohr-ofenapparatur (siehe Abb. 8) untersucht. Der Innendurchmesser beträgt 25 mm, die Temperatur des Rohr-ofens kann mittels eines programmierbaren Reglers beliebig eingestellt werden. Für "screening tests" wurden die Proben in der Regel mit wasserfreiem, synthetischem Abgas beaufschlagt. Zeigten die Prüflinge gute Umsätze bei niedrigen Temperaturen ( $< 200\text{ °C}$ ), so wurden sie anschließend in einem größeren Reaktor (Innendurchmesser 50 mm) eingehend getestet. Dieser Rohrreaktor ist in Abb. 9 dargestellt. In der Anlage können Temperaturen bis max.  $200\text{ °C}$  und beliebige Rauchgaszusammensetzungen eingestellt werden.

Da es sich bei den meisten der untersuchten Substanzen um sog. Vollkatalysatoren handelt, waren bis zu 24 h unter gleichen Randbedingungen zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes notwendig.

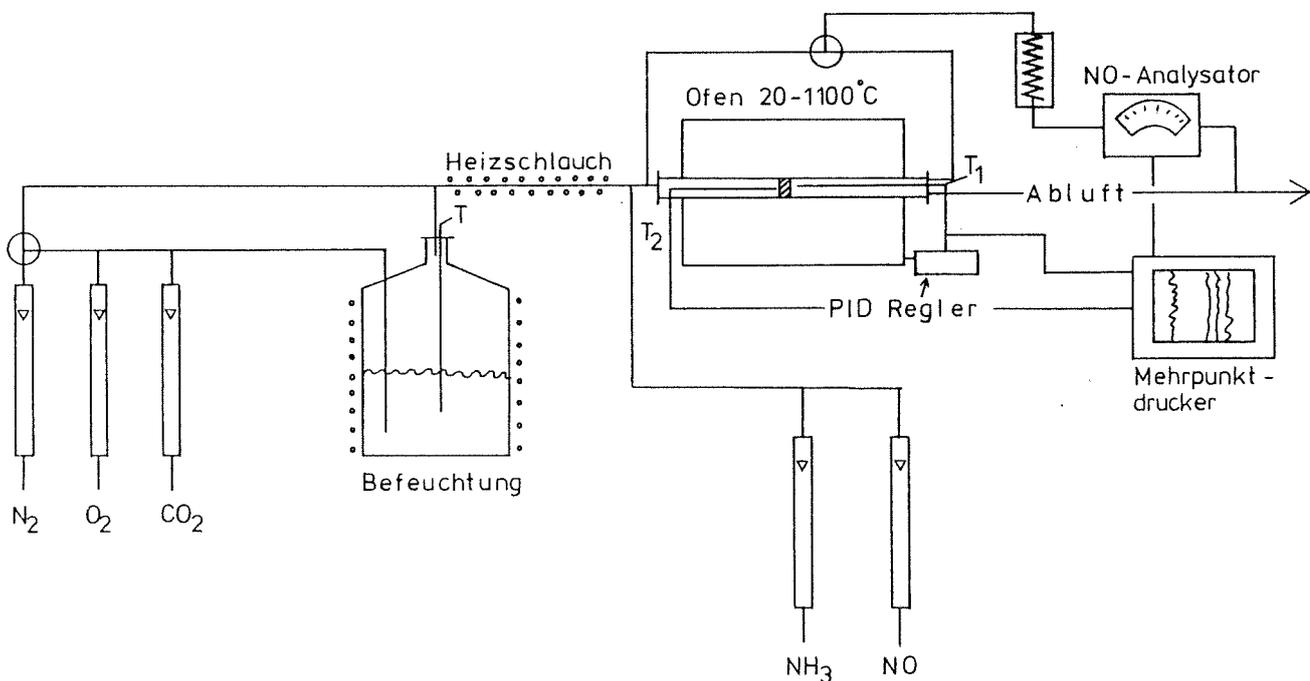


Abb. 8: Rohrofenapparatur

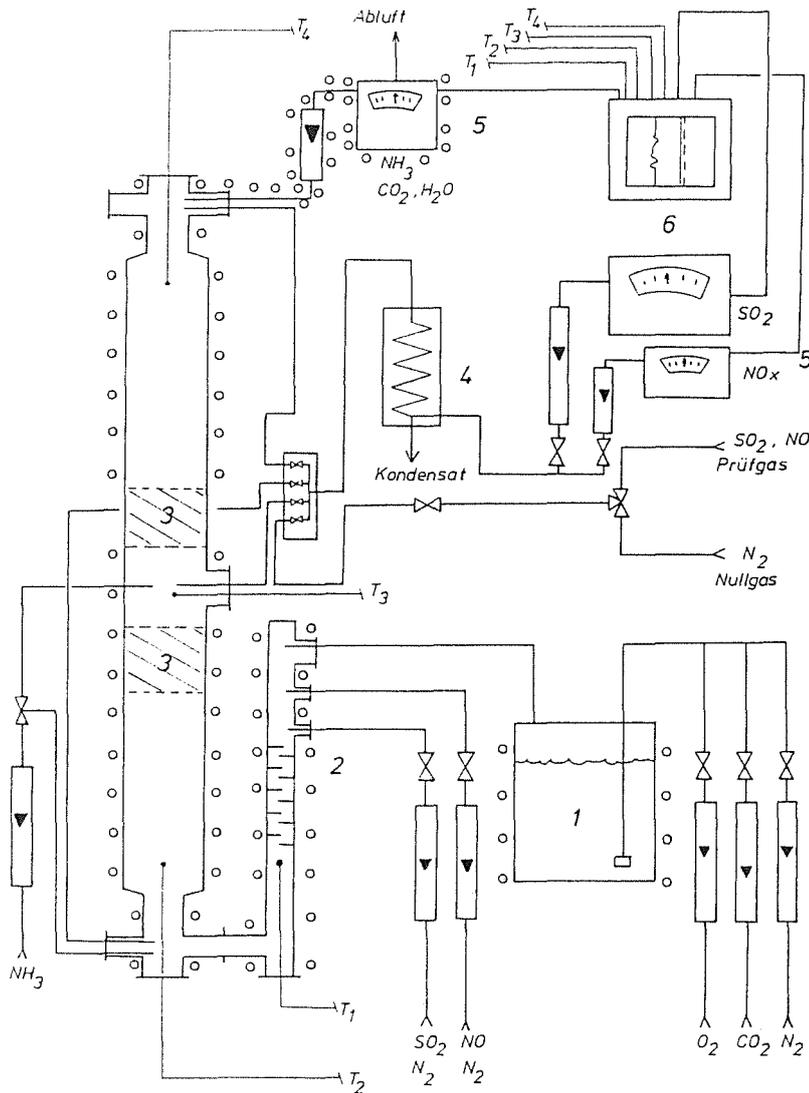


Abb. 9: Rohrreaktor

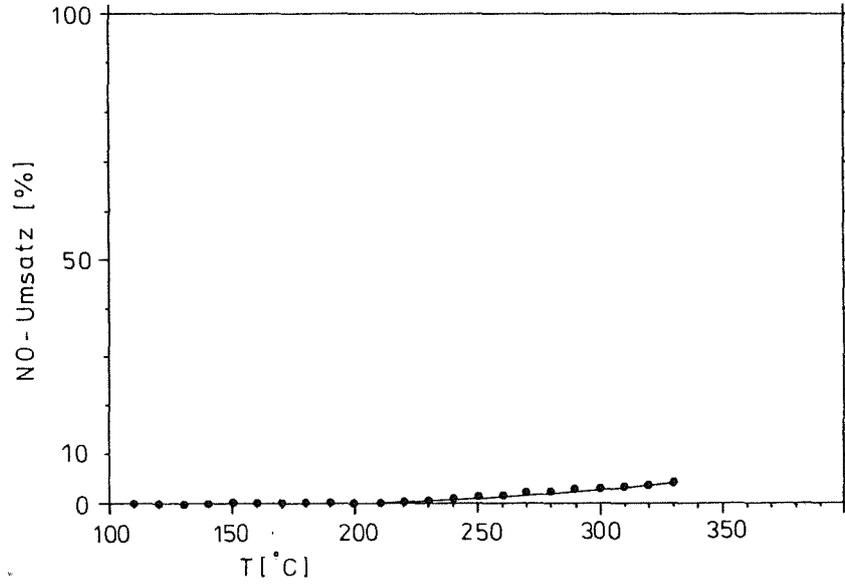
- |                             |                    |
|-----------------------------|--------------------|
| 1 Befeuchtung               | 4 Gaskühler        |
| 2 Misch- und Vorheizstrecke | 5 Analysengeräte   |
| 3 Katalysator               | 6 Meßwerterfassung |

### 3. Erzielte Ergebnisse

Auf den folgenden Seiten sind die Versuchsergebnisse graphisch dargestellt. In tabellarischer Form sind die Versuchsbedingungen und das eingesetzte Material aufgeführt. Die Raumgeschwindigkeit SV ergibt sich aus dem Verhältnis von Rauchgasvolumenstrom zu Katalysatorvolumen. Wenn möglich, ist auch die Katalysatorflächenbelastung angegeben (Area Velocity = AV). Wegen der wechselnden Temperaturen ist der Volumenstrom immer auf Normbedingungen bezogen. In der Rohrofenapparatur wurde der  $\text{NH}_3$ -Schlupf wegen des zu geringen Durchsatzes nicht bestimmt.

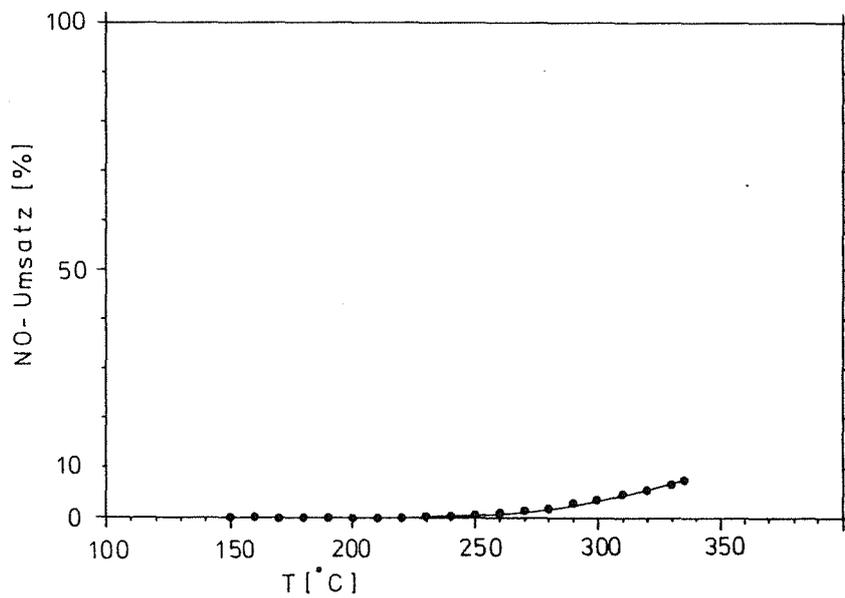
### Zeolith Roth 3 Å

		Kugeln 1,6 - 2,5 mm	Rohrrofen
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 3600 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 2,14 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



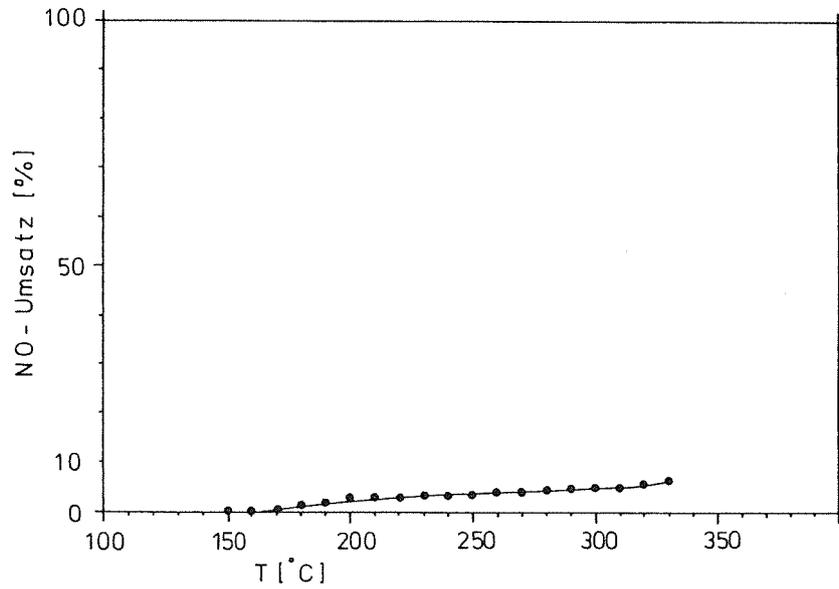
### Zeolith Roth 4 Å

		Kugeln 1,6 - 2,5 mm	Rohrrofen
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 3,68 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



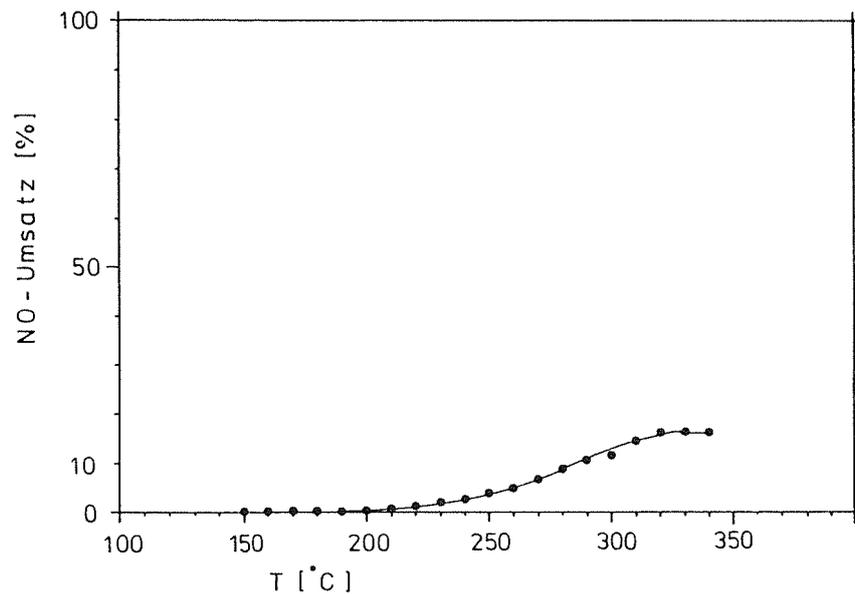
### Zeolith Roth 5 Å

		Kugeln 1,6 - 2,5 mm	Rohrofen
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 4,05 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



### Zeolith Roth 10 Å

		Kugeln 1,6 - 2,5 mm	Rohrofen
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 3,90 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



### Zeolith Roth 4 Å CoCl<sub>2</sub>

Kugeln 1,6 - 2,5 mm

Rohrrofen

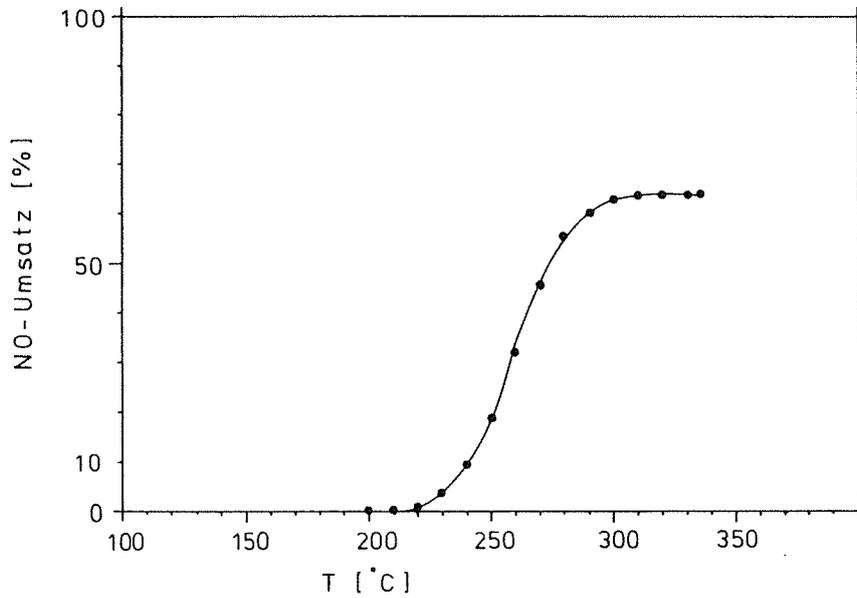
5 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

1000 ppm NO

SV = 6000 h<sup>-1</sup>

1000 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 3,31 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



### Zeolith Roth 4 Å MnSO<sub>4</sub>

Kugeln 1,6 - 2,5 mm

Rohrrofen

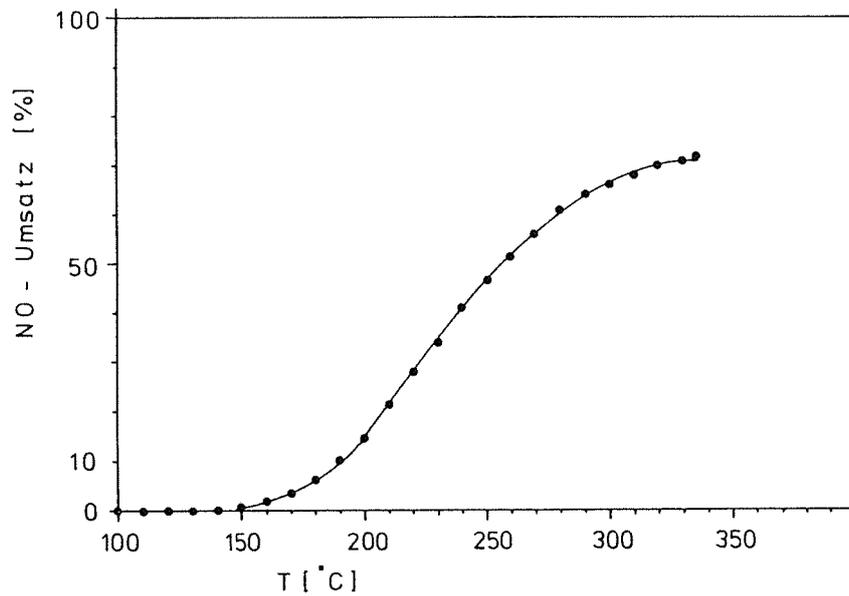
5 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

1000 ppm NO

SV = 6000 h<sup>-1</sup>

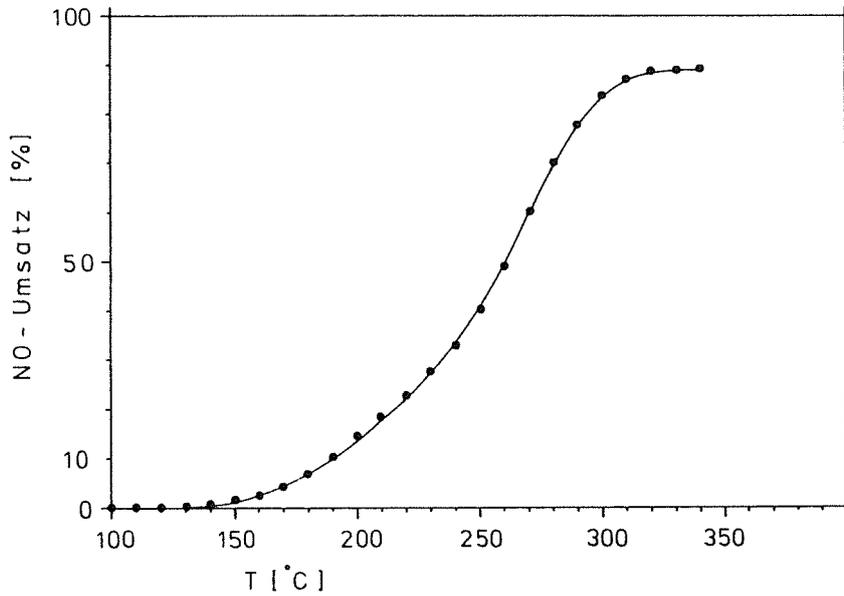
1000 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 4,10 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



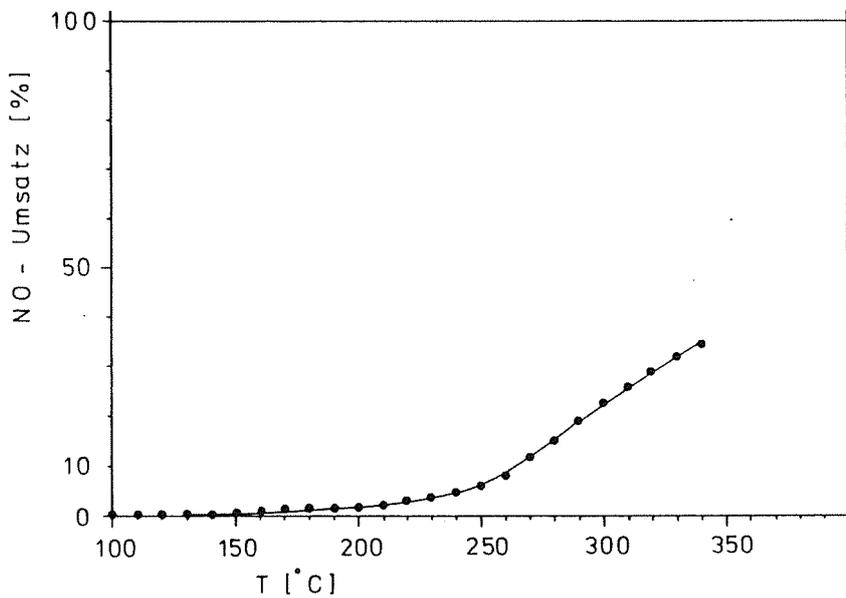
### Zeolith Roth 4 Å CuSO<sub>4</sub>

		Kugeln 1,6 - 2,5 mm	Rohrofen
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 3,31 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



### Zeolith Roth 5 Å MnSO<sub>4</sub>

		Kugeln 1,6 - 2,5 mm	Rohrofen
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 3,60 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



### Zeolith Roth 10 Å MnSO<sub>4</sub>

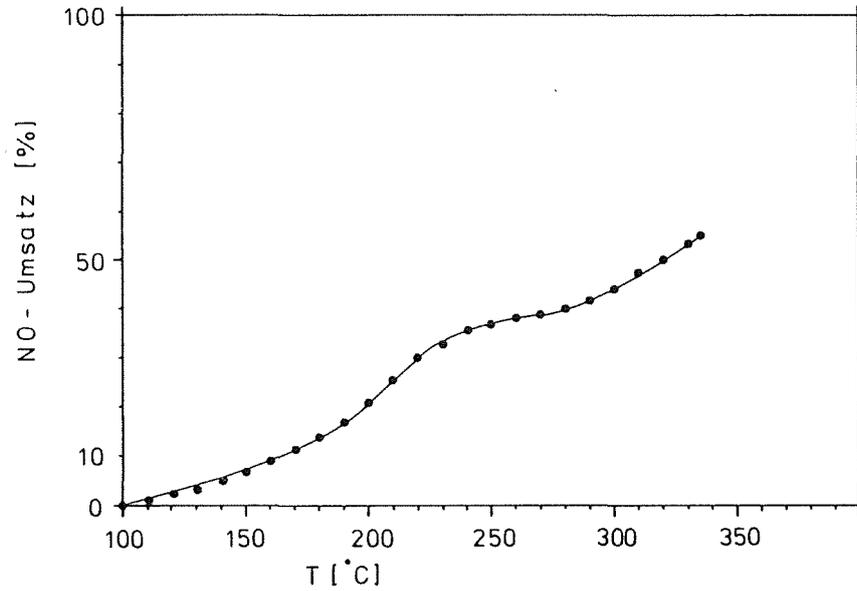
Kugeln 1,6 - 2,5 mm

Rohrrofen

5 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

1000 ppm NO  
1000 ppm NH<sub>3</sub>

SV = 6000 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 3,07 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



### Zeolith Roth 10 Å CoCl<sub>2</sub>

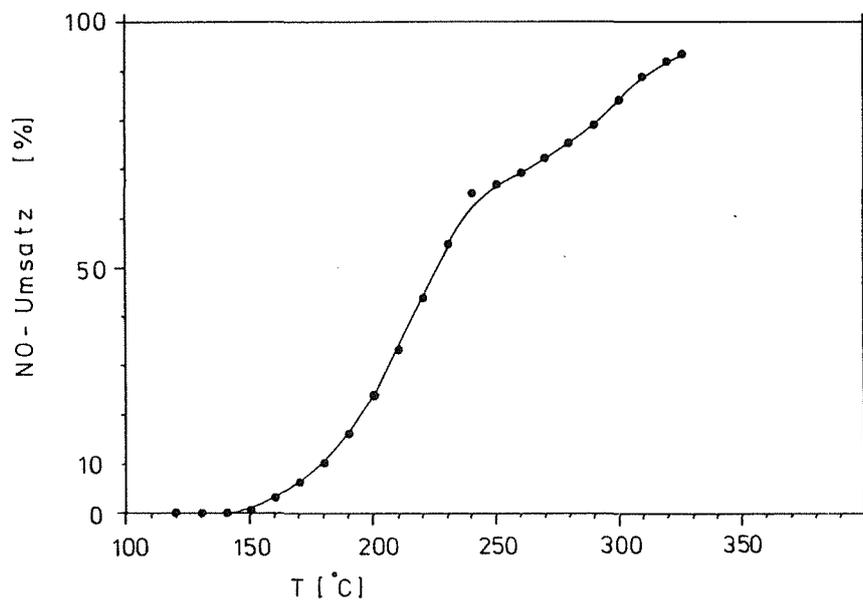
Kugeln 1,6 - 2,5 mm

Rohrrofen

5 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

1000 ppm NO  
1000 ppm NH<sub>3</sub>

SV = 6000 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 3,58 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



### Zeolith Roth 10 Å CuSO<sub>4</sub>

Kugeln 1,6 - 2,5 mm

Rohröfen

5 % O<sub>2</sub>

1000 ppm NO

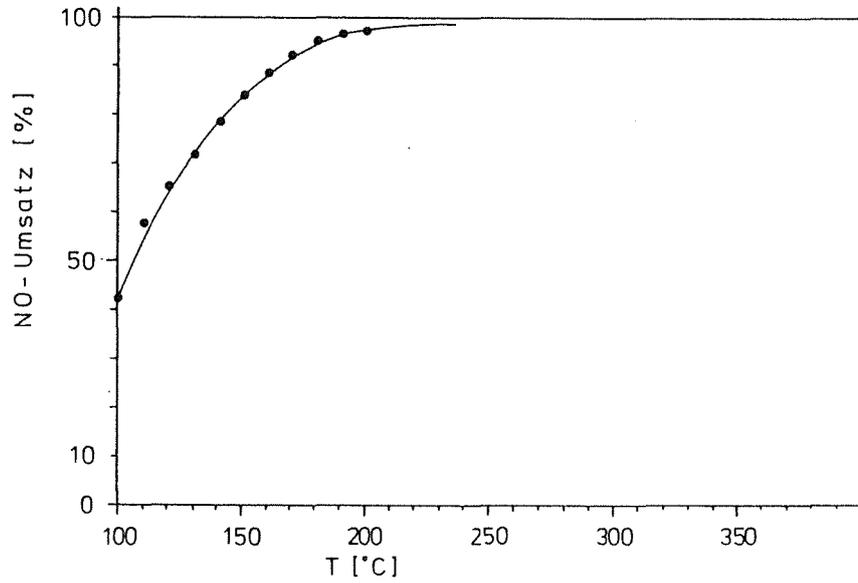
SV = 6000 h<sup>-1</sup>

12 % CO<sub>2</sub>

1000 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 3,10 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

Rest N<sub>2</sub>



### Zeolith U.C. 3 Å

Stäbchen 1/16 "

Rohröfen

5 % O<sub>2</sub>

1000 ppm NO

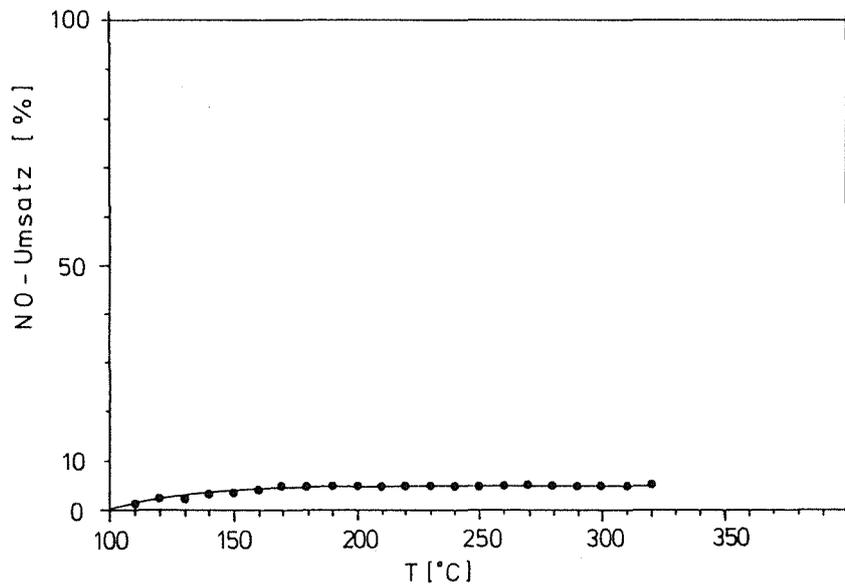
SV = 6000 h<sup>-1</sup>

12 % CO<sub>2</sub>

1000 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 3,68 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

Rest N<sub>2</sub>



### Zeolith U.C. 3 Å XL 8

Kugeln 1,3 mm

Rohrofen

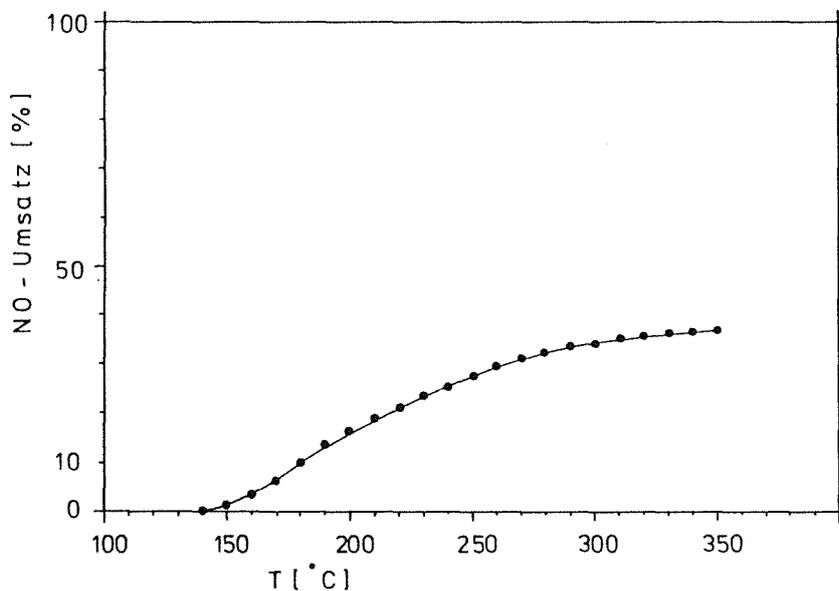
5 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

1000 ppm NO

SV = 6000 h<sup>-1</sup>

1000 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 2,47 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



### Zeolith U.C. 4 Å

Stäbchen 1/16 "

Rohrofen

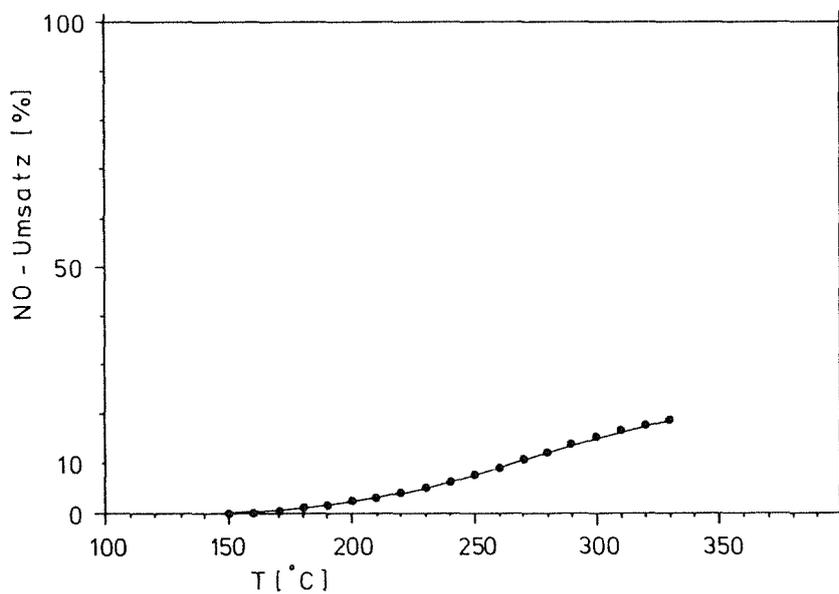
5 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

1000 ppm NO

SV = 6000 h<sup>-1</sup>

1000 ppm NH<sub>3</sub>

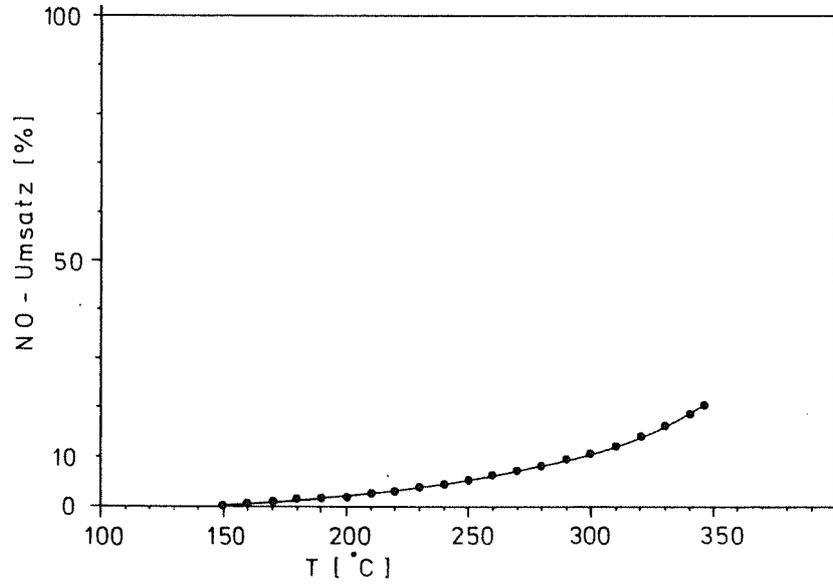
AV ~ 3,13 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



### Zeolith U.C. 4 Å AW 300

Stäbchen 1/16 "      Rohrofen

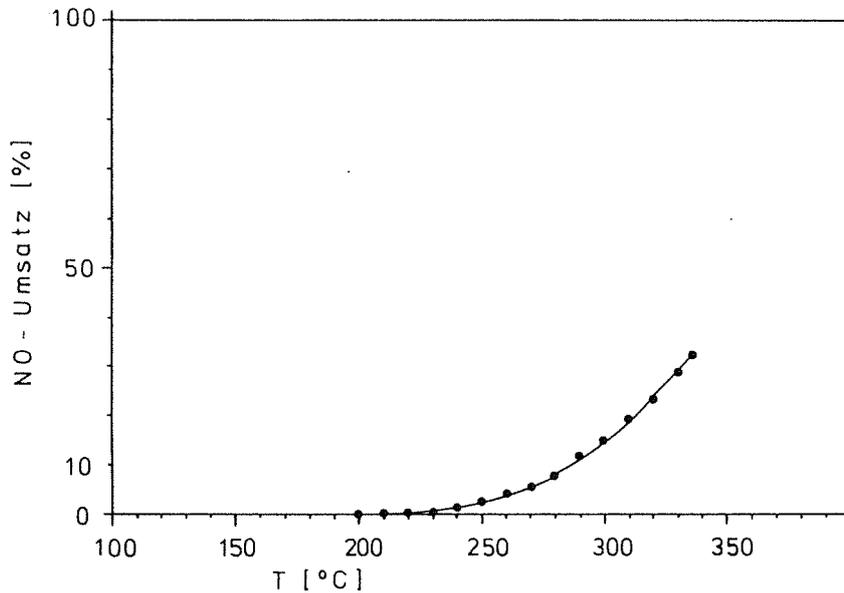
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 3,47 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



### Zeolith U.C. 5 Å AW 500

Stäbchen 1/16 "      Rohrofen

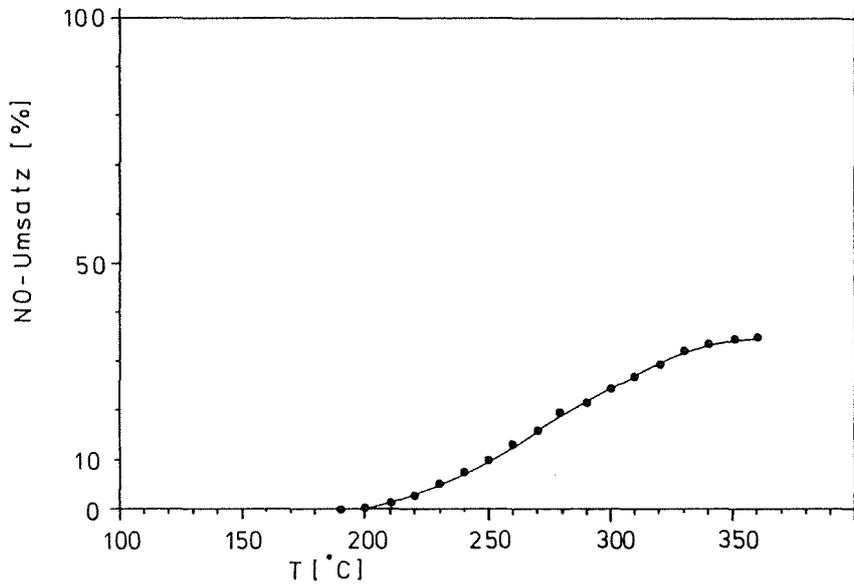
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 2,76 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



### Zeolith U.C. 10 Å 13 X

Stäbchen 1/16 "      Rohrofen

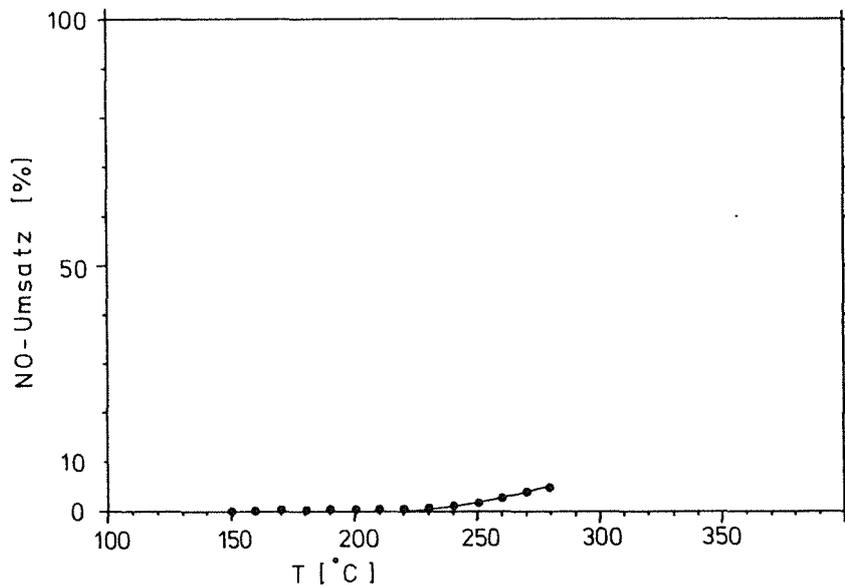
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 2,83 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



### Zeolith U.C. 10 Å ZnCl<sub>2</sub>

Stäbchen 1/16 "      Rohrofen

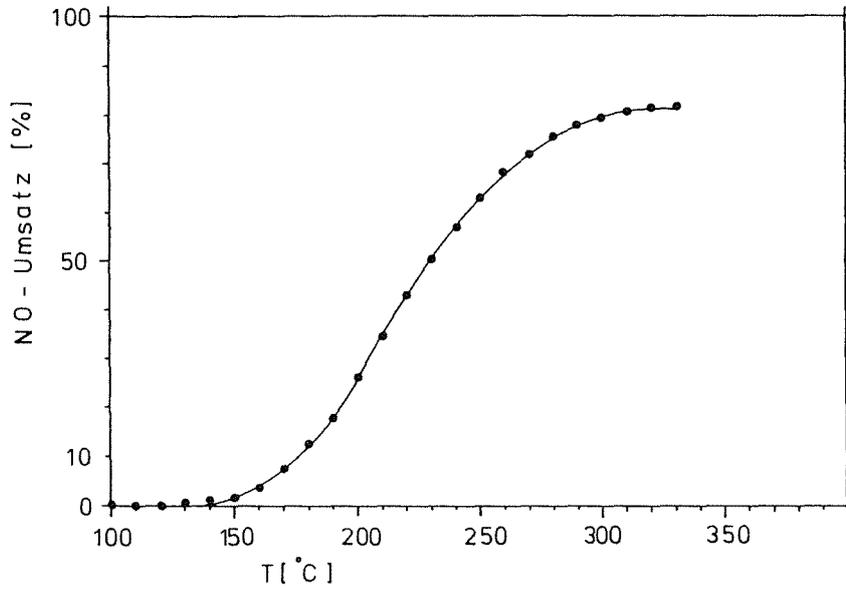
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 3,26 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



**Zeolith U.C. 10 Å FeSO<sub>4</sub>**

Stäbchen 1/16 "      Rohrofen

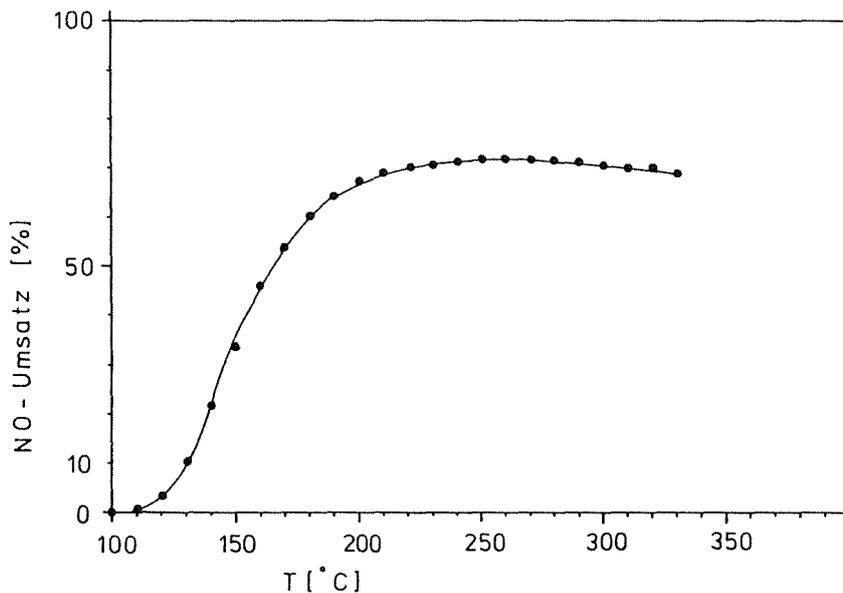
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 2,81 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



**Zeolith U.C. 10 Å CuSO<sub>4</sub> 13 X**

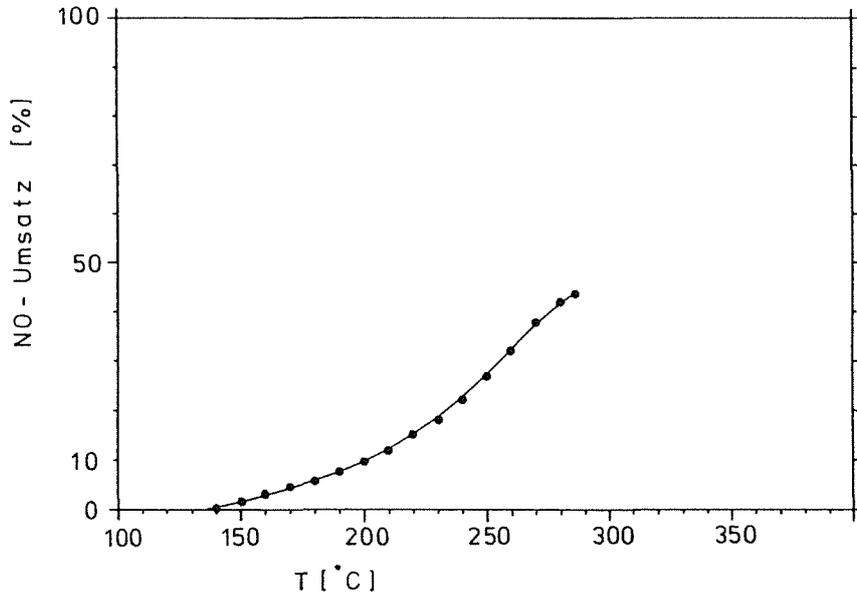
Stäbchen 1/16 "      Rohrofen

5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 2,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



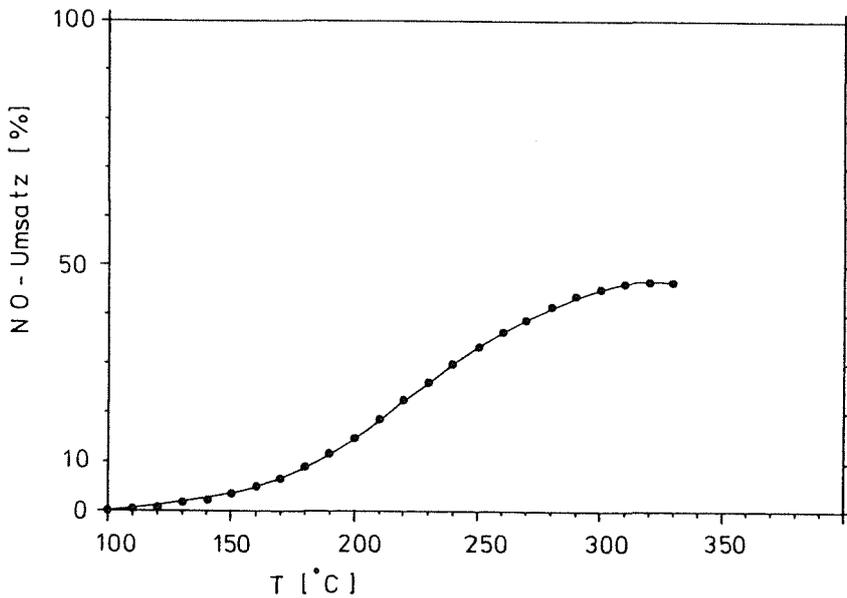
### MnO<sub>2</sub> Pulver A

5 %	O <sub>2</sub>	Strangpresslinge 4 mm Ø	Rohröfen
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
Rest	N <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 11,61 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h



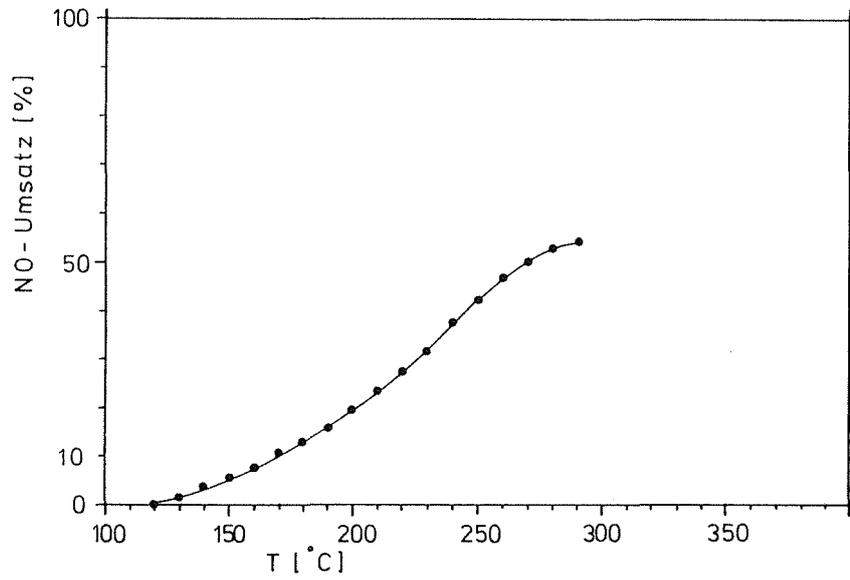
### MnO<sub>2</sub> Pulver B

5 %	O <sub>2</sub>	Strangpresslinge 4 mm Ø	Rohröfen
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
Rest	N <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 11,61 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h



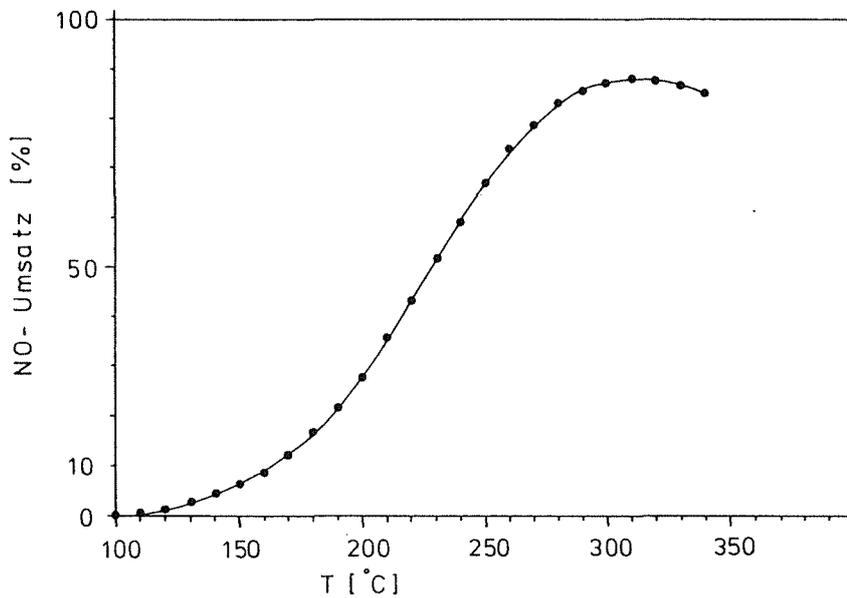
### MnO<sub>2</sub> C

		Strangpresslinge 4 mm Ø	Rohrofen
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 10000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 19,34 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



### MnO<sub>2</sub> B

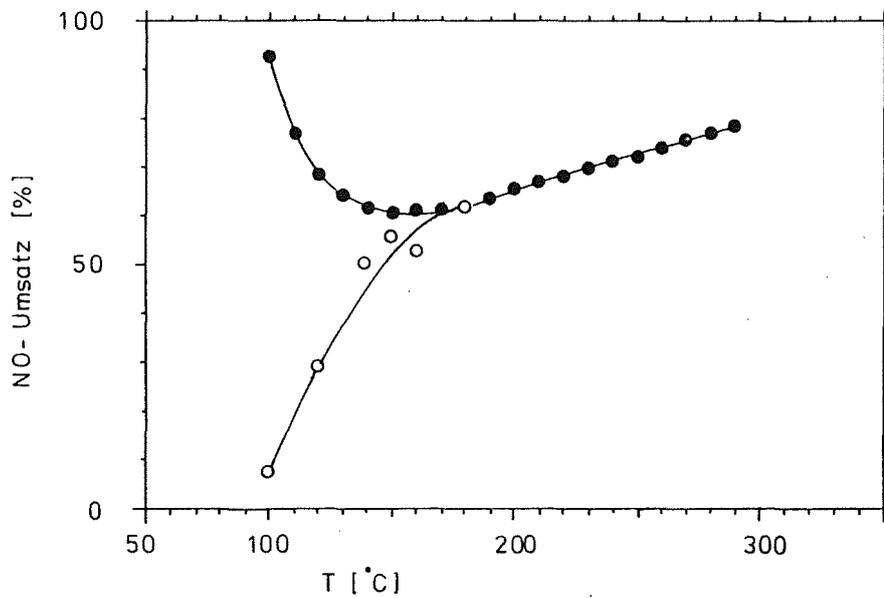
		Strangpresslinge 1,5 mm Ø	Rohrofen
5 %	O <sub>2</sub>	1000 ppm NO	SV = 6000 h <sup>-1</sup>
12 %	CO <sub>2</sub>	1000 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 4,17 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Rest	N <sub>2</sub>		



**MnO<sub>2</sub> D**  
Strangpresslinge 4 mm Ø

5 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
1000 ppm NO<sub>x</sub>  
1000 ppm NH<sub>3</sub>  
Rest N<sub>2</sub>  
SV = 10000 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 12,25 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h  
Rohrofen ●—●

10 % H<sub>2</sub>O  
7 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
500 ppm NO  
450 ppm NH<sub>3</sub>  
Rest N<sub>2</sub>  
SV = 4500 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 5,51 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h  
Rohrreaktor ○—○

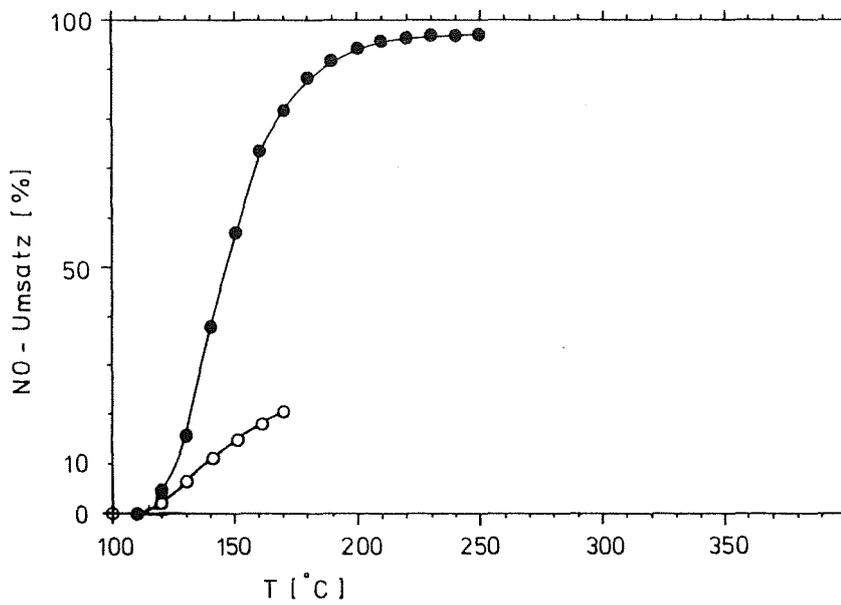


### Vollkatalysator Nr. 1

Tabletten 6 mm Ø

5 % O<sub>2</sub>  
1000 ppm NO  
900 ppm NH<sub>3</sub>  
Rest N<sub>2</sub>  
SV = 3000 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 5,01 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h  
Rohrofen ●—●

10 % H<sub>2</sub>O  
7 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>  
500 ppm NO  
450 ppm NH<sub>3</sub>  
Rest N<sub>2</sub>  
SV = 3600 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 6,01 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h  
Rohrreaktor ○—○



**Vollkatalysator Nr. 2**  
Strangpresslinge 3 mm Ø

5 % O<sub>2</sub>

7 % O<sub>2</sub>

10 % H<sub>2</sub>O

12 % CO<sub>2</sub>

1000 ppm NO

500 ppm NO

900 ppm NH<sub>3</sub>

450 ppm NH<sub>3</sub>

Rest N<sub>2</sub>

Rest N<sub>2</sub>

SV = 3000 h<sup>-1</sup>

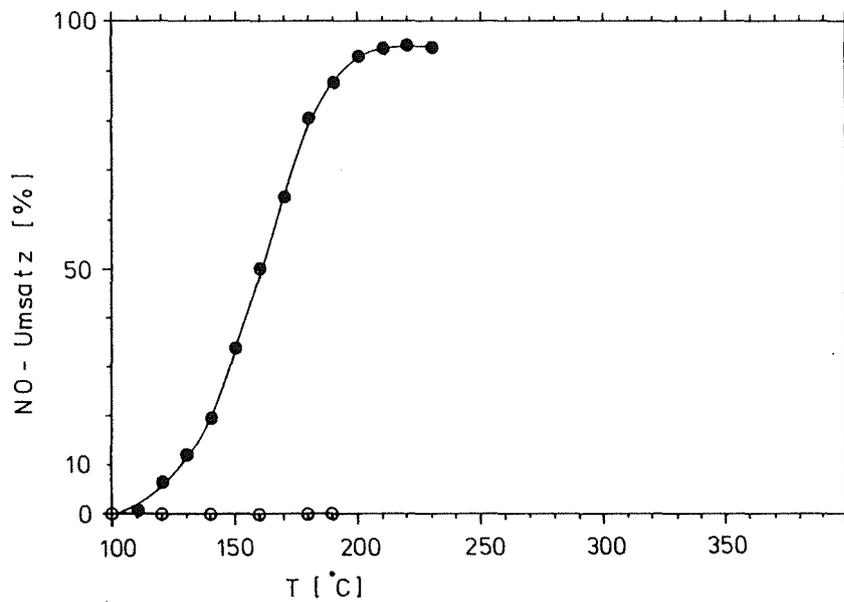
SV = 3600 h<sup>-1</sup>

AV ~ 4,39 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

AV ~ 5,27 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

Rohrofen ●—●

Rohrreaktor ○—○



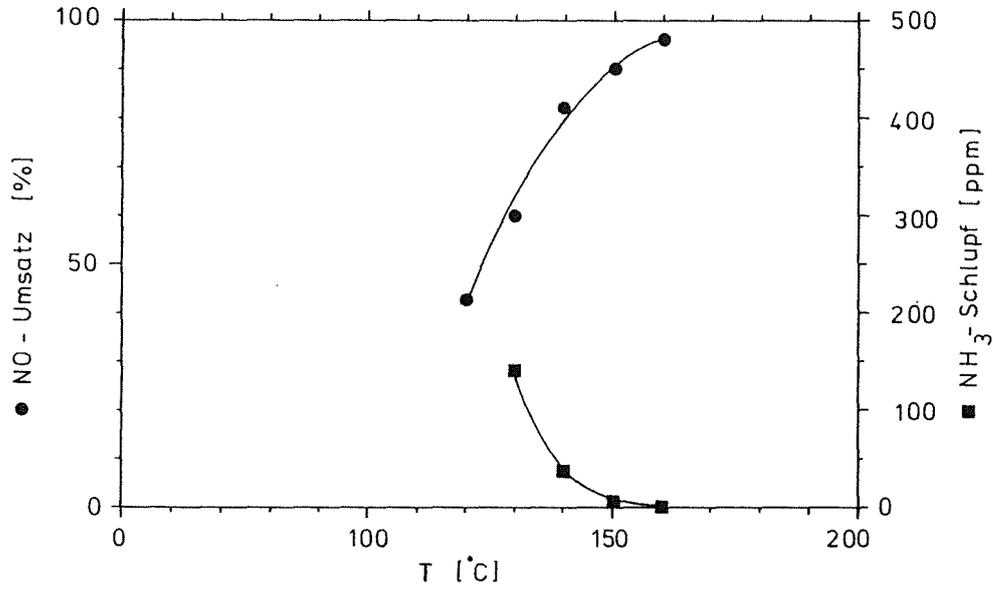
### Vollkatalysator Nr. 3

Pellets ~ 4 mm    Rohrreaktor

10 % H<sub>2</sub>O  
7 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>

500 ppm NO  
450 ppm NH<sub>3</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

SV = 6000 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 1,92 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



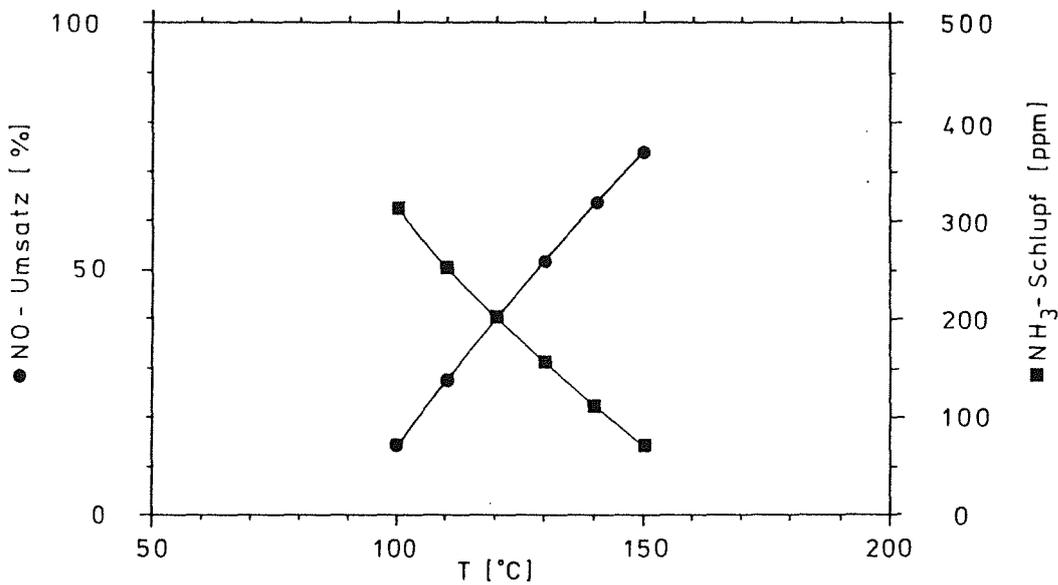
### Vollkatalysator Nr. 4

Strangpresslinge 4,2 mm Ø    Rohrreaktor

10 % H<sub>2</sub>O  
7 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>

500 ppm NO  
450 ppm NH<sub>3</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

SV = 3600 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 6,83 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



### Vollkatalysator Nr. 5

Strangpresslinge 1,7 mm Ø

Rohrreaktor

10 % H<sub>2</sub>O

500 ppm NO

SV = 3600 h<sup>-1</sup>

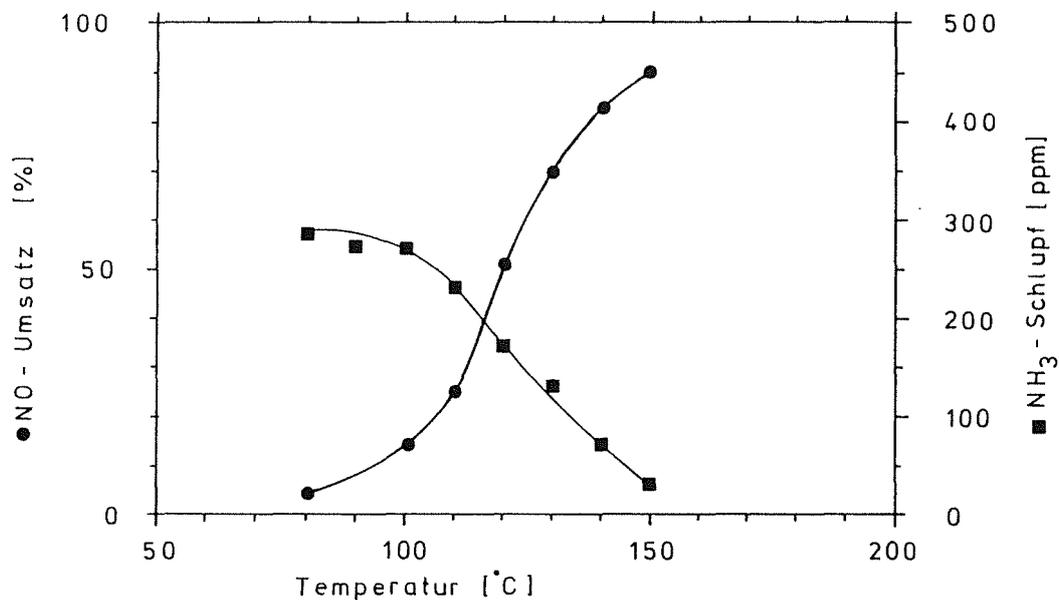
7 % O<sub>2</sub>

450 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 2,36 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

12 % CO<sub>2</sub>

Rest N<sub>2</sub>



### Vollkatalysator Nr. 13

Strangpresslinge 3,2 mm Ø

Rohrreaktor

10 % H<sub>2</sub>O

500 ppm NO

SV = 4800 h<sup>-1</sup>

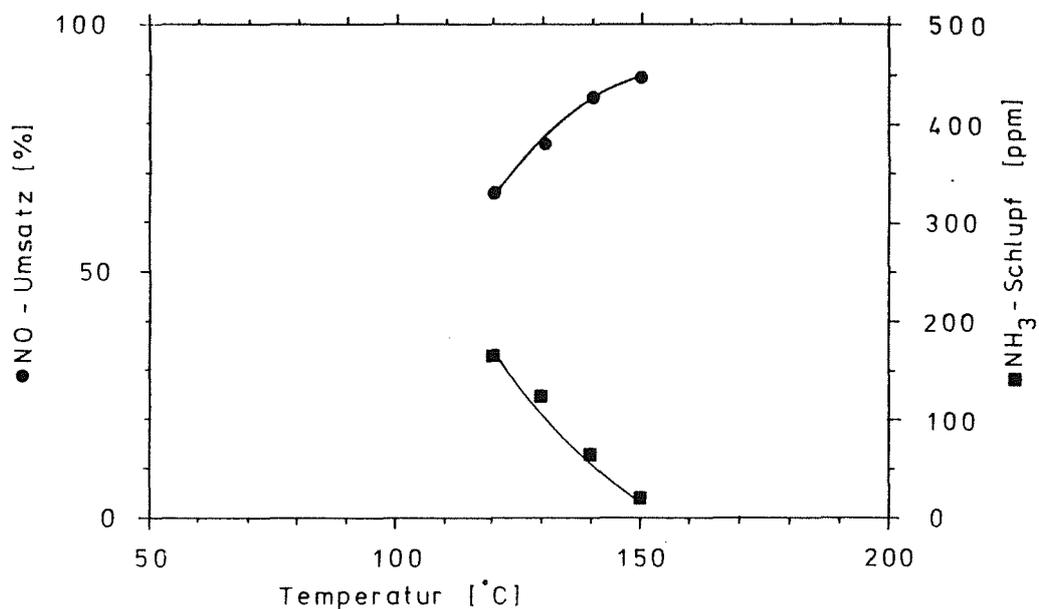
7 % O<sub>2</sub>

450 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 6,19 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

12 % CO<sub>2</sub>

Rest N<sub>2</sub>



### Vollkatalysator Nr. 17

Wabenkörper 8 mm Pitch

Rohrreaktor

10 % H<sub>2</sub>O

500 ppm NO

SV = 2400 h<sup>-1</sup>

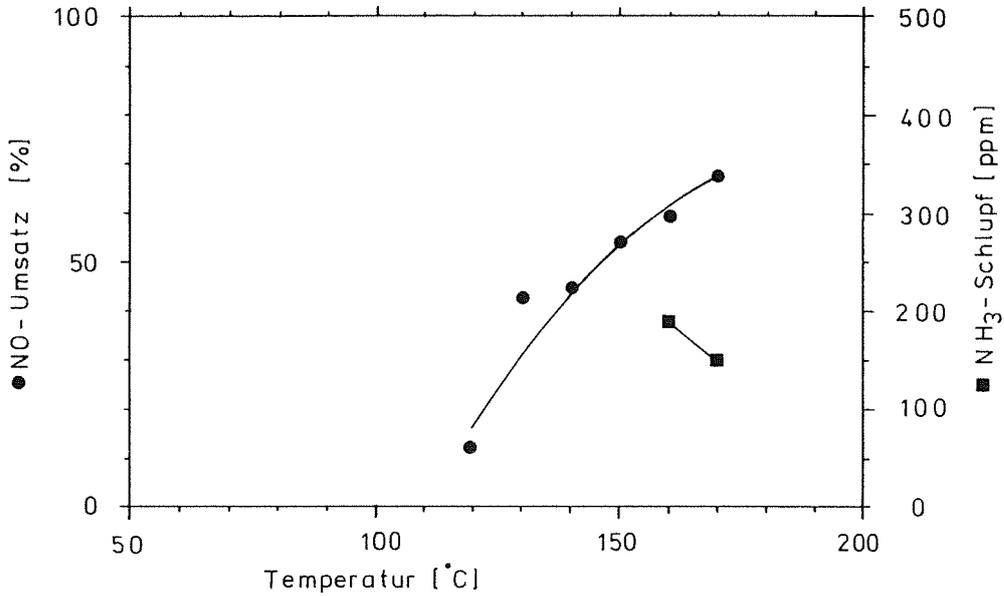
7 % O<sub>2</sub>

450 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 7,85 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

12 % CO<sub>2</sub>

Rest N<sub>2</sub>



### Vollkatalysator Nr. 21

Wabenkörper 4 mm Pitch

Rohrreaktor

10 % H<sub>2</sub>O

500 ppm NO

SV = 2400 h<sup>-1</sup>

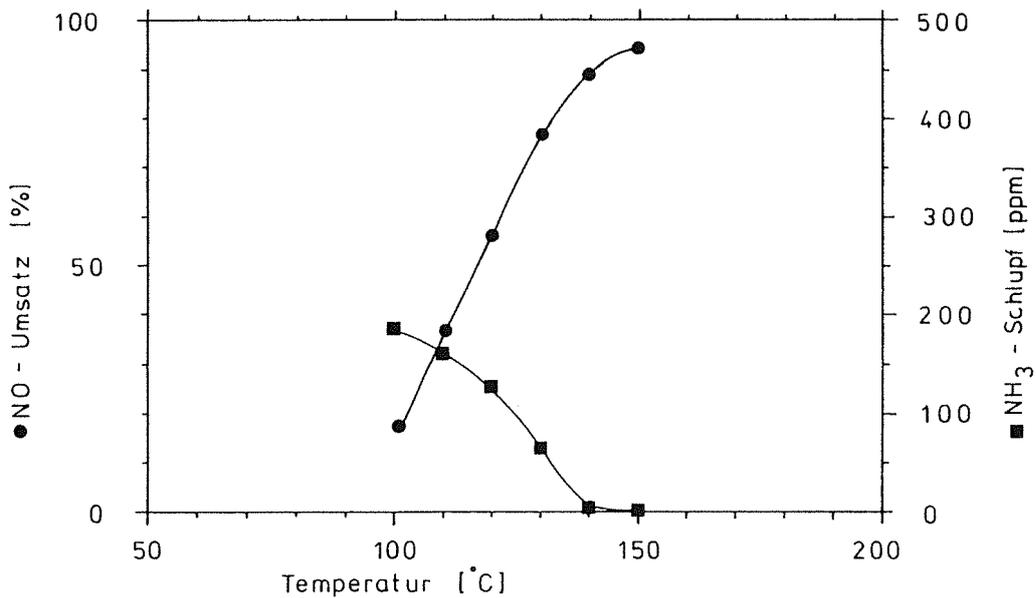
7 % O<sub>2</sub>

450 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 3,27 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

12 % CO<sub>2</sub>

Rest N<sub>2</sub>



### Vollkatalysator Nr. 21

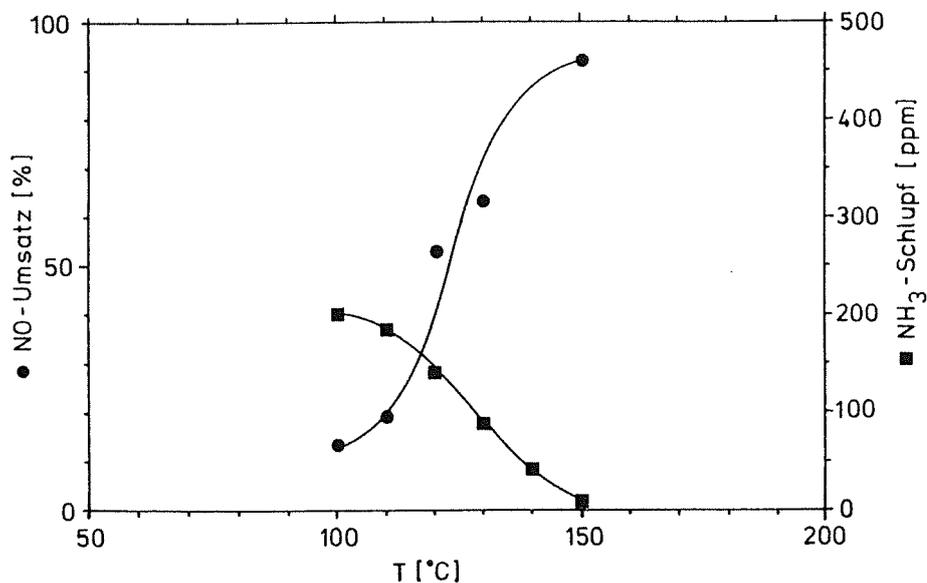
Wabenkörper 4 mm Pitch

Rohrreaktor

25 % H<sub>2</sub>O  
7 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>

500 ppm NO  
450 ppm NH<sub>3</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

SV = 2400 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 3,27 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



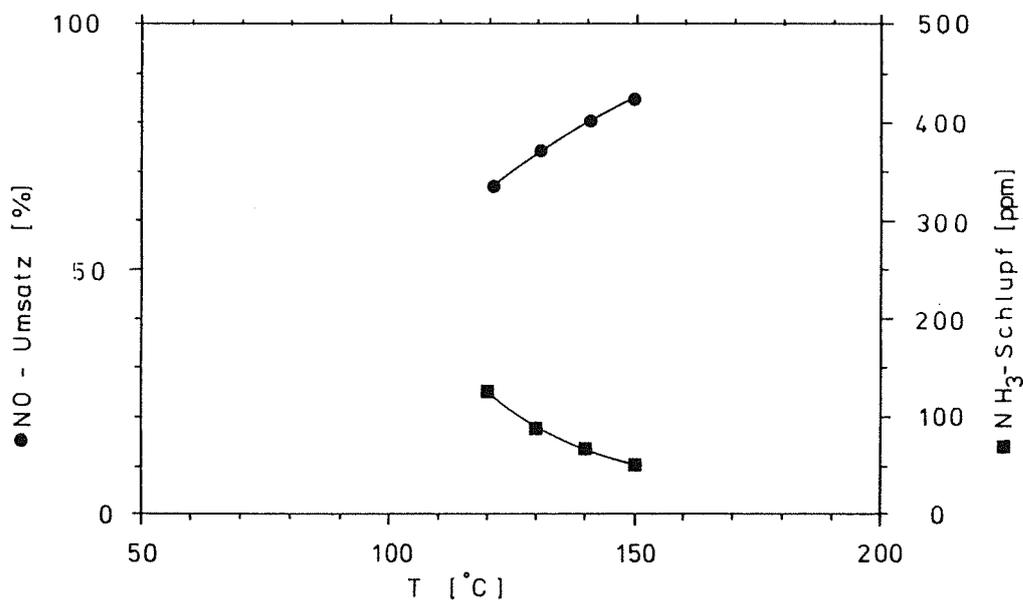
### Vollkatalysator Nr. 22

Wabenkörper 8 mm Pitch , Rohrreaktor

10 % H<sub>2</sub>O  
7 % O<sub>2</sub>  
12 % CO<sub>2</sub>

500 ppm NO  
450 ppm NH<sub>3</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

SV = 2000 h<sup>-1</sup>  
AV ~ 5,7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h



### Vollkatalysator Nr. 23

Wabenkörper 10 mm Pitch

Rohrreaktor

25 % H<sub>2</sub>O

500 ppm NO

SV = 3800 h<sup>-1</sup>

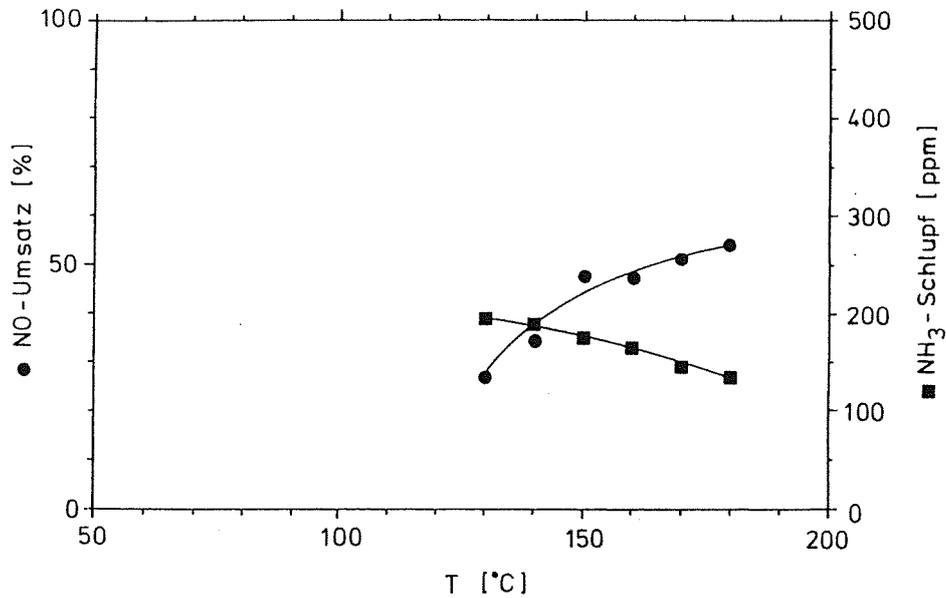
7 % O<sub>2</sub>

450 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 11,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

12 % CO<sub>2</sub>

Rest N<sub>2</sub>



### Vollkatalysator Nr. 23

Wabenkörper 10 mm Pitch

Rohrreaktor

10 % H<sub>2</sub>O

500 ppm NO

SV = 3800 h<sup>-1</sup>

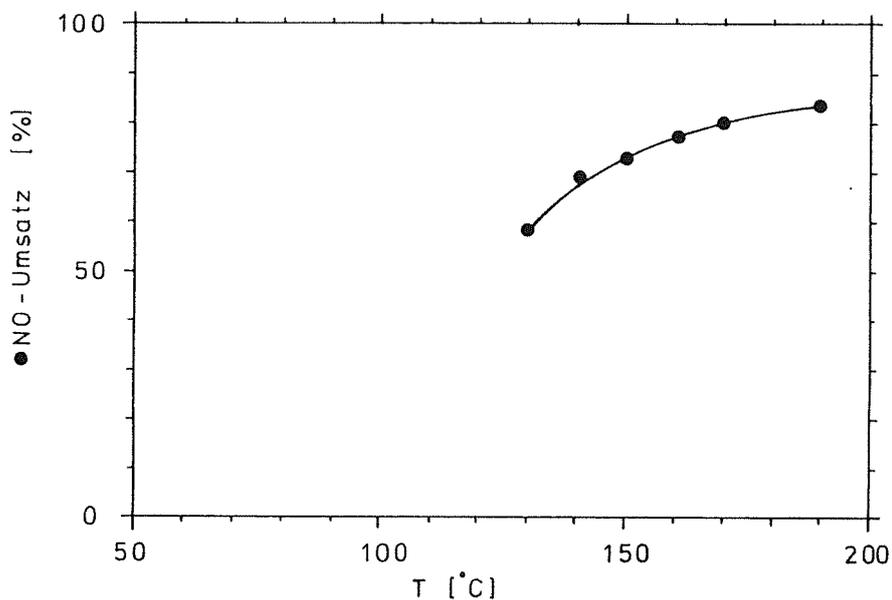
7 % O<sub>2</sub>

450 ppm NH<sub>3</sub>

AV ~ 11,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

12 % CO<sub>2</sub>

Rest N<sub>2</sub>



Tab. 2: Vergleichsmessungen verschiedener Katalysatoren im Rohrofen.  
Angegeben ist der NO-Umsatz in %

SV Vollkat.Nr.	3600 h <sup>-1</sup>	4800 h <sup>-1</sup>	6000 h <sup>-1</sup>	7200 h <sup>-1</sup>	10000 h <sup>-1</sup>
6	4				
7	7,9				
8	52				
10	94	89			61
11	5				
12	3				
13	95	89	90	89	81
14	91	84,5	81		75

Die Versuche wurden unter folgender Gaszusammensetzung bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt:

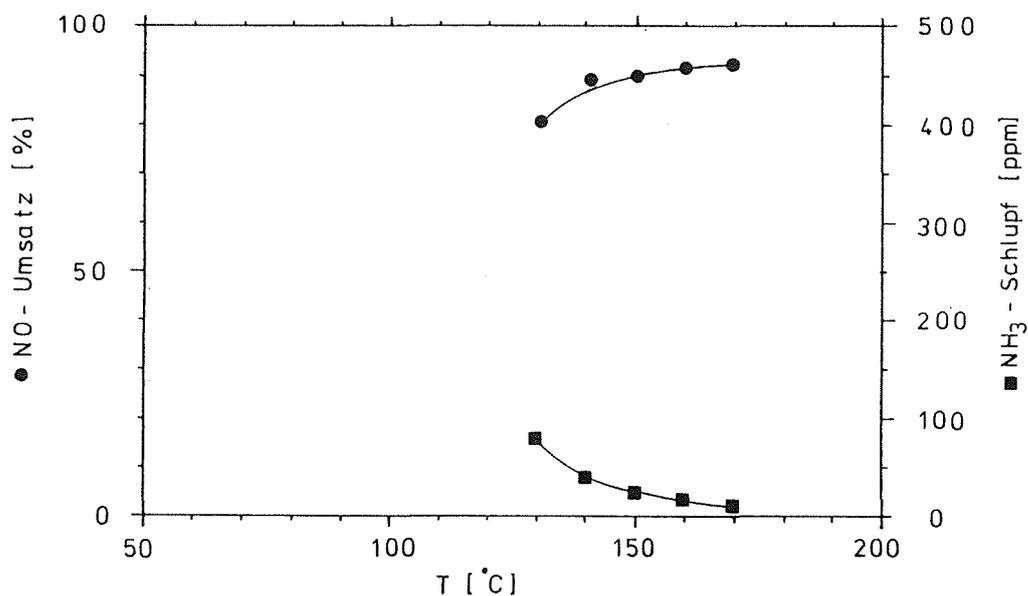
10 Vol % H<sub>2</sub>O                      500 ppm NO  
7 Vol % O<sub>2</sub>                         450 ppm NH<sub>3</sub>  
12 Vol % CO<sub>2</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

Es handelt sich um Strangpresslinge mit einem einheitlichen Durchmesser von ca. 3 mm.

### Trägerkatalysator Nr. 2

Rohrreaktor Schaum 10 ppi (pores per inch)

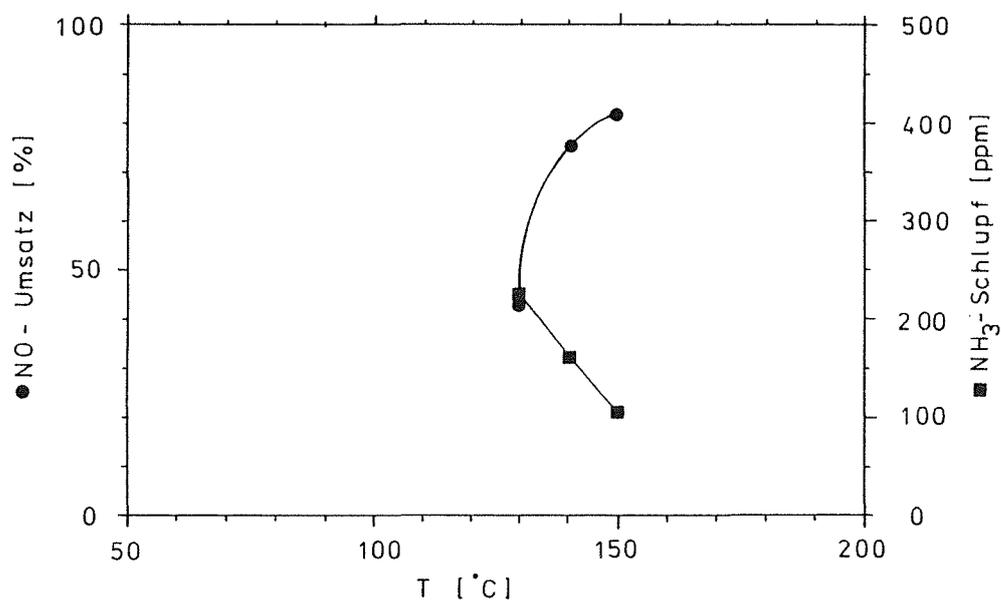
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 5,33 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>	



### Trägerkatalysator Nr. 3

Rohrreaktor Schaum 20 ppi (pores per inch)

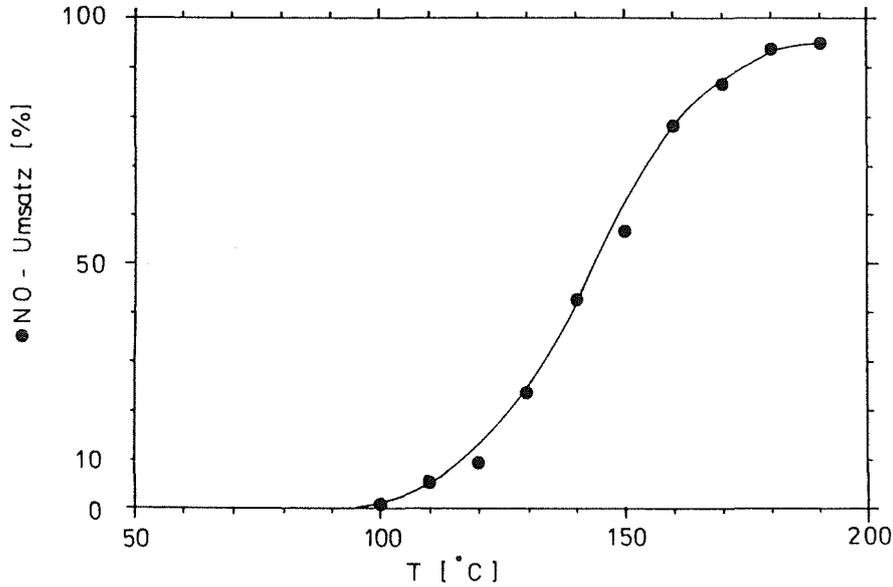
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 4800 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV ~ 5,33 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>	



### Trägerkatalysator Nr. 5

Wabenkörper 2 mm Pitch    Rohrreaktor

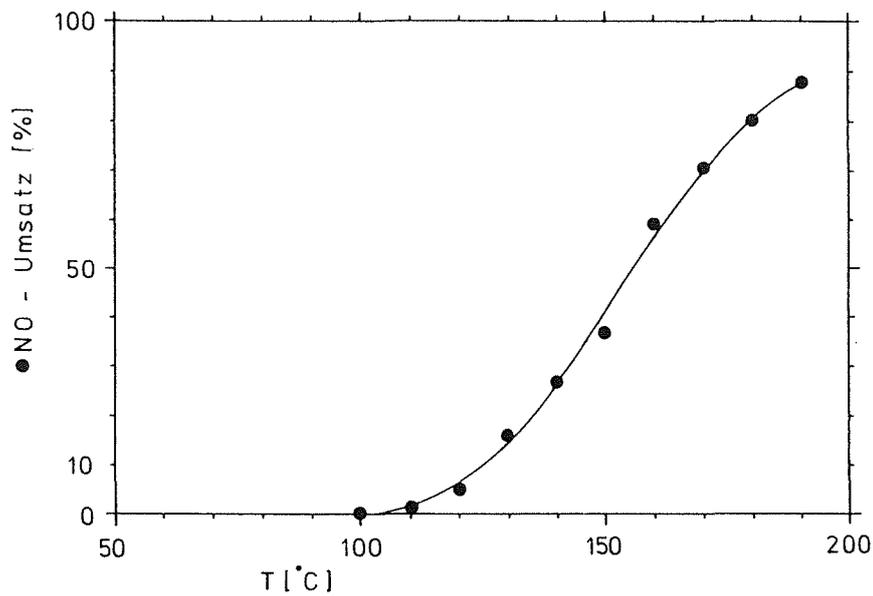
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
5 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 2,73 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest    N <sub>2</sub>	



### Trägerkatalysator Nr. 6

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

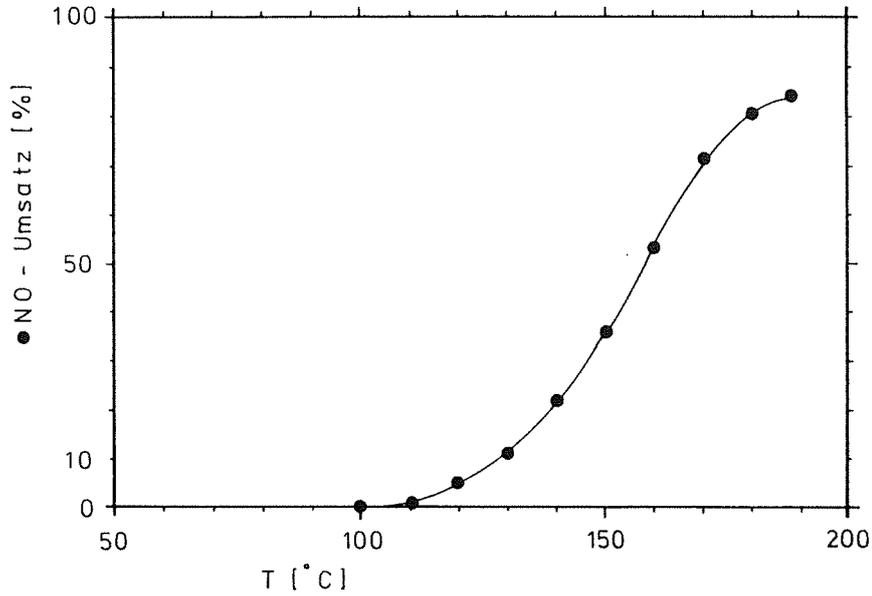
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 1,42 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest    N <sub>2</sub>	



### Trägerkatalysator Nr. 7

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

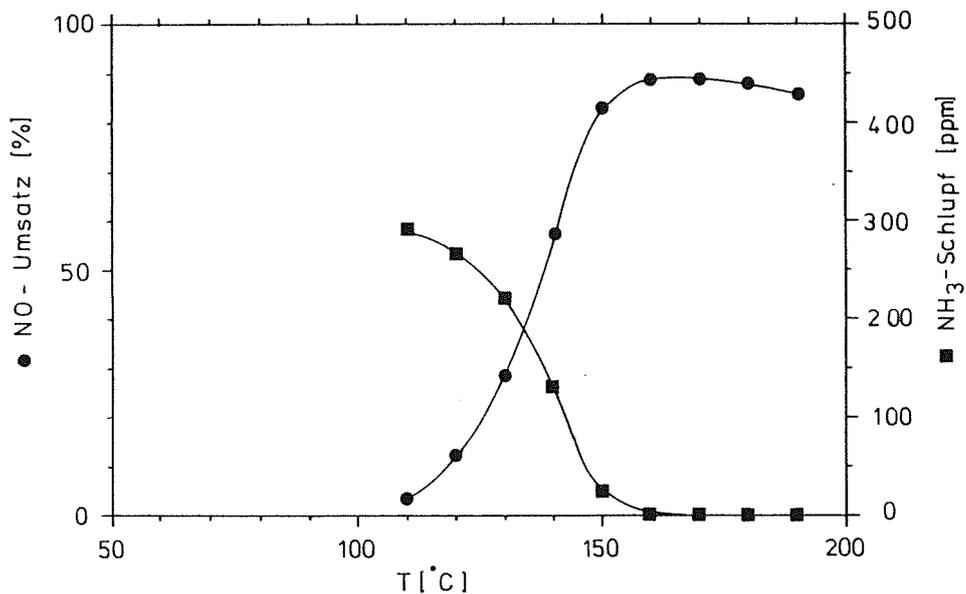
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 1,42 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest    N <sub>2</sub>	



### Trägerkatalysator Nr. 8

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

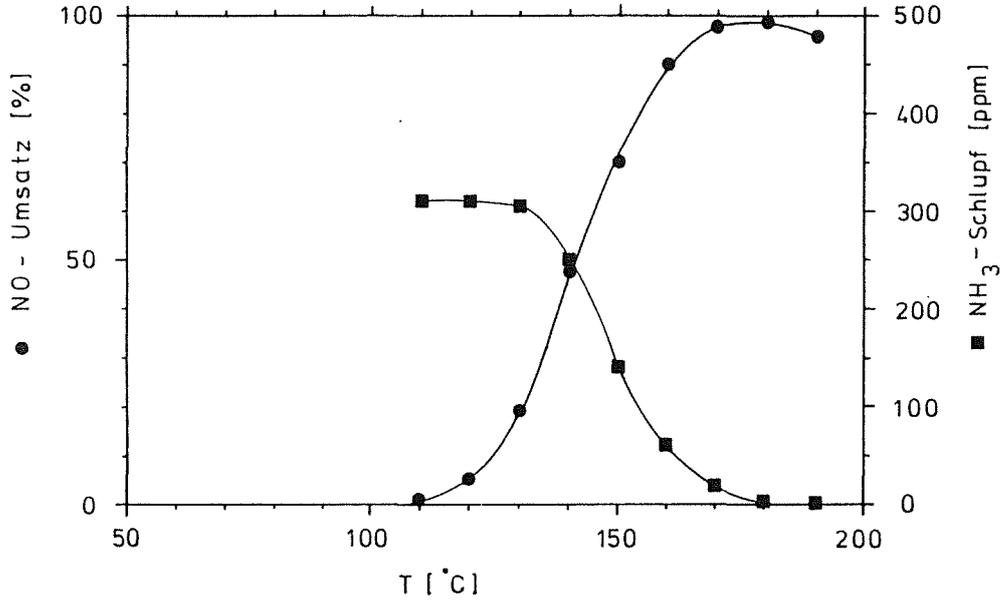
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest    N <sub>2</sub>	



**Trägerkatalysator Nr. 8**

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

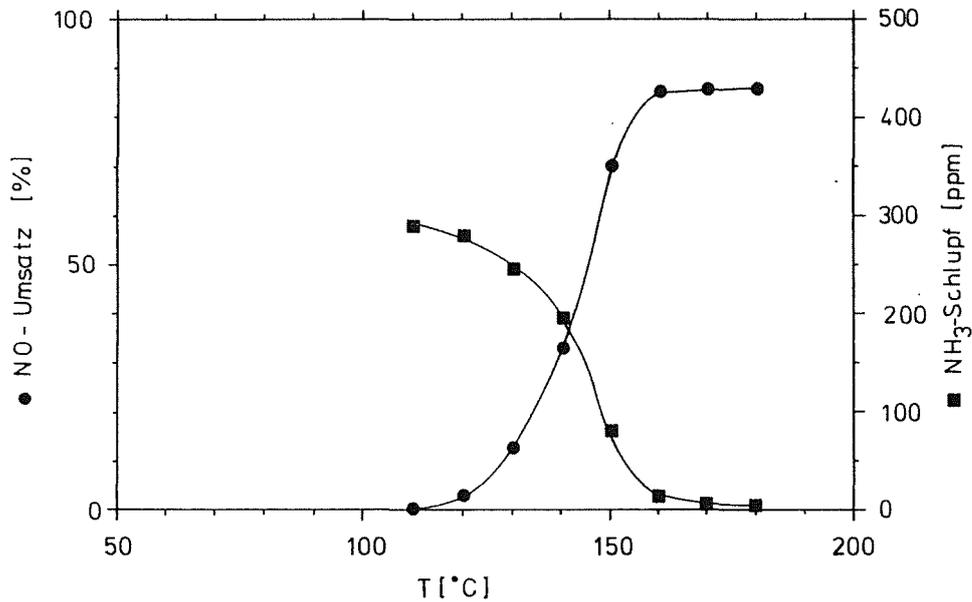
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	500 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest    N <sub>2</sub>	



**Trägerkatalysator Nr. 8**

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

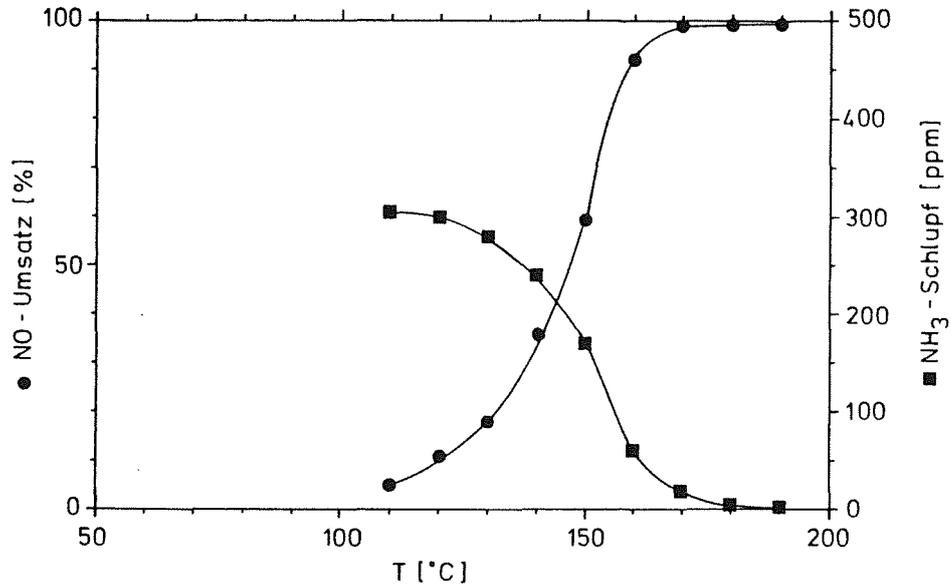
25 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest    N <sub>2</sub>	



**Trägerkatalysator Nr. 8**

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

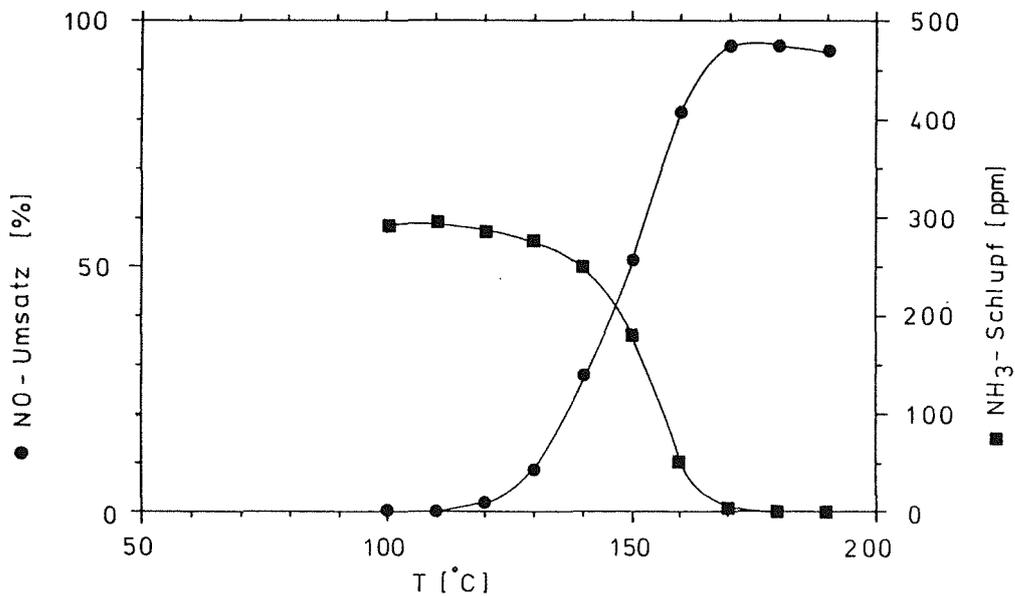
25 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	500 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>	



**Trägerkatalysator Nr. 9**

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

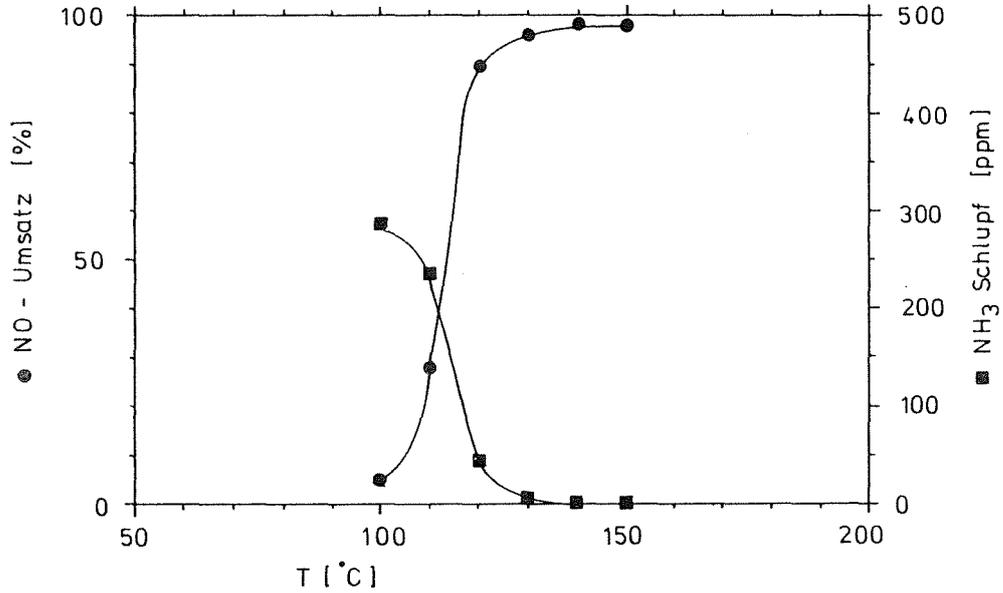
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>	



### Trägerkatalysator Nr. 9

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

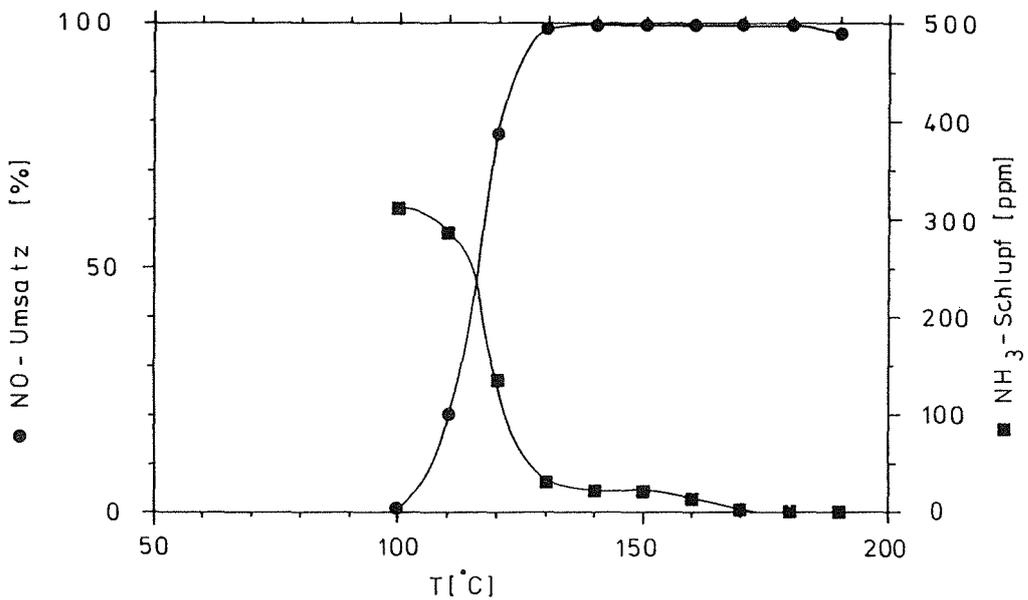
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	475 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest    N <sub>2</sub>	



### Trägerkatalysator Nr. 9

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

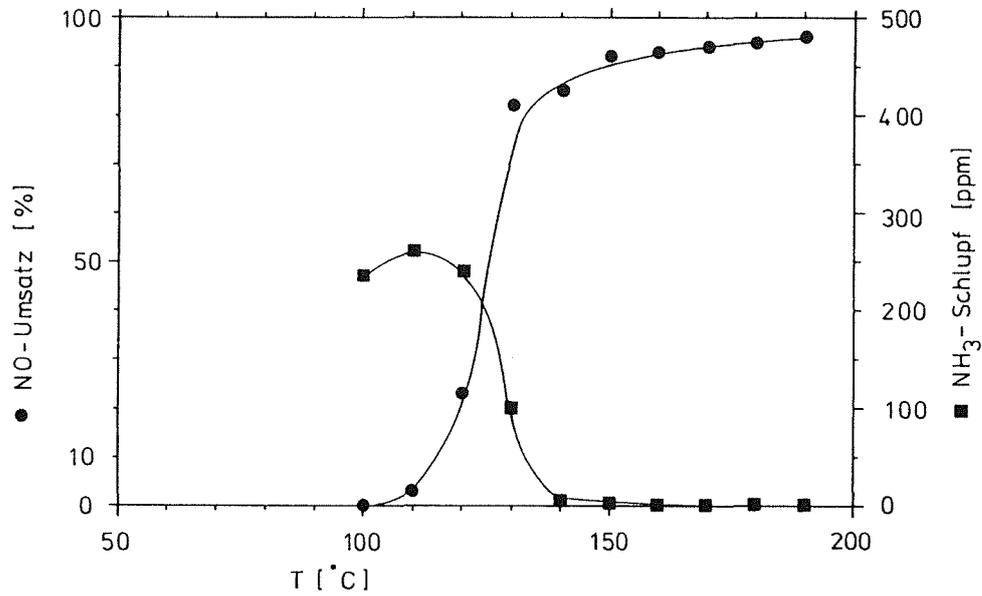
10 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	500 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest    N <sub>2</sub>	



**Trägerkatalysator Nr. 9**

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

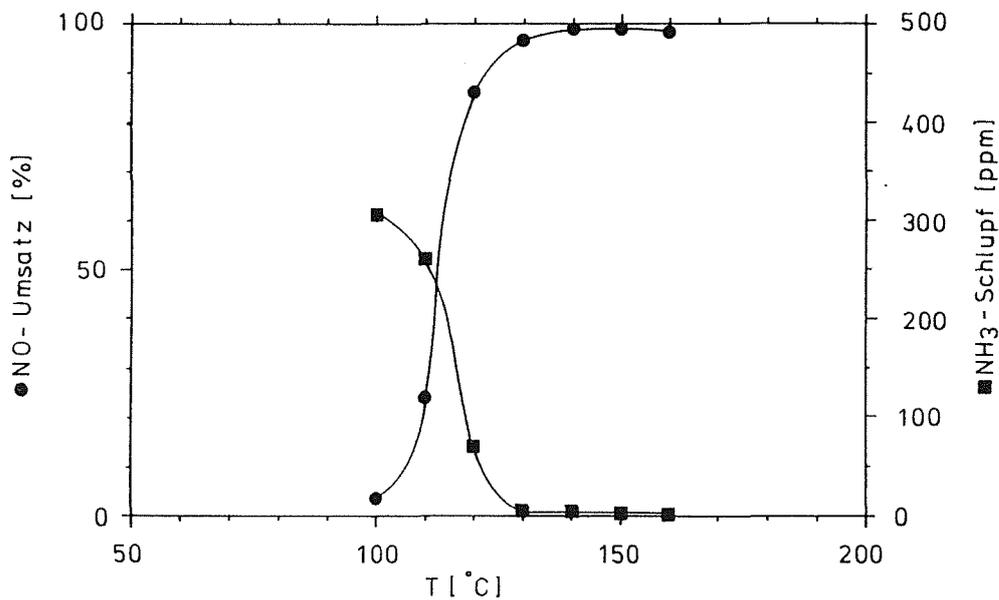
25 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	450 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>	



**Trägerkatalysator Nr. 9**

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

25 %	H <sub>2</sub> O	500 ppm NO	SV = 2400 h <sup>-1</sup>
7 %	O <sub>2</sub>	475 ppm NH <sub>3</sub>	AV = 0,97 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
12 %	CO <sub>2</sub>	Rest N <sub>2</sub>	



### Trägerkatalysator Nr. 9

Wabenkörper 1 mm Pitch    Rohrreaktor

25 %    H<sub>2</sub>O

500 ppm NO

SV = 2400 h<sup>-1</sup>

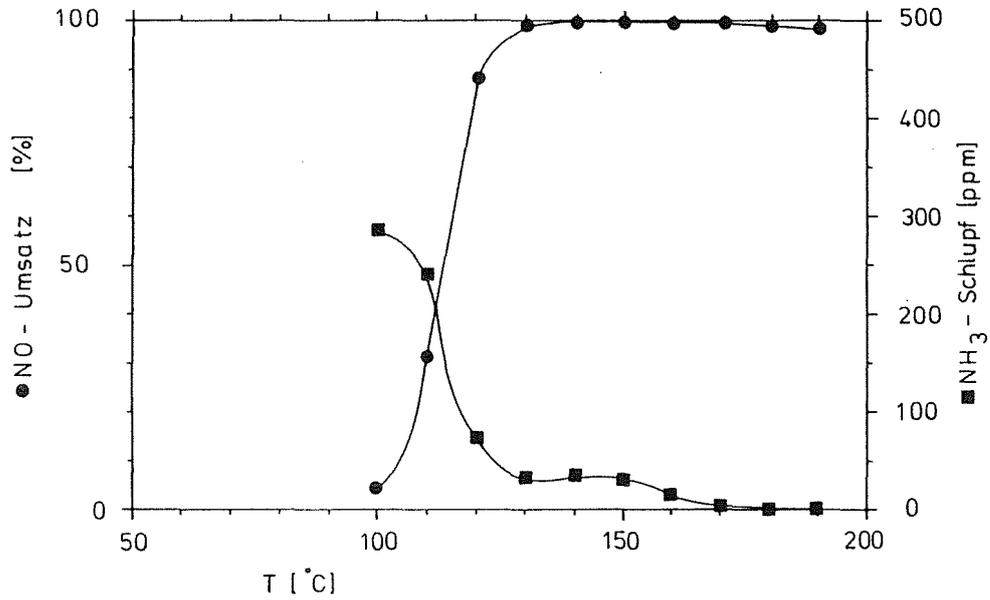
7 %    O<sub>2</sub>

500 ppm NH<sub>3</sub>

AV = 0,97 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h

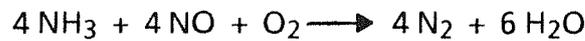
12 %    CO<sub>2</sub>

Rest    N<sub>2</sub>



#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Aus den Abb. 2 - 7 geht bereits hervor, daß hier unterschiedlichste Katalysatorformen untersucht wurden. Da heterogene katalytische Reaktionen an Oberflächen, in diesem Fall von Festkörpern, ablaufen, stellt sich natürlich die Frage, wie Vergleiche zwischen so verschiedenen Typen möglich sind. Die an der Oberfläche ablaufende chemische Reaktion



kann in 1. Näherung als eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich NO bezeichnet werden. Damit läßt sich eine auf die geometrische Oberfläche bezogene Geschwindigkeitskonstante ableiten:

$$k_1 = - \frac{\dot{V}}{F} \ln(1 - \eta) \quad \text{Gleichung 1}$$

Dabei bedeuten:

$\dot{V}$  Gasvolumenstrom

F geometrische Oberfläche des Katalysators

$$\eta = \frac{\text{NO}_{\text{Roh}} - \text{NO}_{\text{Rein}}}{\text{NO}_{\text{Roh}}} = \text{NO-Umsatz}$$

Das Verhältnis  $\dot{V} / F$  hat die Dimension  $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$  und wird auch als Flächenbelastung AV (Area Velocity) bezeichnet.

Die nach dieser Gleichung ermittelten Konstanten sind zunächst für die im Labor modifizierten Zeolithe in Tab. 3 aufgeführt. Sowohl aus den Umsatzkurven, wie aus der Tabelle, ergibt sich, daß die nachträgliche Dotierung einen entscheidenden Einfluß auf den NO-Umsatz hat. Von den untersuchten Kationen hat  $\text{Cu}^{2+}$  eindeutig die besten Ergebnisse geliefert, insbesondere niedrige Anspringtemperaturen.

Tab. 3:  $k_1$  bei verschiedenen Temperaturen

Zeolith Typ	T [°C]					
	100	150	200	250	300	340
Roth 4 Å unbeh.	-	-	-	0,02	0,11	0,31 (335 °C)
Roth 4 Å Co	-	-	-	0,66	3,20	3,62 (335 °C)
Roth 4 Å Mn	-	0,02	0,64	2,53	4,42	5,08 (335 °C)
Roth 4 Å Cu	-	0,07	0,54	1,30	5,87	7,46
Roth 5 Å unbeh.	-	-	0,12	0,13	0,19	0,25 (330 °C)
Roth 5 Å Mn	-	0,02	0,07	0,22	0,89	1,50
Roth 10 Å unbeh.	-	-	0,02	0,16	0,45	0,73
Roth 10 Å Co	-	0,04	0,98	3,97	5,59	10,07
Roth 10 Å Mn	-	0,22	0,72	1,42	2,01	2,38 (335 °C)
Roth 10 Å Cu	1,69	5,49	11,44	n. gem.	n. gem.	nicht gemessen
U.C. 3 Å unbeh.	-	0,11	0,17	0,17	0,17	0,17 (320 °C)
U.C. XL 8 unbeh.	-	0,02	0,46	0,79	0,99	1,14 (350 °C)
U.C. 4 Å unbeh.	-	-	0,10	0,24	0,51	0,66 (330 °C)
U.C. AW 300 unbeh.	-	-	0,07	0,18	0,38	0,77 (345 °C)
U.C. AW 500 unbeh.	-	-	-	0,07	0,42	1,06 (335 °C)
U.C. 13 X unbeh.	-	-	0,01	0,30	0,77	1,22 (360 °C)
U.C. 13 X Zn	-	-	-	0,06	0,13	nicht gemessen
U.C. 13 X Fe	-	0,04	0,85	2,76	4,39	4,67
U.C. 13 X Cu	-	1,21	3,29	3,68	3,58	3,38 (330 °C)

**Versuchsbedingungen**

5 Vol % O<sub>2</sub>                      1000 ppm NO  
 12 Vol % CO<sub>2</sub>                    1000 ppm NH<sub>3</sub>  
 Rest N<sub>2</sub>

Weitere Einflußgrößen sind schwierig zu ermitteln. So hängt die Porengröße bei Zeolithen in erster Linie von der Gerüststruktur und danach von der Dotierung ab. Kleinere Änderungen in der Porenweite können durch einfachen Kationenaustausch erreicht werden, während größere Änderungen nur über eine oft völlig andere Struktur und Zusammensetzung zu erzielen sind. Damit ist aber eine alleinige Abhängigkeit von der Porengröße nicht mehr zu ermitteln. Es ist einzusehen, daß in Poren in der Größenordnung von 10 Å der An- und Abtransport der Gasmoleküle (~ 2 Å Durchmesser) gegenüber kleinen Poren begünstigt ist.

Neben der Dotierung wurde auch versucht, aus preiswerten und relativ unproblematischen Materialien Katalysatoren herzustellen. In Frage kommen dafür Eisen- und Manganoxide, deren Einsatz als Vollkatalysatoren bzw. auf inerten Trägern bereits verschiedentlich beschrieben wurde /4 - 6/. Wir haben sie als Strangpresslinge in verschiedenen Formulierungen eingesetzt. Die dabei ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4 dargestellt.

Tab. 4: Geschwindigkeitskonstanten k1 für eigene Katalysatortypen

Typ \ T [°C]	100	150	200	250	300
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4 mm	-	-	-	-	-
MnO <sub>2</sub> A 4 mm	-	0,17	1,22	3,57	6,52 (285 °C)
MnO <sub>2</sub> B 4 mm	-	0,35	1,89	4,65	6,95
MnO <sub>2</sub> B 1,7 mm	-	0,26	1,37	4,62	8,84
MnO <sub>2</sub> C 4 mm	-	1,20	4,08	10,53	15,02 (290 °C)
MnO <sub>2</sub> D 4 mm	30,9	11,22	12,86	15,59	18,55 (290 °C)

**Versuchsbedingungen**

5 Vol % O<sub>2</sub>                      1000 ppm NO  
 12 Vol % CO<sub>2</sub>                    1000 ppm NH<sub>3</sub>  
 Rest N<sub>2</sub>

Mit der Formulierung D wurden bereits bei niedrigen Temperaturen sehr gute NO-Umsatzraten erzielt, so daß dieser Typ auch mit feuchtem Rauchgas getestet wurde. Die Ergebnisse werden in der Folge mitdiskutiert.

Bei den weiteren Katalysatoren handelt es sich um Produkte kommerzieller Hersteller, die teils speziell für eine Tieftemperaturentstickung, teils für andere Einsatzzwecke vorgesehen sind. In der Regel wurden die Katalysatoren mit feuchtem Rauchgas folgender Zusammensetzung getestet:

7 Vol %	O <sub>2</sub>	500 ppm	NO
12 Vol %	CO <sub>2</sub>	450 ppm	NH <sub>3</sub>
10 Vol. %	H <sub>2</sub> O	Rest	N <sub>2</sub>

Die Verringerung der NH<sub>3</sub>-Dosierung gegenüber der stöchiometrisch notwendigen Menge wirkt sich zwangsläufig negativ auf den NO-Umsatz aus. Dies kann bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten relativ einfach berücksichtigt werden /3/:

$$K_a = -AV \ln (1 - \eta / \alpha) \quad \text{Gleichung 2}$$

wobei  $\alpha = c \text{ NH}_3 / c \text{ NO}$  bedeutet.

Die Tatsache, daß bei einigen Versuchen mit  $\alpha = 0,9$  NO-Umsätze  $\geq 90\%$  erreicht wurden, deutet darauf hin, daß die mathematische Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten zumindest bei hohen Umsatzraten ungenau ist.

Für die Vollkatalysatoren 1 und 2 sind Umsatzkurven mit und ohne Wassergehalt gemessen worden. Trotz der etwas unterschiedlichen Flächenbelastung ist der Einfluß des Wassergehalts in den Abb. auf den Seiten 22 und 23 sehr deutlich zu sehen. Für den Vollkatalysator 1 berechnet man bei 170 °C eine Geschwindigkeitskonstante von 8,6 m/h gegenüber 1,6 m/h bei 10 % Wassergehalt. Beim Vollkatalysator 2 sinkt die Aktivität im untersuchten Temperaturbereich in Gegenwart von Wasser sogar auf Null. Mit dem Vollkatalysator Nr. 5 ist eine Variation des Wassergehalts im Rauchgas zwischen 10 und 30 Vol % durchgeführt worden. Wie in Abb. 10 dargestellt, ergibt sich mit der Erhöhung des Wasseranteils eine Verschiebung der Umsatzkurven zu höheren Temperaturen. Diese Beobachtung wurde bei allen daraufhin untersuchten Katalysatoren gemacht. Der Effekt läßt sich einfach mit der Belegung aktiver Zentren mit Wasser erklären. Diese Belegung steigt mit zunehmendem Wassergehalt und stellt eine "Konkurrenzreaktion" zur Adsorption der eigentlichen Reaktionspartner dar.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_a$  für verschiedene Vollkatalysatoren zusammengestellt. Danach sind die Typen 6, 7, 11 und 12 wenig für die Tieftemperaturentstickung geeignet. Der selbst hergestellte

MnO<sub>2</sub>-Katalysator bringt bereits deutlich bessere Ergebnisse, wenn er auch nicht an die speziellen DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren heranreicht. Bei NO-Umsatzraten um 90 % für ein Molverhältnis von 0,9 können nach Gleichung 2 keine k<sub>a</sub>-Werte berechnet werden bzw. sie fallen unverhältnismäßig hoch aus. Die Ursache liegt darin, daß die Versuche in erster Linie mit dem Ziel durchgeführt wurden, möglichst hohe Umsätze bei kleinem NH<sub>3</sub>-Schlupf zu erreichen. Deshalb sind im allgemeinen die Flächenbelastung der Katalysatoren niedrig und das Molverhältnis NH<sub>3</sub>:NO < 1 angesetzt worden. Wird die Raumgeschwindigkeit und damit die Belastung, wie bei den Vergleichsversuchen, schrittweise angehoben, so werden teilweise deutlich höhere k-Werte berechnet. Für zuverlässige Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten müssen also erheblich höhere Raumgeschwindigkeiten als die bislang üblichen 3600 h<sup>-1</sup> eingestellt werden. Dies ist aber im Rohrreaktor, der ursprünglich zur Adsorption von SO<sub>2</sub> an Aktivkoks eingesetzt wurde (mit wesentlich längeren Verweilzeiten) nicht möglich. Da auch der Rohrofen infolge seiner geringen Abmessungen nur für orientierende Versuche geeignet ist, befindet sich z. Z. eine Laboranlage für höhere Nennvolumenströme in der Planung.

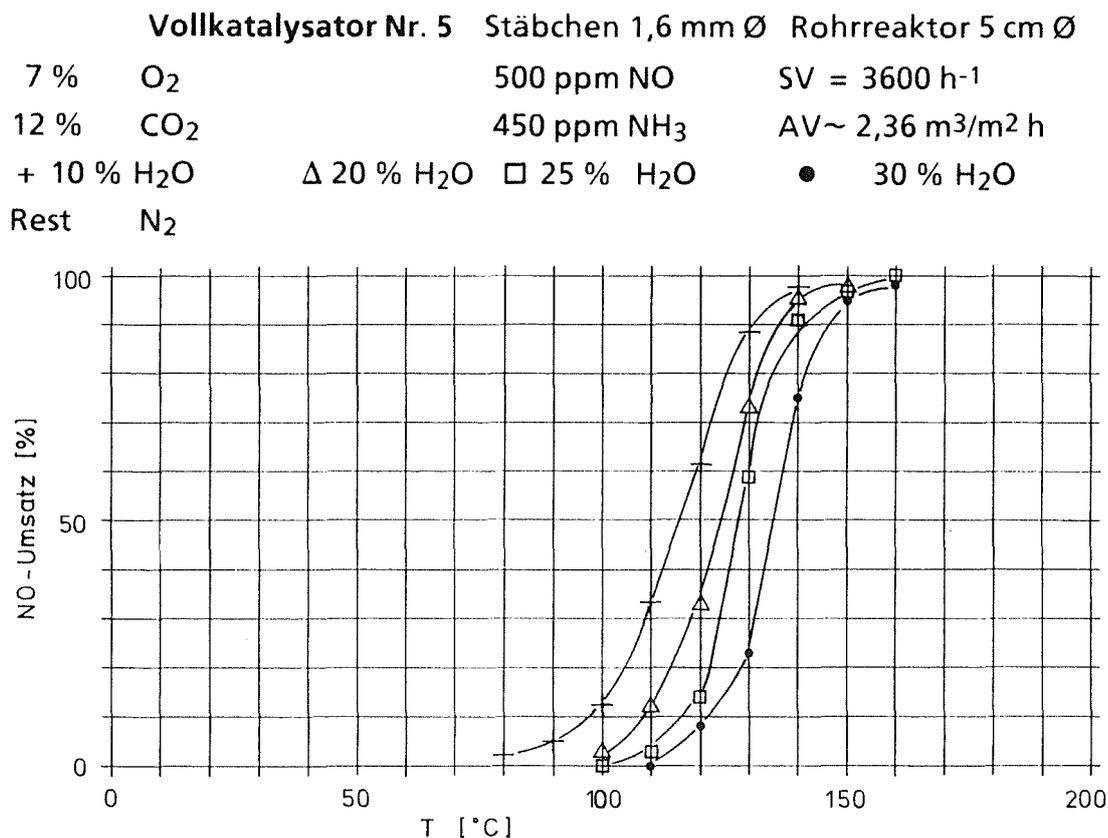


Abb. 10: Umsatzkurven bei unterschiedlichen Wassergehalten

Tab. 5:  $k_1$  und  $k_a$ -Werte verschiedener Vollkatalysatoren [ $m^3/m^2 h$ ]

Typ \ T[°C]	T[°C]									
	100	110	120	130	140	150	160	170	180	
3	$k_1$			1,05	1,76	3,24	4,42	6,44		
	$k_a$	nicht gem.	nicht gem.	1,21	2,11	4,53	-	-	nicht gem.	nicht gem.
4	$k_1$	1,03	2,15	3,49	5,01	6,98	8,94			
	$k_a$	1,15	2,44	5,54	5,89	8,48	11,38	nicht gem.	nicht gem.	nicht gem.
5	$k_1$	0,33	0,68	1,73	2,84	4,11	5,43			
	$k_a$	0,37	0,77	2,03	3,55	5,86	-	nicht gem.	nicht gem.	nicht gem.
13	$k_1$			6,50	8,83	11,74	14,19			
	$k_a$	nicht gem.	nicht gem.	7,93	11,52	17,89	-	nicht gem.	nicht gem.	nicht gem.
17	$k_1$			1,00	4,27	4,69	6,10	7,0	8,94	
	$k_a$	nicht gem.	nicht gem.	1,12	4,93	5,44	7,19	8,37	11,06	nicht gem.
21	$k_1$	0,65	1,51	2,65	4,95	7,53	9,20			
	$k_a$	0,73	1,73	3,18	6,59	-	-	nicht gem.	nicht gem.	nicht gem.
22	$k_1$			6,35	7,46	9,17	10,81			
	$k_a$	nicht gem.	nicht gem.	7,53	9,50	12,52	16,48	nicht gem.	nicht gem.	nicht gem.
23	$k_1$				9,89	13,35	14,51	16,75	18,35	
	$k_a$	nicht gem.	nicht gem.	nicht gem.	11,79	16,59	18,35	22,06	25,05	nicht gem.
MnO <sub>2</sub> D	$k_1$	0,34		1,89		3,82	4,40			5,33
	$k_a$	0,38	nicht gem.	2,14	nicht gem.	4,47	5,20	nicht gem.	nicht gem.	6,43

Tab. 6:  $k_1$  und  $k_a$ -Werte aus den Vergleichsversuchen (siehe Tab. 3)  
 [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h] Versuchstemperatur 150 °C

Typ \ SV [h <sup>-1</sup> ]	3600	4800	6000	7200	10000
6 k <sub>1</sub>	0,13	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
6 k <sub>a</sub>	0,15	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
7 k <sub>1</sub>	0,35	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
7 k <sub>a</sub>	0,39	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
8 k <sub>1</sub>	3,03	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
8 k <sub>a</sub>	3,56	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
10 k <sub>1</sub>	12,04	12,60	n. gem.	n. gem.	11,20
10 k <sub>a</sub>	-	25,68	n. gem.	n. gem.	13,47
11 k <sub>1</sub>	0,21	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
11 k <sub>a</sub>	0,23	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
12 k <sub>1</sub>	0,14	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
12 k <sub>a</sub>	0,15	n. gem.	n. gem.	n. gem.	n. gem.
13 k <sub>1</sub>	13,91	13,67	17,82	20,51	21,43
13 k <sub>a</sub>	-	27,87	-	41,8	29,71
14 k <sub>1</sub>	11,13	11,49	12,79	n. gem.	17,80
14 k <sub>a</sub>	-	17,22	17,73	n. gem.	23,00

Tab. 7:  $k_1$  und  $k_a$  -Werte verschiedener Trägerkatalysatoren [ $m^3/m^2 h$ ]

Typ \ T[°C]	120	130	140	150	160	170	180	190
2 k <sub>1</sub>	nicht gem.	8,58	11,76	12,27	13,14	14,17	nicht gem.	nicht gem.
k <sub>a</sub>		11,71	23,98	-	-	-		
3 k <sub>1</sub>	nicht gem.	3,00	7,18	9,14	nicht gem.	nicht gem.	nicht gem.	nicht gem.
k <sub>a</sub>		3,46	9,21	12,90				
5 k <sub>1</sub>	0,26	0,71	1,49	2,30	4,13	5,37	7,26	8,18
k <sub>a</sub>	0,29	0,81	1,72	2,74	5,50	8,50	-	
6 k <sub>1</sub>	0,07	0,26	0,46	0,66	1,27	1,71	2,29	2,90
k <sub>a</sub>	0,08	0,30	0,52	0,75	1,51	2,14	3,12	4,83
7 k <sub>1</sub>	0,06	0,17	0,33	0,63	1,07	1,76	2,32	2,52
k <sub>a</sub>	0,06	0,19	0,38	0,73	1,26	2,21	3,19	3,63
8 k <sub>1</sub>	0,12	0,32	0,82	1,69	2,14	2,14	2,06	1,91
k <sub>a</sub>	0,14	0,36	0,97	2,41	4,36	4,36	3,69	3,02
9 k <sub>1</sub>	0,02	0,08	0,32	0,69	1,61	2,91	2,91	2,73
k <sub>a</sub>	0,02	0,09	0,36	0,81	2,23	-	-	-

$k_a$  gilt für  $\alpha = 0,9$

Wassergehalt: 10 Vol.% im synth. Rauchgas

Im Gegensatz zu den Vollkatalysatoren ist bei den sogenannten Trägerkatalysatoren das aktive Material nur in ganz dünner Schicht auf einem inerten Träger aufgebracht. Der Träger kann dabei aus Metall oder einer Keramik, wie in unserem Fall, bestehen. Vorteile für den Versuchsbetrieb entstehen vor allem dadurch, daß sich durch die geringe Katalysatormenge der Gleichgewichtszustand sehr schnell einstellt. Damit können relativ rasch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. In Tab. 7 sind einige der aus den Versuchsergebnissen berechnete k-Werte aufgeführt. Die günstigsten Werte lieferte dabei der Katalysator 2, bei dem es sich um eine Art Schwamm handelt mit 10 ppi (pores per inch). Auf Grund dieser Geometrie dürfte er allerdings sehr schlecht für staubhaltiges Abgas geeignet sein.

Die Typen 8 und 9 sind außerdem noch bei verschiedenen Molverhältnissen und Wassergehalten getestet worden. Als bester Kompromiß zwischen hohem Umsatz und niedrigem  $\text{NH}_3$ -Schlupf hat sich dabei ein Molverhältnis  $\text{NH}_3/\text{NO}$  von 0,95 herausgestellt.

Die hier vorgestellten Untersuchungen lieferten die Grundlagen für die Auswahl eines Niedertemperaturkatalysators für eine halbtechnische Anlage, die im Bypass der Abfallverbrennungsanlage TAMARA errichtet wurde. Hier können Katalysatoren im realen Abgas mit einem Volumenstrom bis zu  $250 \text{ m}^3/\text{h}$  beaufschlagt werden, der Wassergehalt beträgt ca. 25 Vol %. Auswahlkriterium neben den Umsatzkurven unter den erwarteten Einsatzbedingungen war auch die Verfügbarkeit als Wabenkörper mit ähnlichem Pitch (Kanalbreite + Stegbreite), um die Einflüsse unterschiedlicher Geometrien auszuschalten.

Mittlerweile stehen je ein Vollkatalysator und ein Trägerkatalysator mit 4 mm Pitch zur Verfügung, wobei der erstere bereits seit mehreren Versuchskampagnen im Einsatz ist. Der Vollkatalysator hat durch seine hohe Speicherfähigkeit für  $\text{NH}_3$  den Vorteil, ohne aufwendige Regelung der  $\text{NH}_3$ -Dosierung  $\text{NO}$ -Konzentrationschwankungen aufzufangen und sogar einen Ausfall der Dosierung je nach Belastung bis zu mehreren Stunden abzufuffern. Die Vorteile für den Trägerkatalysator liegen in der größeren mechanischen Festigkeit und im raschen Erreichen eines stabilen Betriebszustandes nach Beginn der  $\text{NH}_3$ -Dosierung.

## 5. Literatur

- /1/ Weisweiler, W.; Retzlaff, B.; Hochstein, B.:  
Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden, Aktivitätsuntersuchungen an einzelnen Übergangsmetalloxiden  
Staub - Reinhaltung der Luft 48 (1988) Nr. 3, S. 119 - 126
- /2/ Weisweiler, W.; Hochstein, B.:  
Umweltverträgliche Katalysatoren zur Entstickung, Einsatz der Oxide und Sulfate von Eisen und Mangan sowie von Kupfer  
Staub - Reinhaltung der Luft 49 (1989) Nr. 2, S. 37 - 43
- /3/ W. Deutz, persönliche Mitteilung
- /4/ Weisweiler, W.:  
Umweltfreundliche Entstickungskatalysatoren auf Basis von Eisen/Mangan-oxid/sulfat für den Einsatz zur simultanen Entstickung und Entschwefelung von Abgasen in der zirkulierenden Wirbelschicht  
Dechema Monographien 118, S. 81 - 103, Frankfurt/M. 1989
- /5/ Kainer, H.; Flockenhaus, C.:  
Katalytische NO<sub>x</sub>-Minderung in Kraftwerksabgasen mit Eisenoxid-Chromoxid-Katalysatoren  
BMFT/KFA-Statusseminar "Stickoxidminderung bei Kraftwerken"  
Jülich, 2. Okt. 1986
- /6/ Bühler, H. E. et al.:  
Betriebsverhalten von Eisenoxid Katalysatoren in der DeNO<sub>x</sub>-Großversuchsanlage des Kraftwerkes Staudinger  
VGB Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 1989", Essen 1989, S. 157 - 164