



Universität Stuttgart

Institut für Feuerungs- und
Kraftwerkstechnik



Pfaffenwaldring 23 • 70569 Stuttgart • T +49 (0) 711 685-63487 • F +49 (0) 711 685-63491 • ifk@ifk.uni-stuttgart.de

Entwicklung eines ressourcenschonenden Verfahrens zur mikrowellengestützten Herstellung hocheffizienter kataly- tisch wirksamer Oberflächen zur Schadstoffminderung in Abluft und Rauchgasen

Abschlussbericht

gefördert von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt
Förderkennzeichen: 35483/01

Laufzeit: 07.02.2020 – 06.08.2021

M.Sc. Javier Carrillo
M.Sc. Marc Oliver Schmid
Dr.-Ing. Ulrich Vogt

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
Universität Stuttgart

November 2021

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	35483-01	Referat	Fördersumme	125.000,00
----	-----------------	---------	-------------	-------------------

Antragstitel **Entwicklung eines ressourcenschonenden Verfahrens zur mikrowellengestützten Herstellung hocheffizienter katalytisch wirksamer Oberflächen zur Schadstoffminderung in Abluft und Rauchgasen**

Stichworte Oberflächenbeschichtung, Katalysator, Rauchgasreinigung, Emissionsminderung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
18 Monate	07.02.2020	06.08.2021	1

Zwischenberichte 1

Bewilligungsempfänger	Universität Stuttgart Fakultät 4 Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik Abteilung Rauchgasreinigung und Luftreinhaltung Pfaffenwaldring 23 70569 Stuttgart	Tel 0711 685-63567 Fax 0711 685-63491
		Projektleitung Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht.
		Bearbeiter M.Sc. Javier Carrillo

Kooperationspartner MLS GmbH
Auenweg 37
88299 Leutkirch

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Angesichts der Bedeutung und des weit verbreiteten Einsatzes von Katalysatoren zur Emissionsminderung, z. B. bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden (NO_x), zielt dieses Projekt darauf ab, den Ressourcenverbrauch bei der Herstellung von Katalysatoren sowohl in Bezug auf Material als auch auf Energie durch ein innovatives Verfahren zur Herstellung katalytisch aktiver Oberflächen mittels Mikrowellentechnologie zu reduzieren.

Für eine homogene Beschichtung von geeigneten porösen Trägermaterialien soll ein angepasstes Mikrowellensystem mit einem rotierenden Beschichtungsreaktor entwickelt und erprobt werden. Im Rahmen des Projekts sollen verschiedene katalytische Materialien hergestellt und die katalytische Aktivität unter Laborbedingungen getestet und bewertet werden. Zusätzlich soll ein Mikroskop-Kamerasystem mit Stacking-Technologie eingesetzt werden um die aktiven Oberflächen zu visualisieren und eine vorläufige Bewertung der Beschichtungsqualität vorzunehmen. Abschließend soll die Stabilität, Regenerationsfähigkeit und Wiederverwertbarkeit der hergestellten Katalysatoren aufgezeigt werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Gemeinsam mit dem Projektpartner MLS GmbH wurde ein Mikrowellensystem für die Beschichtung und Aktivierung (Kalzinierung) entwickelt. Das System wurde nachfolgend für die Beschichtung von verschiedenen SCR-Katalysatoren eingesetzt. Hierfür wurden unterschiedliche keramischer Trägermaterialien mit verschiedenen Lösungen und unter Variation der Prozessparameter beschichtet. Mit dem entwickelten Beschichtungsverfahren wurden Katalysatoren auf der Basis von Vanadium, Mangan, Eisen und Kupfer hergestellt und in einem erweiterten Laborprüfstand getestet. Hierfür wurden zwei Arten von Trägermaterialien ausgewählt: Aluminiumoxid und Titandioxid.

Nachdem eine geeignete Metall-Träger-Kombination gefunden wurde, wurden weitere Katalysatorzusammensetzungen sowie binäre Metalloxidkatalysatoren hergestellt und erprobt. Zusätzlich wurde die thermische Aktivierung der beschichteten Katalysatoren neben einer konventionellen Kalzinierung im Hochtemperaturofen mit Mikrowellenenergie erprobt. Für die Beständigkeit der Katalysatoren wurden die typischen Störgase Wasserdampf und Schwefeldioxid (SO₂) zugegeben und der Einfluss auf die Katalysatoraktivität aufgezeigt.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Herstellung von Katalysatoren durch mikrowellengestützte Nassimprägnation wurde zusammen mit der MLS GmbH ein spezieller rotierender Reaktor entwickelt und in ein angepasstes Mikrowellensystem (Modell ETHOS X®) eingebaut. Für die Herstellung von SCR-DeNO_x-Katalysatoren mit Vanadium als aktive Komponente wurden verschiedene Träger aus Aluminiumoxid und Titandioxid verwendet. Für Vanadium erwiesen sich Lösungen mit Oxalsäure für die Herstellung des aktiven Metallvorläufers als geeignet, ohne dass das Trägermaterial während des Beschichtungsprozesses beschädigt wurde.

Verschiedene Katalysatoren mit aktiven Zentren basierend auf Vanadium, Eisen, Kupfer und Mangan wurden im Mikrowellensystem hergestellt und die Aktivität für die DeNO_x SCR-Reaktion an einem angepassten Laboraufbau getestet. Die Katalysatoren erwiesen sich überwiegend als katalytisch aktiv, wobei mit Manganoxid auf Aluminiumoxid-Pellets mit einer NO-Umsatzrate von über 90 % bei 300 °C die höchste Aktivität erreicht werden konnte. Anschließend wurden binäre Metallsysteme getestet. Mit der Zugabe von Eisen konnte die Aktivität und der Umsatz des Mangan-Aluminiumoxid-Systems leicht erhöht und gleichzeitig die Betriebstemperatur abgesenkt werden.

Abschließend wurde ein Langzeitstabilitätstest mit einem Mangan-Eisen-Katalysator (Mn-Fe/Al₂O₃) durchgeführt. Dieser ergab nach 130 Stunden Dauerbetrieb keinen nachweisbaren Aktivitätsverlust. Zusätzlich wurde die Beständigkeit gegen typische in Rauchgasen vorkommende Katalysatorgifte, Wasserdampf und Schwefeldioxid (SO₂), bewertet. In Anwesenheit von Wasserdampf wurde eine Verringerung des Umsatzes um ca. 25 % festgestellt, allerdings ohne irreversible Deaktivierung. Der Einfluss von SO₂ auf die Katalysatoraktivität sowie eine möglichen Deaktivierung konnte nicht eindeutig aufgezeigt werden und bedarf weiteren Untersuchungen sowie Anpassungen am Versuchsaufbau. Diese sollen im Anschluss des Projektes noch detaillierter durchgeführt werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Aufgrund der Kontaktbeschränkungen im Zuge der pandemischen Lage mit dem COVID-Virus wurden die für Rauchgasreinigung und Emissionsminderung relevanten typischen Konferenzen ausgesetzt, verschoben oder abgesagt. Es wird davon ausgegangen, dass im kommenden Jahr 2022 wieder verstärkt Konferenzen stattfinden und die Projektergebnisse einem breiten Publikum vorgestellt werden können. Darüber hinaus ist mit dem Erstellen einer Veröffentlichung in einem internationalen Fachjournal begonnen worden. Die Veröffentlichung soll im ersten Halbjahr 2022 erfolgen.

Fazit

Für eine ressourcenschonende und homogene Beschichtung von Katalysatoren konnte ein rotierender Mikrowellenreaktor entwickelt und erprobt werden. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass ein Energieeintrag mit Mikrowellen eine schnellere Erwärmung ermöglicht, geringere Energieverluste verursacht und zu einer homogeneren Energieverteilung führt.

Das Mikrowellensystem wurde erfolgreich erprobt, indem verschiedene Katalysatoren mit Aluminium- und Titanoxid als Träger und Vanadiumoxid als aktive Phase hergestellt wurden. Hierbei wurden verschiedene Beschichtungsversuche mit verschiedenen Reagenzien und in verschiedenen Konzentrationen zur Herstellung einer Vanadiumlösung verwendet.

Nach der erfolgreichen Erprobung des Herstellungsverfahrens und Optimierung des Temperaturprogramms des neuen Mikrowellenreaktors wurden SCR-Katalysatoren aus Mangan, Eisen und Kupfer erfolgreich hergestellt und unter Laborbedingungen erprobt. Die Bewertung der katalytischen Aktivität dieser Katalysatoren ergab, dass die Katalysatoren auf Basis von Mangan die besten Ergebnisse im Vergleich mit einem konventionellen Vanadiumoxid-Katalysator als Referenz zeigten. Außerdem erwies sich Aluminiumoxid aufgrund seiner porösen Oberflächenstruktur und den chemischen Eigenschaften und der großen Verfügbarkeit in der Natur als das geeignetste Trägermaterial.

Die Beständigkeit gegenüber typischer im Rauchgas vorkommende Katalysatorgifte sowie die Regenerierbarkeit der entwickelten Katalysatoren wurde durch Beaufschlagung mit Wasserdampf und Schwefeldioxid untersucht.

Die Katalysatoren wiesen in Gegenwart von Wasserdampf eine geringere Katalysatoraktivität auf. Dieser Verlust war bei Reduzierung des Wasserdampfgehaltes nahezu vollständig reversibel und führte nicht zu einer bleibenden Deaktivierung der aktiven Zentren auf der Oberfläche des Katalysators. Die Bewertung der SO₂-Beständigkeit ist aufgrund von technischen Schwierigkeiten am Versuchsaufbau nicht eindeutig geklärt. Hierfür soll der Versuchsaufbau angepasst werden um Langzeitversuche unter Anwesenheit von SO₂ durchführen zu können. Dies soll im Anschluss an das Projekt erfolgen.

Die mikrowellengestützten Oberflächenbeschichtung für die Herstellung von katalytisch wirksamen Materialien konnte unter Laborbedingungen erfolgreich demonstriert werden. Neben der hohen Erwärmungsrate und der gleichmäßigen Verteilung der mit der Mikrowellenenergie verbundenen Strahlung wurde ein Versintern oder Blockieren der porösen Oberfläche wirkungsvoll verhindert. Durch den direkten Wärmeintrag in die Imprägnierlösung konnte der Energieverbrauch gesenkt werden. Zusätzlich zu der mikrowellengestützten Beschichtung konnte die Kalzinierung ebenfalls mikrowellengestützt durchgeführt werden. Auf konventionelle organische Lösungsmittel sowie kritische Elemente konnte im Projekt durchgehend verzichtet werden.

Die notwendige Reaktionstemperatur für DeNO_x-Anwendungen konnte von Üblichen 300 – 375 °C deutlich gesenkt werden. So konnte bei dem entwickelten Bimetall-Katalysator eine technisch nutzbare Aktivität bei Temperaturen bereits ab 180°C aufgezeigt werden. Dies macht den energieeffizienten Einsatz des Katalysators auch bei niedrigen Rauchgastemperaturen, wie bei Biomassefeuerungen und Industrieprozessen, interessant. Für die Weiterentwicklung des Verfahrens und der praxisnahen Demonstration eines Niedertemperatur DeNO_x-Systems im Technikumsmaßstab wird ein Folgeantrag eingereicht werden.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen.....	II
Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen.....	IV
Zusammenfassung.....	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Aktueller Stand der NH ₃ -SCR Technologie.....	2
1.2 Ziele des Projekts.....	4
2 Methodologie.....	6
2.1 AP1: Entwicklung eines Mikrowellenreaktors für die Beschichtung von katalytisch wirksamen Oberflächen.....	6
2.2 AP2: Herstellung und Aktivierung von katalytisch wirksamen Oberflächen im Mikrowellenreaktor.....	7
2.3 AP3: Bestimmung der Katalysatoreffizienz im Mikroreaktor-System.....	7
2.4 AP4: Stabilität, Deaktivierung, Regeneration und Recycling der Katalysatoren.....	9
2.5 AP5: Energetische Bewertung des Herstellungsprozesses und Übertragbarkeit für weitere funktionale Oberflächen.....	9
3 Ergebnisse.....	11
3.1 AP1: Entwicklung eines Mikrowellenreaktors für die Beschichtung von katalytisch wirksamen Oberflächen.....	11
3.2 AP2: Herstellung und Aktivierung von katalytisch wirksamen Oberflächen im Mikrowellenreaktor.....	13
3.3 AP3: Bestimmung der Katalysatoreffizienz im Mikroreaktor-System.....	23
3.4 AP4: Stabilität, Deaktivierung, Regeneration und Recycling der Katalysatoren.....	30
3.5 AP5: Energetische Bewertung des Herstellungsprozesses und Übertragbarkeit für weitere funktionale Oberflächen.....	33
4 Fazit.....	36
5 Literaturverzeichnis.....	39

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Bildern

Abbildung 1 - Kalzinierungsrampe für die hergestellten Katalysatoren	7
Abbildung 2 - Mikrowellenanlage für die Herstellung von Katalysatoren.....	11
Abbildung 3 - Mikrowellensystem für die Beschichtung von Katalysatoren.....	12
Abbildung 4 - Mikrowellensystem für die Kalzinierung von Katalysatoren.....	13
Abbildung 5 - Temperaturprogramm für die Nassimprägnierung im Mikrowellensystem	15
Abbildung 6 - Fotos von Aluminiumoxidkugeln, die mit einer Lösung von Vanadiumpentoxid (0,5 mM) in Wasser imprägniert sind.....	16
Abbildung 7 - Mikroskopaufnahme der Aluminiumoxidkugeln, die mit Vanadiumpentoxid (1,65 mM) in Salpetersäurelösung imprägniert wurden.....	18
Abbildung 8 - Mikroskopaufnahme von Aluminiumoxidkugeln, die Salpetersäurelösungen in verschiedenen Konzentrationen ausgesetzt waren.....	19
Abbildung 9 - Aluminiumoxidkugeln, die mit Salpetersäure 1,55 mM und Mikrowellenerwärmung ausgesetzt wurden.....	20
Abbildung 10 - Aluminiumoxidkugeln, die mit Salpetersäure 0,15 mM und Mikrowellenenergie ausgesetzt wurden	20
Abbildung 11 - Katalytische NO-Umwandlung der hergestellten NH ₃ -SCR-Katalysatoren	23
Abbildung 12 - Einfluss des Trägers auf die katalytische Aktivität: (a) Vanadiumoxid- und Manganoxid-Katalysatoren; (b) Eisenoxid- und Kupferoxid-Katalysatoren.....	24
Abbildung 13 - Fotos der Katalysatoren aus Phase I	26
Abbildung 14 - NO-Umwandlung an Katalysatoren auf Aluminiumoxidträgern: Auswirkung der Massenkonzentration des aktiven Metalls	27
Abbildung 15 - NO-Umwandlung von binären Mn-Me (Me= Cu oder Fe) Katalysatoren auf Al ₂ O ₃ : (a) Mn-Fe-Katalysatoren; (b) Mn-Cu-Katalysatoren.....	28
Abbildung 16 - NO-Umwandlung für Mn/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren, die mit Eisen und Kupfer modifiziert wurden	29
Abbildung 17 - Stabilitätsprüfung für MnFe(1)/Al ₂ O ₃ : NO-Umsetzung über die Zeit (stündliche, nicht gemittelte Werte).....	30
Abbildung 18 - Prüfung der Wasserdampfbeständigkeit (10 Vol.-%) von MnFe(1)/Al ₂ O ₃ : NO-Umwandlung über die Zeit.....	31
Abbildung 19 - Kostenvergleich für Metalle der aktiven Phase und Träger.....	35

Tabellen

Tabelle 1 - NH ₃ -SCR-Katalysatoren, hergestellt für die beiden Testphasen	8
Tabelle 2 - Kenndaten der Glasbehälter für die Katalysatorherstellung	12
Tabelle 3 - Vanadiumpentoxid-Ethanol-Imprägnierungsversuche	14
Tabelle 4 - Sukzessive Imprägnierungstests mit Vanadiumpentoxid-Wasser Lösungen	15
Tabelle 5 - Löslichkeitstests für Vanadiumpentoxid	17

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

α	Faktor des stöchiometrischen Verhältnisses
AP	Arbeitspakete
bzw.	beziehungsweise
d.h.	das heißt
Gew.-%	Gewichtskonzentration
GHSV	Gas-Raumgeschwindigkeit
HC	Kohlenwasserstoffen
ME	Metall
MFC	Massenflussregler
NH ₃ -SCR	Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak
NO _x	Stickoxide (NO, NO ₂)
SCR	Selektive katalytische Reduktion
THG	Treibhausgas
usw.	und so weiter
Vol -%	Volumenprozent
z.B.	zum Beispiel

Zusammenfassung

Die Verringerung von Emissionen ist eine entscheidende Maßnahme zum Schutz der Umwelt, insbesondere im Energiesektor, der für einen großen Teil der Emissionen von Treibhausgasen und weiteren Luftschadstoffen verantwortlich ist. Um Emissionen zu reduzieren werden Systeme eingesetzt, die schädliche Komponenten in ungefährliche Stoffe wie Wasser (H_2O), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Stickstoff (N_2) umwandeln. Katalysatorsysteme können hierbei die erforderliche Aktivierungsenergie heruntersetzen sowie die Reaktionskinetik beschleunigen und kommen zunehmend zum Einsatz.

Ein typisches Beispiel hierfür ist die SCR-Technologie (selektive katalytische Reduktion). Bei dieser Art der Emissionsminderung werden feste Katalysatoren, die überwiegend aus Vanadium- und Titanoxid bestehen, verwendet, um Stickstoffoxide (NO_x) in molekularen Stickstoff umzuwandeln. Angesichts des weltweit zunehmenden Einsatzes von Katalysatoren, die teure und/oder kritische Metalle wie Vanadium, Palladium und Silber sowie seltene Erden enthalten, ist die Optimierung dieser katalytischen Materialien von großem Interesse. Dazu gehören die Verwendung billigerer und häufiger vorkommender Metalle, die Erhöhung der für die gewünschten Reaktionen erforderliche Aktivität und Selektivität, die Reduzierung der benötigten Reaktionstemperatur und die Verringerung des Ressourcenverbrauchs bei der Herstellung. Zusätzlich sollen Katalysatoren lange Standzeiten aufweisen, regenerierbar sein und am Ende des Lebenszyklus recycelbar sein.

In diesem Projekt wurde eine innovative Technologie für die Herstellung aktiver katalytischer Oberflächen entwickelt und erprobt, wobei der Schwerpunkt auf Katalysatoren für die SCR-Reaktion als Anwendungsbeispiel lag. Hierfür wurde in Kooperation mit der MLS GmbH ein Mikrowellensystem entwickelt, mit dem ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur homogenen Imprägnierung und Kalzinierung von Materialien durchgeführt werden kann. Dadurch soll der Energie- und Ressourcenverbrauch im Vergleich zu herkömmlichen Methoden zur Herstellung von Katalysatoren deutlich reduziert werden. Die Katalysatoren mit den besten Eigenschaften wurden im Projekt auf der Basis von Mangan- und Eisenoxid auf Aluminiumoxid als Trägermaterial entwickelt. Dies stellt bei vergleichbarer katalytischer Aktivität eine günstigere Alternative zu Vanadiumoxid dar.

Mit den entwickelten Katalysatoren wurden Stabilitäts- und Deaktivierungsversuche durchgeführt. Diese ergaben eine vernachlässigbare Abnahme der katalytischen Aktivität nach 120

Stunden sowie einer reversiblen Abnahme der Umsetzrate bei der Anwesenheit von Wasserdampf.

Die Beständigkeit gegen Schwefeldioxid (SO_2), eine weitere typische Störkomponente in Verbrennungsabgasen, konnte nicht Eindeutig nachgewiesen und wird in künftigen Arbeiten untersucht werden. Weitere Untersuchungen und Optimierungen sind erforderlich, um die Wirkung von zusätzlichen Katalysatorgiften, wie sie beim Einsatz von biogenen Brenn- und Kraftstoffen vorkommen, zu erproben.

In der nächsten Phase des Projekts sollen diese Punkte im Detail betrachtet und praxisnahe Langzeitversuche mit realen Verbrennungsabgasen durchgeführt werden. Hierfür soll ein Reaktor für den praktischen Einsatz mit den entwickelten Schüttbettkatalysatoren im Technikummaßstab entwickelt und zur Entstickung von realen Rauchgasen bei der Verbrennung von biogenen Brennstoffen erprobt werden. Darüber hinaus soll eine detaillierte Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften sowie eine detaillierte energetische Betrachtung durchgeführt werden um die Energieeinsparungen durch den Wechsel von konventionellen thermischen Verfahren zur Mikrowellentechnologie für die Oberflächenbeschichtung und Aktivierung der Materialien verbunden sind.

1 Einleitung

Der Schutz der Umwelt vor schädlichen Auswirkungen menschlicher Aktivitäten ist zu einem Kernaspekt des Technologiewandels geworden. Dieser durchzieht, angetrieben durch den politischen und gesellschaftlichen Druck, die durch den Klimawandel verursachten Schäden zu begrenzen und nachhaltigere Produktionsprozesse zu etablieren, alle Industriesektoren (Markard 2018). Von besonderem Interesse ist dabei der für rund drei Viertel der weltweiten Treibhausgas(THG)-Emissionen verantwortliche Energiesektor, wovon 56 % auf die Energienutzung in der Industrie und in Gebäuden (Wohn- und Geschäftsgebäude) entfallen (Our World in Data 2021).

Die Reduzierung der Luftschadstoffe ist und bleibt eine wichtige Aufgabe in diesem Sektor, zumal die Umweltgesetzgebung in den kommenden Jahren zunehmend strenger werden wird. Sowohl die Verschärfung geltender Grenzwerte als auch die Einführung neuer Grenzwerte für Schadstoffe an Anlagen, die bisher nicht geregelt wurden, erfordern weitere Innovationen und werden die technologischen Entwicklungen vorantreiben. Trotz der laufenden Umgestaltung des Energiesystems mit einem schrittweisen Ausstiegs aus den fossilen Brennstoffen und der Umstellung auf erneuerbare Energien mit dem ambitionierten Ziel bis Mitte des 21. Jahrhunderts eine Klimaneutralität zu erreichen, werden bestimmte energieintensive Industriezweige, wie z. B. die Zement-, Stahl- und Chemieindustrie nicht in der Lage sein ihren Energiebedarf vollständig durch erneuerbare Energien zu ersetzen (Fattouh, Poudineh, West 2018; IEA 2021).

Rauchgasreinigungssysteme im Energiesektor basieren in zunehmend hohem Maße auf katalytischen Materialien um gefährliche Verbindungen effizient in neutralere Stoffe umzuwandeln. Stand der Technik zur Emissionsminderung von Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxiden (NO_x) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) erfordern beispielsweise aktive und selektive Katalysatoren, um diese Schadstoffe auf wirtschaftlich vertretbare Weise umzuwandeln. Typische Katalysatorsysteme basieren jedoch auf teuren und zunehmend kritisch zu bewertenden Materialien wie Edelmetalle (Platin (Pt), Palladium (Pd), Rhodium (Rh), Silber (Ag) usw.) und seltenen Erden. Außerdem erfordert die Herstellung dieser Katalysatoren thermische Prozesse, wie z. B. die Kalzinierung bei hohen Temperaturen, um die aktiven Metallphasen zu erzeugen und auf ihren jeweiligen Katalysatorträgern zu verankern.

Ein weiteres Problem sind die teilweise erforderlichen hohen Temperaturen für den Arbeitsbereich katalytischer Emissionsminderungssystemen. Katalysatoren senken die Aktivierungsenergie chemischer Reaktionen, erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeiten und ermöglichen

dadurch die Durchführung der gewünschten Konversionen mit hoher Umsetzungsrate bei viel niedrigeren Temperaturen als bei nicht katalysierten Systemen. So fordert beispielsweise die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x mit Ammoniak (NH_3) über $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren in fossilen Kraftwerken immer noch Temperaturen von bis zu $380\text{ }^\circ\text{C}$ um eine gute Umwandlung und Selektivität zu erreichen. Dies erfordert hohe Rauchgastemperaturen am Austritt des Dampferzeugers und reduziert den Kraftwerkswirkungsgrad bzw. führt zu höheren spezifischen Stromgestehungskosten und CO_2 -Emissionen.

Es besteht also von zwei verschiedenen Betrachtungsweisen ein enormer Bedarf an der Entwicklung besserer katalytischer Systeme. Erstens, die Entwicklung von Katalysatoren, die im Produktionsprozess weniger ressourcenintensiv sind. Das bedeutet einen geringeren Energieaufwand bei der Herstellung und gleichzeitig teure und kritisch zu wertenden Materialien wie Vanadium (V), Kobalt (Co) und Wolfram (W) durch alternative Übergangsmetalle zu substituieren (Petranikova u. a. 2020). Zweitens müssen die neu entwickelten katalytischen Systeme bei einem deutlich niedrigeren Temperaturbereich eine vergleichbare Konversion und Selektivität wie die derzeit verwendeten Standardmaterialien erreichen um den Gesamtwirkungsgrad der Prozesse zu steigern.

In Anbetracht der Bedeutung von SCR-Katalysatoren für die derzeitigen und künftigen Anforderungen an den Umweltschutz des Energiesektors konzentrierte sich dieses Projekt auf innovative Lösungen mit denen aktive katalytische Oberflächen mit geringerem Energie- und Materialbedarf während der Produktions- und Nutzungsphase, guter Regenerationsfähigkeit und geringeren Auswirkungen am Ende des Lebenszyklus hergestellt werden können. Das Verfahren lässt sich auf weitere Anwendungsfelder in denen katalytische Oberflächen eingesetzt werden, wie etwa Oxidationskatalysatoren oder Katalysatoren für chemische Synthesen, übertragen.

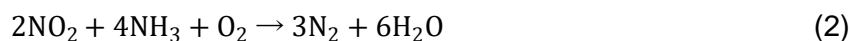
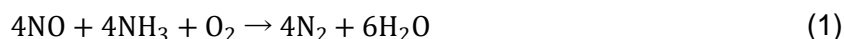
1.1 Aktueller Stand der NH_3 -SCR Technologie

NO_x zählen neben CO_2 und Partikelemissionen zu den relevanten Schadstoffen in thermischen Prozessen und der Erzeugung von Energie aus fossilen oder biogenen Brennstoffen (Kröcher 2018). Die Energieerzeugung ist die wichtigste anthropogene Quelle für diese Schadstoffe, die überwiegend als Stickstoffmonoxid (NO) im Rauchgas emittiert wird und in der Atmosphäre mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff (O_2) schnell zu Stickstoffdioxid (NO_2) oxidiert. Einmal emittiert, trägt NO_x zur Bildung von saurem Regen, photochemischem Smog, dem Ozonabbau und der Eutrophierung von Gewässern bei (Damma u. a. 2019; Szymaszek,

Samojeden, Motak 2020). Aufgrund der reizenden Wirkung auf die Atemorgane bzw. negativen Auswirkungen auf das Herzkreislaufsystem sind NO_x -Emissionen für die Gesundheit als kritisch zu bewerten und zunehmend in den Fokus der Diskussion zur Luftqualität in Ballungszentren geraten (Boningari, Smirniotis 2016).

Die SCR-Technologie mit NH_3 als Reduktionsmittel gilt in Steinkohlekraftwerken als Stand der Technik. In der überwiegenden Anlagenkonfiguration wird das Rauchgas aus dem Kessel nach dem Economiser mit NH_3 gemischt und in den SCR-Reaktor zur NO_x -Entfernung geleitet, wo das enthaltene NO durch Reaktion mit NH_3 und in Gegenwart von O_2 zu ungiftigem N_2 reduziert wird. Anschließend wird das Gas durch einen Elektrofilter und eine Entschwefelungsanlage geleitet um Staub, Schwefeldioxid (SO_2) und Schwermetalle zu entfernen. Angesichts der großen Rauchgasmengen und des Vorhandenseins von Partikeln muss der Druckverlust im SCR-Reaktor gering gehalten werden. Die Verwendung von Parallelstromkatalysatoren (Waben- oder Plattenkatalysatoren) ist Granulat- oder Pelletkatalysatoren (Katalysatorschüttungen) vorzuziehen um Verblockungen zu reduzieren. Es sind auch staubarme Anlagenkonzepte möglich, bei denen sich der SCR-Reaktor nach der Entstaubung und Entschwefelung befindet. Nachteilig bei dieser Konfiguration ist die mit unter $120\text{ }^\circ\text{C}$ liegende Rauchgastemperatur nach der Rauchgaswäsche welche unter dem Betriebsbereich für die SCR-Reaktion liegt. Die erforderliche Wiederaufheizung der Gase benötigt zusätzliche Energie was die Betriebskosten erhöht (Nakajima, Hamada 1996; Sorrels u. a. 2019).

Die folgenden Reaktionen fassen die Umwandlungen innerhalb des NH_3 -SCR-Reaktors zusammen, wobei Reaktion (1) die Hauptreaktion ist, da das NO 90 – 95 % des gesamten NO_x im Rauchgas ausmacht (Sorrels u. a. 2019):



Ausgehend von der Stöchiometrie vorangegangener und Nebenreaktionen ist etwas mehr als ein Mol NH_3 erforderlich, um ein Mol NO_x zu entfernen. Der theoretische Wert liegt bei 1,05. Daraus ergibt sich der Faktor des stöchiometrischen Verhältnisses (α) als bedeutender Betriebsparameter für diese Technologie. Diese ist definiert als die zugegebene Stoffmenge des Reduktionsmittels NH_3 pro Mol NO_x , wie in der nachfolgenden Gleichung dargestellt:

$$\alpha = \frac{\text{NH}_{3,\text{in}}}{\text{NO}_{x,\text{in}}} \quad (3)$$

Um die Gesamteffizienz beim Einsatz der NH_3 -SCR-Technologie zu verbessern hat sich die gegenwärtige Forschung auf Katalysatoren, die bereits bei niedrigen Temperaturen eine hohe Umsatzrate erreichen können, konzentriert. Das Ziel ist das hohe und enge Temperaturfenster der typischen V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -Katalysatoren von 350 – 380 °C deutlich zu senken. Dies führt direkt zu einer Verringerung des Energiebedarfs für den NO_x -Entfernungsprozess und zu einer größeren Flexibilität bei der Implementierung dieser Technologie für weitere Prozesse wie beispielsweise Biomassefeuerungen, Zement- und Stahlwerke sowie Hochtemperaturprozesse wie der Glaserzeugung und der Betrieb von Sinteranlagen.

Übergangsmetalle sind aufgrund ihrer typischerweise hervorragenden Redox-Eigenschaften umfassend erforscht worden (Damma u. a. 2019). Katalysatoren auf Basis von Mangan sind sehr vielversprechend, jedoch ist die Beständigkeit gegenüber Katalysatorgiften nach wie vor ein Problem, was die Dotierung mit anderen Metalloxiden oder die Verwendung von binären oder ternären Metallsystemen erforderlich macht. Die Auswahl geeigneter Trägermaterialien war ebenfalls ein wichtiges Forschungsthema, wobei festgestellt wurde, dass der Säuregehalt der Trägermaterialien die katalytische Aktivität für die SCR-Reaktion deutlich erhöhen kann. Diese bieten gute Adsorptionsstellen für NH_3 , was ein wichtiger und kritischer Schritt im Reaktionsmechanismus darstellt. (Damma u. a. 2019; Fan u. a. 2020). Ein dritter Bereich bezieht sich auf die Präparationsmethode. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die gewählte Methode nicht nur die Dispersion, sondern auch die Schwefeltoleranz der Katalysatoren beeinflusst (Liu u. a. 2020). Typische innovative Fertigungsansätze beinhalten eine Oberflächenmodifikation von Trägern oder die Anwendung relativ komplexer Präparationsmethoden, wie die Sol-Gel-, Solvothermal- oder Co-Präzipitationstechnik (Damma u. a. 2019; Liu u. a. 2020).

Vor diesem Hintergrund wurde eine Forschungslücke identifiziert, die darin besteht, gute katalytische Systeme auf der Basis von Übergangsmetallen zu finden um kostengünstige und unkritische Materialien zu verwenden welche durch einfache und skalierbare Produktionsmethoden hergestellt werden können.

1.2 Ziele des Projekts

Dieses Projekt zielt darauf ab, den Ressourcenverbrauch bei der Herstellung von Katalysatoren sowohl in Bezug auf Material als auch auf Energie durch ein innovatives Verfahren zur Herstellung katalytisch aktiver Oberflächen mittels Mikrowellentechnologie zu reduzieren. Um die technische Machbarkeit der neuen Technologie zu testen, wird sich die Studie auf Katalysatoren für eine der wichtigsten großtechnischen katalytischen Anwendungen im Energiesektor konzentrieren: NH_3 -SCR zur Reduktion von NO_x -Emissionen.

Hierfür wird ein Mikrowellensystem mit einem rotierenden Beschichtungsreaktor entwickelt um die Imprägnierung poröser Materialien mit verschiedenen aktiven Komponenten durchzuführen. Durch den gleichmäßigen Energieeintrag direkt in das Innere des Materials soll die benötigte Energiemenge reduziert und homogene Oberflächen ohne Porositätsverluste erzeugt werden.

Im Rahmen des Projekts werden verschiedene katalytische Materialien hergestellt und unter Laborbedingungen getestet um die katalytische Aktivität zu bewerten. Zusätzlich wird ein Mikroskop-Kamerasystem eingesetzt um die aktiven Oberflächen visuell zu inspizieren und eine erste Bewertung der Beschichtungsqualität vorzunehmen.

Die spezifischen Ziele sind wie folgt zusammengefasst:

- Entwicklung eines Mikrowellensystems mit einer rotierenden Beschichtungsreaktor für die innovative Präparation von katalytischen Oberflächen mit reduziertem Energie- und Materialbedarf
- Herstellung von aktiven Oberflächen im Mikrowellensystem zur Durchführung der NH_3 -SCR-Reaktion und Bewertung der entsprechenden katalytischen Aktivität
- Bewertung der Stabilität der hergestellten Katalysatoren, einschließlich der Bewertung ihrer Deaktivierung unter Laborbedingungen und in Gegenwart typischer Katalysatorgifte, wie SO_2 und Wasserdampf
- Bestimmung der Regenerationsfähigkeit der katalytischen Oberflächen und der Recyclingmöglichkeiten der Materialien am Ende ihrer Lebensdauer
- Vorläufige Bewertung der mit der innovativen Technologie verbundenen Energieeinsparungen im Vergleich zu herkömmlichen Herstellungsmethoden

2 Methodologie

Es wurden Katalysatoren für die selektive Reduktion von NO_x mit Ammoniak ausgewählt, um ein innovatives Herstellungsverfahren für katalytische Materialien unter Verwendung eines Mikrowellensystems zu testen. Die Arbeiten wurden in mehrere Arbeitspakete (AP) unterteilt, die in den folgenden Unterabschnitten aufgelistet und erläutert werden.

2.1 AP1: Entwicklung eines Mikrowellenreaktors für die Beschichtung von katalytisch wirksamen Oberflächen

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner MLS GmbH wurde eine Mikrowellensystem entwickelt. Das System basiert auf dem ETHOS X®-Gerät der MLS GmbH für die Umweltanalytik, das typischerweise für die Analyse von Lösungsmittelextraktionen als effizientere Alternative zu Soxhlet-Methoden eingesetzt wird. Seine effizienten Fähigkeiten zur direkten Erhitzung von Lösungsmitteln mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung dienten als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Aufbaus, der eine energiesparende Katalysatorproduktion ermöglichen soll.

Das Gerät ist mit zwei industriellen Magnetrons ausgestattet, die eine Spannung von 4 kV zur Beschleunigung erzeugen können. Die Mikrowellenstrahlung kann in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Pulsmodus abgegeben werden. Die Mikrowellen werden in der Probenkammer durch einen rotierenden Feldverteiler diffus reflektiert um eine homogene Verteilung des Mikrowellenfeldes zu gewährleisten. Eine Reihe von Modifikationen an der Anlage wurde vorgenommen um eine rotierende, zylindrische Verdampfungskammer zur Durchführung der Imprägnierung mit einem maximalen Fassungsvermögen von 100 g einzubauen. Außerdem wurden Absaug-, Kondensations- und Vakuumsysteme ergänzt, um die Entfernung des Lösungsmittels während des Verdampfungsprozesses zu ermöglichen. In dieser Phase wurden verschiedene Temperaturprogramme getestet und angepasst, um die Verdampfung der Lösung und die Trocknung des Materials mit möglichst wenig Energie durchzuführen.

Die Katalysatorvorbereitung in der Anlage wurde mit einer Nassimprägnierungsmethode getestet, bei der Vanadium-Komponenten als Aktivmetallpräkursor verwendet wurden. Ein zusätzliches Modul für die Kalzinierung wurde in Verbindung mit dem Mikrowellensystem verwendet, um das Vanadium-Oxid nach dem Imprägnierungsprozess an der Oberfläche der Trägers zu verankern. Das Modul umfasst eine Kammer aus hitzebeständigem Material mit integriertem durch Mikrowelle aktiviertem Einsatz und ein Abluftgebläse mit Kühlung, um die während der Kalzinierung freigesetzten gasförmigen Komponenten in einen externen Abzug abzuführen.

2.2 AP2: Herstellung und Aktivierung von katalytisch wirksamen Oberflächen im Mikrowellenreaktor

Verschiedene Trägermaterialien wurden in dem Mikrowellensystem getestet um ihre Kompatibilität und Beständigkeit mit dieser Technologie zu bewerten. Es wurden kugelförmige, zylindrische und pulverförmige Materialien in den Beschichtungsreaktor gegeben um die optimale Geometrie für eine gute Durchmischung des Trägers und der Imprägnier-Lösung im rotierenden Reaktor zu finden. Als Träger wurden Titandioxid (TiO_2 , Alfa Aesar) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet. Für Al_2O_3 wurden verschiedene Materialien getestet die von unterschiedlichen Anbietern stammten und mit unterschiedlichen Produktionsmethoden hergestellt wurden (Nabaltec AG, Alfa Aesar).

Durch Auflösen von Vanadium-Verbindungen und Verdampfen des Lösungsmittels im Mikrowellensystem wurden katalytisch aktive Oberflächen mit Vanadiumpentoxid (V_2O_5) hergestellt, gefolgt von einem Kalzinierungsschritt mit der in Abbildung 1 dargestellten Temperaturrampe. Die Qualität der Imprägnierung wurde mit Hilfe eines hochauflösenden Kamerasystems mit einer einstellbaren Vergrößerungsleistung von 10- bis 40-facher Vergrößerung bewertet.

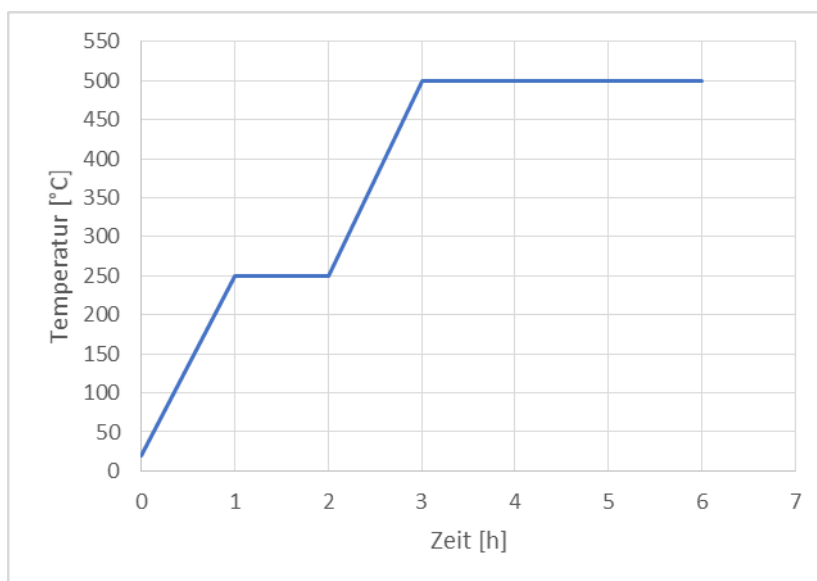


Abbildung 1 - Kalzinierungsrampe für die hergestellten Katalysatoren

2.3 AP3: Bestimmung der Katalysatoreffizienz im Mikroreaktor-System

Die Arbeiten wurden in zwei aufeinanderfolgenden Phasen durchgeführt. Zunächst wurden katalytische Systeme auf der Basis von Cu, Fe und Mn auf TiO_2 - und Al_2O_3 -Trägern hergestellt um festzustellen, welche Metall/Träger-Kombination die beste Aktivität für die NH_3 -SCR-Reaktion aufweist (Phase I). Als Referenz für die katalytische Aktivität wurde zusätzlich ein

Katalysator mit der Zusammensetzung eines kommerziellen Katalysators (V_2O_5/TiO_2) als Stand der Technik hergestellt.

Phase II umfasste die Herstellung des besten katalytischen Systems der ersten Phase unter Verwendung verschiedener Metallgehalte (5 und 15 Gew.-%) und unter Verwendung binärer Metalloxide um mögliche Synergien zwischen den Metallphasen zu untersuchen.

Tabelle 1 - NH_3 -SCR-Katalysatoren, hergestellt für die beiden Testphasen

Phase	Katalysator	Kurzbezeichnung	Metallgehalt [Gew.-%]	Lösungsmittel
I	V_2O_5/TiO_2 (Ref.)	V/ TiO_2	1,50	Oxalsäure (1 M)
	V_2O_5/Al_2O_3	V/ Al_2O_3	1,50	Oxalsäure (1 M)
	CuO/TiO_2	Cu/ TiO_2	10,0	destilliertes Wasser
	CuO/Al_2O_3	Cu/ Al_2O_3	10,0	destilliertes Wasser
	Fe_2O_3/TiO_2	Fe/ TiO_2	10,0	destilliertes Wasser
	Fe_2O_3/Al_2O_3	Fe/ Al_2O_3	10,0	destilliertes Wasser
	Mn_2O_3/TiO_2	Mn/ TiO_2	10,0	destilliertes Wasser
	Mn_2O_3/Al_2O_3	Mn/ Al_2O_3	10,0	destilliertes Wasser
II	Mn_2O_3/Al_2O_3	Mn(5)/ Al_2O_3	5,0	destilliertes Wasser
	Mn_2O_3/Al_2O_3	Mn(15)/ Al_2O_3	15,0	destilliertes Wasser
	$Mn_2O_3-Fe_2O_3(0,1)^1/Al_2O_3$	MnFe(1)/ Al_2O_3	10,0 ²	destilliertes Wasser
	$Mn_2O_3-Fe_2O_3(0,5)/Al_2O_3$	MnFe(5)/ Al_2O_3	10,0	destilliertes Wasser
	$Mn_2O_3-CuO(0,1)/Al_2O_3$	MnCu(1)/ Al_2O_3	10,0	destilliertes Wasser
	$Mn_2O_3-CuO(0,5)/Al_2O_3$	MnCu(5)/ Al_2O_3	10,0	destilliertes Wasser
	$Mn_2O_3-Fe_2O_3(0,1)-CuO(0,1)/Al_2O_3$	MnFeCu(1)/ Al_2O_3	10,0	destilliertes Wasser

Alle katalytischen Versuche wurden in einem Glasreaktor mit einem Innendurchmesser von 1,7 cm und Messöffnungen am Ein- und Auslass durchgeführt. Ein synthetisches Gasgemisch wurde mit Hilfe von Massenflussreglern (MFC) für die einzelnen Gase (Druckluft, NO, NH_3) und Temperier- und Konditionierstrecke mit turbulenzfördernden Einbauten zur besseren Vermischung vor dem Reaktor hergestellt. Die Versuchsanlage wird durch einzelne Heizelemente beheizt, um eine Regelung der Temperaturen in den Zufuhr-, Misch- und Reaktionszonen ermöglichen.

¹ (X) gibt das molare Verhältnis zwischen der sekundären und der primären Metallphase an, z.B. Mn-Fe(0,1) hat 10 Mol Mn pro Mol Fe.

² Die Metallkonzentration bezieht sich auf das primäre Metall des binären Systems, d. h. auf Mangan.

Für alle Versuche wurde eine stündliche Gas-Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 10000 h^{-1} verwendet, mit einer NO-Konzentration am Einlass von 400 ppm und einem Alpha-Wert (α) von 1,2 für das zugeführte NH_3 . Der Druck im System wurde mit Hilfe eines einstellbaren Gebläses hinter dem Reaktor leicht unter dem Atmosphärendruck gehalten um eine ungewollte Freisetzung von NO in die Laborräume zu verhindern.

Die katalytische Aktivität wurde bei fünf verschiedenen Temperaturen für jeden Katalysator getestet (von 150 bis 350 °C in 50 °C-Schritten). An den Ein- und Auslassöffnungen wurden kontinuierlich Messungen mit einem BINOS® 1000 und einem ABB® EL3020 Gasanalysator für NO bzw. $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ durchgeführt. Ein externer Kondensator wurde zwischen den Messöffnungen und den Analysatoren verwendet um im Probengas vorhandenen Wasserdampf zu entfernen.

2.4 AP4: Stabilität, Deaktivierung, Regeneration und Recycling der Katalysatoren

Mit dem in der vorangegangenen Phase ermittelten besten Katalysatorsystem wurde ein Stabilitätstest über 120 Stunden durchgeführt. Unmittelbar danach wurde die Deaktivierungsanfälligkeit dieses Katalysators in Gegenwart von Wasserdampf und SO_2 getestet um die Beständigkeit gegenüber Katalysatorgiften und die Regenerationsfähigkeit zu ermitteln, nachdem die deaktivierenden Komponenten aus der Gaszufuhr entfernt worden waren.

SO_2 wurde zusammen mit den übrigen Gasen für die Mischung des synthetischen Rauchgases über einen weiteren MFC zugeführt. Um einen definierten Wasserdampfgehalt im Prüfgas zu erzeugen wurde Wasser mit einer Peristaltikpumpe in den beheizten Abschnitt der Gaskonditionierstrecke aufgegeben, verdampft und mit den übrigen Gaskomponenten gemischt.

Die Deaktivierungskomponenten (SO_2 , Wasserdampf) wurden schrittweise zugeführt um die individuellen Auswirkungen jeder Komponente zu beobachten. Begonnen wurde mit 6 Vol.-% Wasser für 3 Stunden. Anschließend wurde die Wasserzufuhr für 2 Stunden unterbrochen und die Zugabe für weitere 3 Stunden wieder aufgenommen. Das Gleiche wurde abschließend für SO_2 mit einer Konzentration von 100 ppm in der Gaszufuhr wiederholt.

2.5 AP5: Energetische Bewertung des Herstellungsprozesses und Übertragbarkeit für weitere funktionale Oberflächen

Die energetische Effizienz des Mikrowellensystems für den Imprägnierungs- und Kalzinierungsprozess wurde mit den typischen Techniken zur Herstellung von festen Katalysatoren

über porösen Materialien verglichen. Es wurde eine Vergleichsmethode vorgeschlagen, um das innovative Herstellungsverfahren ganzheitlich zu bewerten.

3 Ergebnisse

3.1 AP1: Entwicklung eines Mikrowellenreaktors für die Beschichtung von katalytisch wirksamen Oberflächen

Wie im Abschnitt 2.1 Methodik angegeben, basierte das Mikrowellensystem auf dem ETHOS X® der MLS GmbH. In der Probenkammer wurde eine Teflon-Achse installiert, die mit einem Motor verbunden ist. Dadurch kann sich die Apparatur mit variabel einstellbarer Drehgeschwindigkeiten um ihre Achse drehen. Im Inneren der Welle befindet sich ein Abluftrohr, welches mit einer Kondensatfalle und einer Vakuumpumpe verbunden ist, so dass das Lösungsmittel schnell verdampft und entfernt werden kann (siehe Abbildung 2).

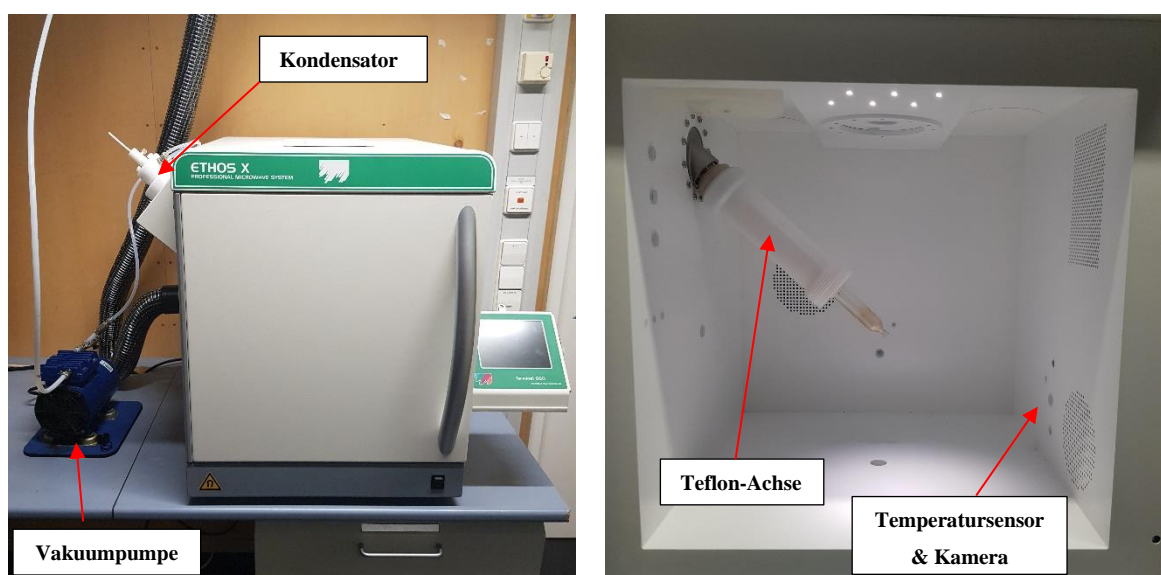


Abbildung 2 - Mikrowellenanlage für die Herstellung von Katalysatoren. Linke Seite: Gesamtapparat mit Bedienfeld, Vakuumpumpe und Kondensatabscheider; rechts: Innenraum mit rotierender Teflon-Achse

Am unteren Ende der Welle kann ein 5 cm langer Glaszylinder mit einer Schraubkappe befestigt werden um das System dicht zu halten. Dieser Zylinder ist an einer Seite mit einer länglichen Einkerbung versehen, um die Bewegung der Partikel und die Durchmischung während der Drehung zu verbessern. Über einen Adapter kann ebenfalls ein kleinerer Zylinder ohne Einkerbung mit 2,93 cm Durchmesser befestigt werden (siehe Abbildung 3). Die Temperatur des Materials im Inneren des Zylinders wird kontinuierlich von einem berührungslos arbeitenden Infrarotsensor gemessen. Über die Prozesssteuerung können Methoden und Temperaturkurven programmiert sowie die maximale Mikrowellenleistung vorgegeben werden. Die Regelung übernimmt dann eigenständig die Leistungsanpassung entsprechend der tatsächlich gemessenen Temperatur. Zur Überwachung des Prozesses während des Reaktorbetriebs ist ein Kamerasystem eingebaut.

Tabelle 2 - Kenndaten der Glasbehälter für die Katalysatorherstellung

Parameter	Einheit	Wert
Werkstoff	-	Quarzglas
Großer Zylinder		
Innendurchmesser	cm	4,2
Außendurchmesser	cm	5,0
Länge	cm	25
Kleiner Zylinder		
Innendurchmesser	cm	2,71
Außendurchmesser	cm	2,93
Länge	cm	20

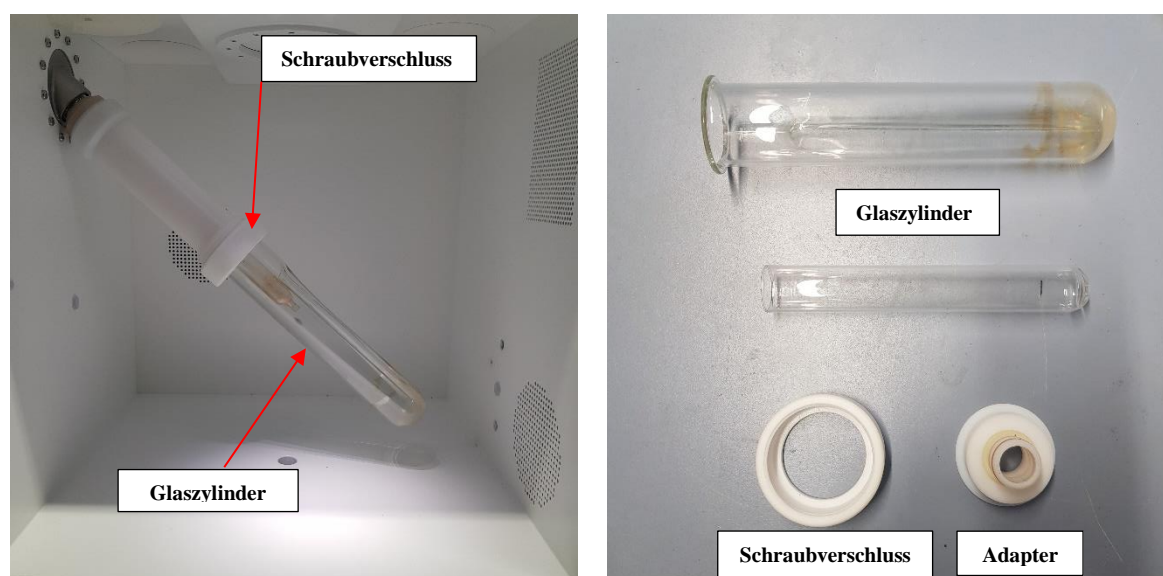


Abbildung 3 - Mikrowellensystem für die Beschichtung von Katalysatoren. Linke Seite: Ansicht des installierten Glaszylinders mit Schraubverschluss; Rechts: Glaszylinder, Schraubverschluss und Adapter für den kleineren Zylinder

Die Vorteile des Mikrowellensystems liegen in dem homogenen Energieeintrag während des Erwärmungs- und Verdampfungsprozesses. Bei einem herkömmlichen Imprägnier-Verfahren wird die Lösung, die die Metallkomponente enthält, im Überschuss auf den Träger gegeben und dann verdampft. Dies erfolgt im Labormaßstab üblicherweise über eine Laborheizplatte oder einen Rotationsverdampfer, im industriellen Maßstab in Trocknungs- oder Ofenanlagen. Die Erhitzung der Mischung erfolgt dann durch Wärmestrahlung von außen auf das Material. Beim Mikrowellensystem wird der feste Träger direkt und gleichmäßig durch elektromagnetische Wellen erhitzt, ohne einen vorangegangenen Wärmetransport von außen.

Für die Kalzinierung der Katalysatoren wurde ein zusätzliches Modul zusammen mit dem Mikrowellensystem verwendet. Das Modul besteht aus einer 1,5 l fassenden, zylindrischen Einsatz aus hitzebeständigem Material, der mit einem ringförmigen Element aus Siliziumkarbid ausgestattet ist. Das Siliziumkarbid besitzt eine hohe Dielektrizitätskonstante und wird durch die Mikrowellenstrahlung gleichmäßig erwärmt. Die Form gewährleistet eine gute Temperaturverteilung innerhalb des Einsatzes. Bis zu 5 40-ml-Tiegel aus Quarzfaser können gleichzeitig zum Kalzinieren der imprägnierten Träger eingesetzt werden. Die während der Kalzinierung freigesetzten gasförmigen Komponenten werden mit einem Abluftgebläse mit Kühlung in einen externen Abzug abgeleitet. Der Kalzinierungsaufbau ist in Abbildung 4 zu sehen.

Wie bei der mikrowellenunterstützten Imprägnierungsmethode ergeben sich auch bei der Kalzinierung mit Mikrowellen ähnliche energetische Vorteile. Da die Mikrowellen die Feststoffe direkt erwärmen, findet eine effizientere Energieübertragung vom Gerät auf die Proben mit geringeren Verlusten an die Umgebung. Außerdem lassen sich durch den Einsatz von Mikrowellen im Vergleich zu herkömmlichen Muffelöfen sehr schnell hohe Temperaturen erreichen. Ein weiterer Vorteil ist die homogenere Temperaturverteilung sowie die exakte Temperaturmessung durch berührungsfreie Infrarotabtastung im Probebehälter selbst.

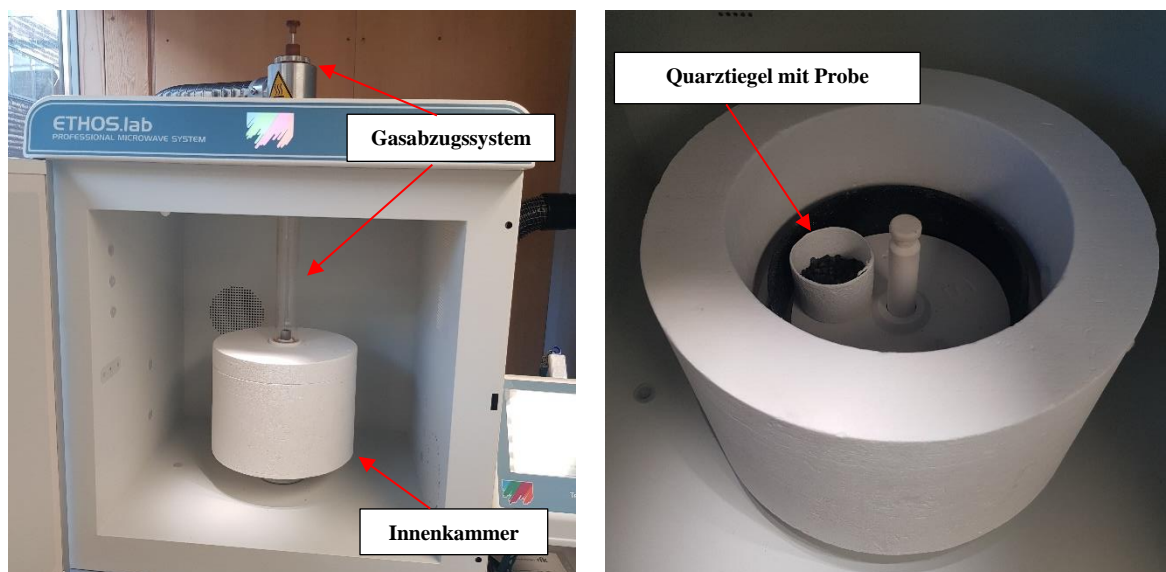


Abbildung 4 - Mikrowellensystem für die Kalzinierung von Katalysatoren. Linke Seite: Gesamtapparat einschließlich Gasabzugssystem; rechts: Einsatz für Hochtemperaturbetrieb

3.2 AP2: Herstellung und Aktivierung von katalytisch wirksamen Oberflächen im Mikrowellenreaktor

Das Mikrowellensystem wurde zunächst durch Imprägnieren von V_2O_5 auf Al_2O_3 -Partikeln mit einem Durchmesser von 0,3 bis 0,4 mm getestet (Nabaltec AG). Es wurde eine 5 mM Lösung

von V_2O_5 in Ethanol hergestellt, die jedoch wegen der geringen Löslichkeit des Pentoxids vor der Verwendung filtriert werden musste. Dadurch ergab sich eine viel geringeren Molarität von 0,01 mM. In dem kleineren Glaszylinder wurden drei Versuche mit unterschiedlichen Mengen der V_2O_5 -Ethanol-Lösung durchgeführt, die in Tabelle 3 zusammengefasst sind. Dabei wurde das in Abbildung 5 dargestellte Temperaturprogramm verwendet.

Aufgrund der Geometrie des Zylinders und der verwendeten Mengen an Träger und Lösung waren die resultierenden Materialien nicht homogen und wiesen Anzeichen für eine starke Kristallisation zwischen den Partikeln auf. Dies führte dazu, dass diese aneinander und an der Glaswand, insbesondere am Boden des Behälters, klebten.

Das größte Problem war jedoch der geringe Gehalt an Vanadium, der auf der Oberfläche des Trägers aufgebracht werden konnte, so dass am Ende der Imprägnierung nur sehr wenig V_2O_5 vorhanden war.

Tabelle 3 - Vanadiumpentoxid-Ethanol-Imprägnierungsversuche

Test-Nr.	Masse des Trägermaterials [g]	Volumen der Imprägnierlösung [ml]	V_2O_5 -Gehalt [Gew.-%]	Bemerkungen
1	10,01	10,0	-	Nicht homogen, Farbwechsel nur auf der Hälfte der Oberfläche
2	10,01	20,0	-	Nicht homogen, Anhaftung der Partikel an sich selbst und an der Glaswand aufgrund von Kristallisation
3	5,01	10,0	0,004	Homogeneres Erscheinungsbild, aber immer noch Farbunterschiede vorhanden.

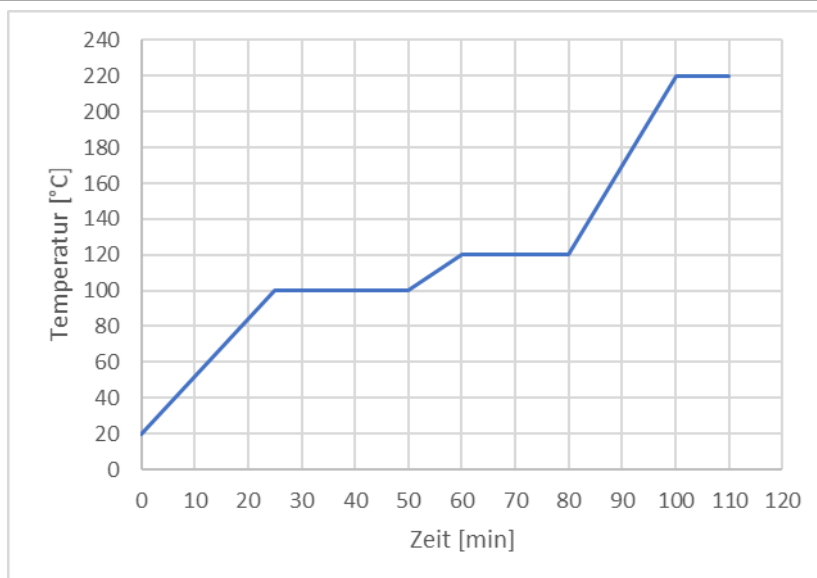


Abbildung 5 - Temperaturprogramm für die Nassimprägnierung im Mikrowellensystem

Der nächste Versuch bestand in der Verwendung von destilliertem Wasser zur Herstellung von V_2O_5 -Lösungen. Es wurde eine Lösung von 2,8 mM V_2O_5 im Wasser hergestellt und 2 Tage lang ruhen gelassen bevor die Sedimente dekantiert wurden. Nach Abtrennung der Feststoffe wies die resultierende Lösung eine V_2O_5 -Konzentration von 0,5 mM auf. In Anbetracht der niedrigeren Konzentration wurden vier aufeinanderfolgende Imprägnierungen durchgeführt und der beladene Träger wurde bei jedem Schritt analysiert. Der kleinere Zylinder wurde durch den großen Zylinder ersetzt um eine bessere Bewegung der Partikel während der Imprägnierung zu ermöglichen und eine bessere Verteilung der Metallkomponente auf der Oberfläche des Trägers zu erreichen. Es wurde dieselbe Temperaturrampe wie in Abbildung 5 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zu sehen.

Tabelle 4 - Sukzessive Imprägnierungstests mit Vanadiumpentoxid-Wasser Lösungen

Test-Nr.	Masse des Trägermaterials [g]	Volumen der Imprägnierlösung [ml]	V_2O_5 -Gehalt [Gew.-%]	Bemerkungen
1	10,02	20,0	0,02	1,57 g Probe für die ICP-Analyse
2	9,00	20,0	0,05	1,30 g Probe für die ICP-Analyse
3	7,70	20,0	0,07	1,55 g Probe für die ICP-Analyse
4	6,15	20,0	0,12	

Mit dem Kamerasystem wurden Bilder von der Oberfläche des Trägers aufgenommen. Diese lassen jedoch aufgrund der geringen Menge an V_2O_5 auf keine eindeutige Bewertung der Metallverteilung auf der Oberfläche schließen. Wie in Abbildung 6 zu sehen ist, wurden bei jedem

Durchgang nur geringfügige Veränderungen in der Färbung der Aluminiumoxidteilchen beobachtet. Die bräunlichen Verfärbungen lassen auf punktuelle Anlagerungen von V_2O_5 schließen.

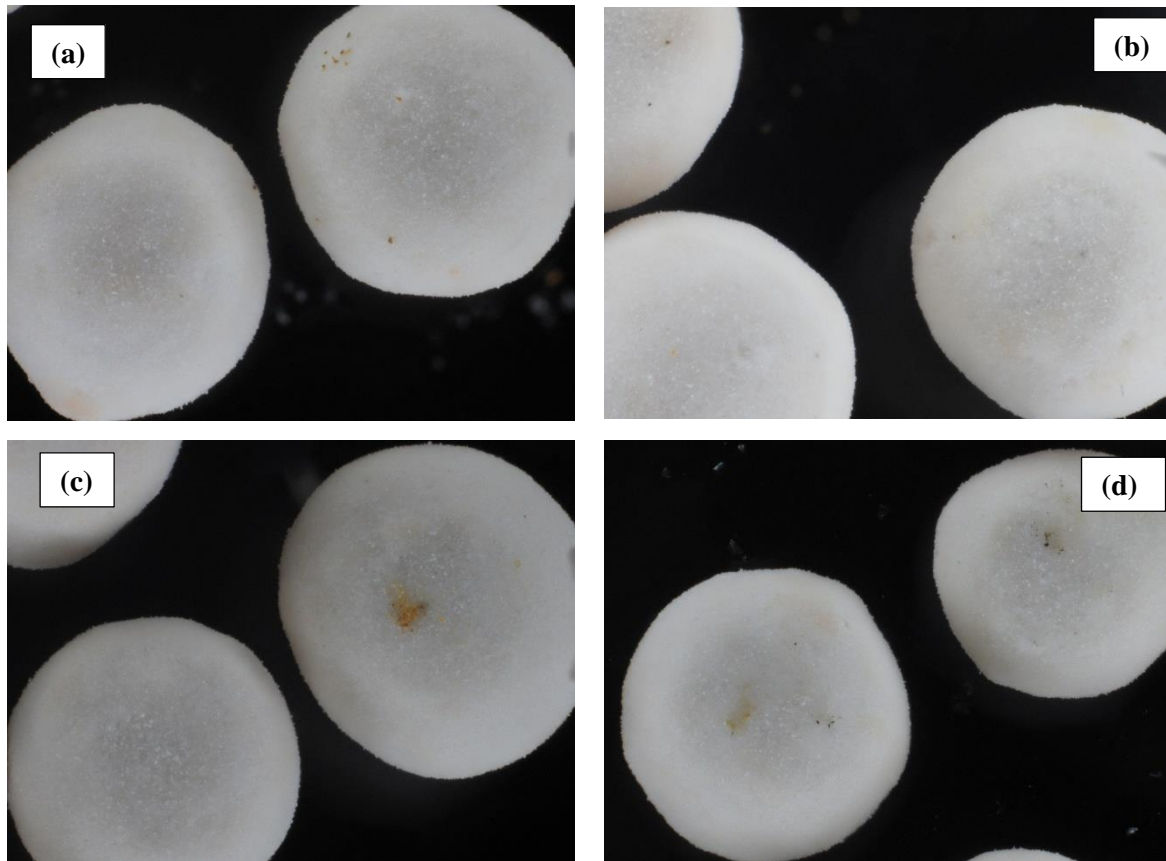


Abbildung 6 - Fotos von Aluminiumoxidkugeln, die mit einer Lösung von Vanadumpentoxid (0,5 mM) in Wasser imprägniert sind. Oberfläche nach: (a) einem; (b) zwei; (c) drei; und (d) vier aufeinanderfolgenden Imprägnierungsschritten

Um die Menge des bei jedem Durchgang imprägnierten V_2O_5 zu erhöhen, wurden Essigsäure ($C_2H_4O_2$, 5 mM) und Salpetersäure (HNO_3 , 4,64 mM) für die Herstellung der Imprägnierlösungen getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Aus diesen geht hervor, dass nur HNO_3 in der Lage ist V_2O_5 ohne Ablagerungen aufzulösen. Zu ergänzen ist, dass für die Herstellung der Lösung mehrere Stunden Zeit benötigt wird bis alles aufgelöst ist und für die Imprägnierung verwendet werden kann.

Tabelle 5 - Löslichkeitstests für Vanadiumpentoxid

Säure	V ₂ O ₅ -Masse [g]	Volumen der Säure [ml]	Bemerkungen
HNO ₃ (4,6 mM)	0,06	100	Erwärmt sich beim Mischen, löst sich zunächst unvollständig auf. Nach 14 Stunden gibt es fast keine Feststoffe mehr.
HNO ₃ (4,6 mM)	0,03	100	Erwärmt sich beim Mischen, löst sich zunächst unvollständig auf. Nach 14 Stunden gibt es fast keine Feststoffe mehr.
C ₂ H ₄ O ₂ (5 mM)	0,03	100	Erwärmt sich beim Mischen nicht, unvollständige Auflösung auch nach 14 Stunden. 23 % der anfänglichen V ₂ O ₅ -Masse sind aufgelöst.
C ₂ H ₄ O ₂ (5 mM)	0,01	100	Erwärmt sich beim Mischen nicht, unvollständige Auflösung auch nach 14 Stunden. 31 % der anfänglichen V ₂ O ₅ -Masse sind aufgelöst.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde mit HNO₃ (4,64 mM) eine Imprägnierlösung aus 1,65 mM V₂O₅ hergestellt. Als diese Lösung jedoch zu den Al₂O₃-Kugeln im Glaszylinder gegeben wurde, bildeten sich sofort Klumpen, die mit einem Spatel aufgebrochen werden mussten. Die Temperaturrampe blieb dieselbe wie bei den vorherigen Versuchen (Abbildung 5).

Nach Beendigung des Programms war die gesamte Probe vollständig verklumpt, wie in Abbildung 7 dargestellt. Abbildung 7(b) zeigt insbesondere die mit dem Kamerasystem aufgenommene Oberfläche der Partikel. Es ist zu erkennen, dass die Säure die Struktur der Partikel zerstört und die Al₂O₃-Kugeln zusammengeschmolzen hat. Dies bedeutet, dass die Säure weiter verdünnt werden muss um sie während des Imprägnierungsprozesses zu verwenden ohne den Träger zu beschädigen. Dadurch sinkt die maximal mögliche Konzentration von V₂O₅ in der Lösung.



Abbildung 7 - Mikroskopaufnahme der Aluminiumoxidkugeln, die mit Vanadiumpentoxid (1,65 mM) in Salpetersäurelösung imprägniert wurden : (a) zusammengeklebte Partikel nach Beendigung der Imprägnierung im Mikrowellensystem; (b) durch Salpetersäure zerstörte Oberfläche der Aluminiumoxidkugeln

Anschließend wurde die Säurebeständigkeit des Aluminiumoxidmaterials unter Verwendung von HNO_3 in verschiedenen Konzentrationen geprüft und die Oberflächenstruktur der Al_2O_3 -Kugeln nach der Einwirkung der Säurelösungen bewertet. Zunächst wurde die Exposition ohne Verwendung des Mikrowellensystems bei vier Salpetersäurekonzentrationen durchgeführt: 1,55 mM, 3,10 mM, 4,64 mM und 15,5 mM. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen gibt es keine erkennbaren Schäden an der Oberfläche der Kugeln. Ab einer Konzentration von 4,64 mM HNO_3 kann ein gewisser Grad an Verklumpungen auftreten. Nur bei der höchsten Konzentration (Abbildung 8(d)), die einer unverdünnten HNO_3 mit 65 Gew.-% entspricht, weisen die Kugeln eine deutliche Beschädigung auf wie die Ergebnisse des vorangegangenen Tests.

Das interessante Ergebnis der Säurebeständigkeitstests ist, dass die Säure allein ohne Wärmeeintrag die Aluminiumoxidkugeln nicht beschädigt solange die Konzentration nicht zu hoch

ist. Wie in Abbildung 8(c) zu sehen ist, hat eine Säurekonzentration von 4,64 mM keinen großen Einfluss auf die Integrität des Trägermaterials, während die gleiche Säurekonzentration und unter Mikrowellenstrahlung und Wärme, zu einer schweren Schädigung des Trägers führt (siehe Abbildung 7(b)).

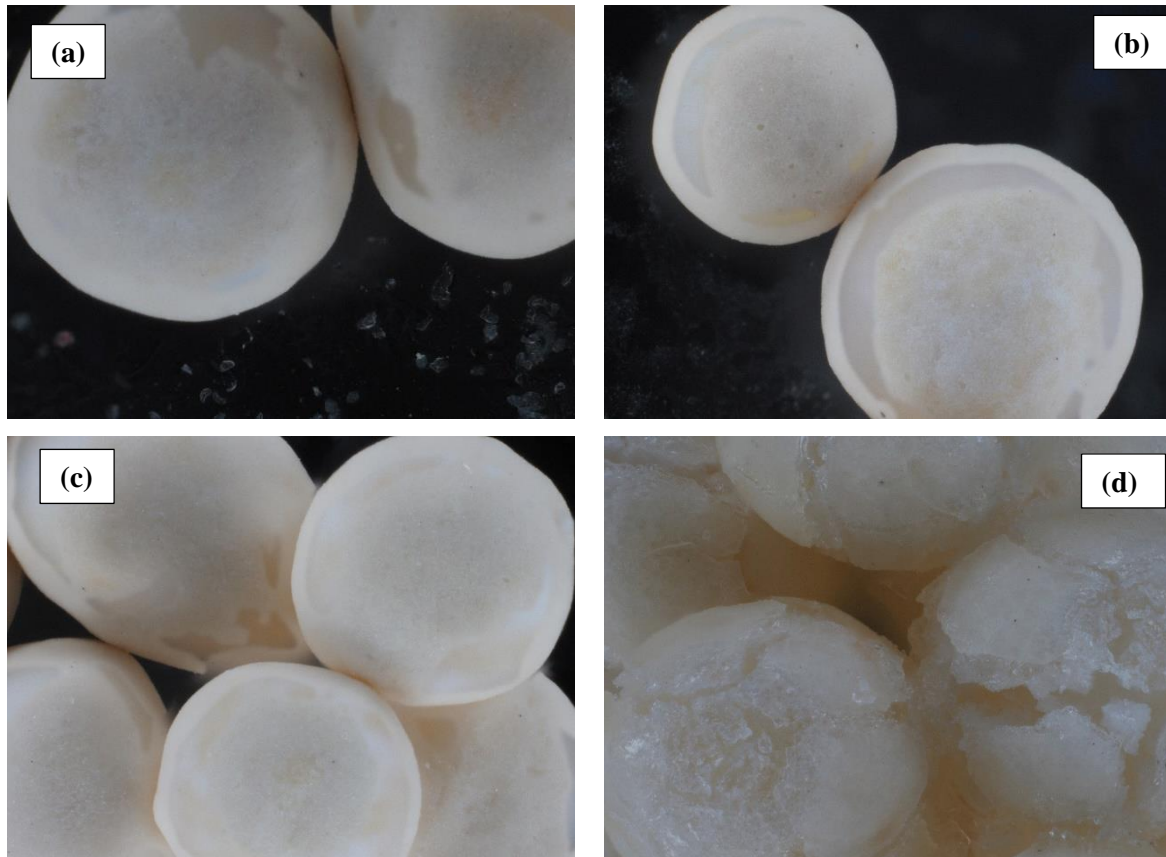


Abbildung 8 - Mikroskopaufnahme von Aluminiumoxidkugeln, die Salpetersäurelösungen in verschiedenen Konzentrationen ausgesetzt waren : (a) 1,55 mM; (b) 3,10 mM; (c) 4,64 mM; und (d) 15,5 mM

Um die kombinierte Wirkung von Säure und Wärmeeintrag zu bewerten, wurde ein weiterer Test im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das Temperaturprogramm war hierbei identisch mit den vorangegangenen Tests. Der große Glaszylinder wurde mit 5 g Al_2O_3 und 10 ml der Lösung mit der niedrigsten Konzentration an HNO_3 (1,55 mM) gefüllt. Wie in Abbildung 9 dargestellt, führt selbst die Verwendung der am stärksten verdünnten Säurelösung unter dem Einfluss der Mikrowellenerwärmung zur Verklumpung und Beschädigung des Materials.



Abbildung 9 - Aluminiumoxidkugeln, die mit Salpetersäure 1,55 mM und Mikrowellenerwärmung ausgesetzt wurden

Die HNO_3 -Lösung wurde dann auf 0,15 mM verdünnt und der Test wurde mit der gleichen Menge an Trägermaterial und Lösung wiederholt. Das Trägermaterial sah nach der Mikrowellenbehandlung wie in Abbildung 10 dargestellt aus. Bei dieser verdünnten Lösung behalten die Kugeln nach der Behandlung ihre Struktur bei und verklumpen kaum bis gar nicht im Glaszylinder.



Abbildung 10 - Aluminiumoxidkugeln, die mit Salpetersäure 0,15 mM und Mikrowellenenergie ausgesetzt wurden

Auf der Grundlage der Ergebnisse der vorangegangenen Versuche und einer weiteren Literaturrecherche wurde das Problem der Löslichkeit von V_2O_5 in sauren Lösungen durch die Verwendung von Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) als Aktivmetallpräkursor behoben. Dieses lösliche Salz wird im nachgeschalteten Kalzinierungsschritt zu V_2O_5 oxidiert. NH_4VO_3 hat den Vorteil, dass es in Lösungen von Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), einer schwachen organischen Säure,

gut löslich ist und somit eine höhere Vanadiumbelastung während der Imprägnierung ermöglicht. Nach dem Kalzinieren wird der Präkursor vollständig oxidiert und bleibt als V_2O_5 auf dem Träger verankert.

In einem ersten Versuch wurde eine wässrige Lösung von 0,1 M NH_4VO_3 mit 1 M $C_2H_2O_4$ als Lösungsmittel hergestellt. Das Vanadiumsalz löste sich bei Raumtemperatur leicht auf und hinterließ auch nach drei Tagen keine Spuren von Ablagerungen oder Sedimentation von Schwebstoffen. Mit dieser Lösung wurden dann 3 g Al_2O_3 mit einem herkömmlichen Nassimprägnierungsverfahren imprägniert und eine Probe ohne Kalzinierung zur Analyse gegeben um den Vanadiumgehalt zu bestimmen. Es wurde eine Beschichtung mit einem Vanadium-Massengehalt von 1,2 Gew.-% erhalten, was einem V_2O_5 -Gehalt von 2,1 Gew.-% entspricht. Dies bestätigte die Vermutung, dass NH_4VO_3 und $C_2H_2O_4$ gute Reagenzien für die Herstellung von Vanadium-Katalysatoren nach dem Nassimprägnierungsverfahren sind.

Unter Verwendung von Kupfer-, Eisen- und Mangannitraten mit guter Wasserlöslichkeit wurden Katalysatoren mit einem Metallgehalt von 3 Gew.-% an Al_2O_3 hergestellt, wobei die Imprägnierungs- und Kalzinierungsschritte in der Mikrowellenanlage durchgeführt wurden. In ähnlicher Weise wurde ein V_2O_5 -Katalysator mit 1,5 Gew.-% auf Al_2O_3 unter Verwendung von NH_4VO_3 und $C_2H_2O_4$ hergestellt.

Anschließend wurde TiO_2 (Alfa Aesar) in Form von 1/8"-Pellets zur Herstellung eines 1,5 Gew.-% V_2O_5 -Katalysators unter Verwendung von NH_4VO_3 und $C_2H_2O_4$ zur Herstellung der Imprägnierlösung verwendet. Die Pelletform des Trägers ermöglichte eine bessere Bewegung der Partikel im Glaszylinder im Vergleich zu den 0,3-0,4 mm Al_2O_3 -Kugeln und begünstigte dadurch einen guten und homogenen Kontakt zwischen der Lösung und den Trägerkörpern. Aus diesem Grund wurde dieser Träger zusätzlich auch für V_2O_5 -Katalysatoren verwendet.

Vergleicht man das Verhalten der 0,3 bis 0,4 mm Al_2O_3 -Kugeln mit dem der 1/8"- Al_2O_3 -Pellets während der Imprägnierung im Glaszylinder, so zeigen sich deutliche Unterschiede aufgrund der Geometrie der einzelnen Materialien. Die Kugelschüttung verdichtet sich leichter als die zylindrischen Pellets, was zu einer kompakteren Anordnung führt, die es den Partikeln erschwert, sich trotz der Drehung des Glasbehälters und der gerillten Wand im Inneren des Zylinders zu bewegen. Bei den Pellets ist das Material lockerer gepackt, die einzelnen Fragmente kleben nicht so stark aneinander, so dass bei der Drehung des Zylinders eine bessere Durchmischung erreicht wird.

Am Ende dieses Arbeitspakets wurde eine erste Testphase durchgeführt um zu bewerten, ob die vorbereiteten Katalysatoren nach der Imprägnierung und Kalzinierung im Mikrowellensystem katalytisch aktiv waren. Der NO-Umsatz bei 350 °C für den V₂O₅-Katalysator (1,5 Gew.-%) auf 0,3-0,4 mm Al₂O₃-Kugeln wurde mit dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Aufbau bestimmt. Aufgrund der geringen Größe der Partikel war der Druckverlust über dem Katalysatorbett groß und es musste ein höherer Volumenstrom verwendet werden, was einem GHSV von 30000 h⁻¹ entspricht.

Dieser Katalysator wies eine NO-Reduktion von 10 % auf, was angesichts seiner ähnlichen Zusammensetzung wie bei den typischen industriellen NH₃-SCR-Katalysatoren viel niedriger ist als erwartet. Der große Druckabfall aufgrund der geringen Partikelgröße führte zu ständigen Druckschwankungen im Reaktor und in der Gaskonditionierstrecke, was die Gasmessung beeinträchtigte. Außerdem trägt die geringe Verweilzeit bei hoher GHSV einem niedrigen Umsatz am Katalysator bei. Bei der Beladung des Glasreaktors mit pelletförmigen Katalysatoren wurde der Druckverlust deutlich verringert, was einen weiteren Vorteil der Pellets gegenüber den 0,3 – 0,4 mm Kugeln ist.

Während die Kugeln aus fluiddynamischer Sicht besser als Pellets sein sollten, wiesen nur die kleineren Aluminiumoxidkugeln eine ausreichende Porosität und Oberfläche auf um die aktive Metallphase zu verteilen. Daher war es nicht möglich, mit den 0,3 - 0,4-Kugeln aktive katalytische Oberflächen herzustellen um einen besseren Vergleich zwischen Kugeln und Pellets durch zu führen. In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner werden weitere Materialien untersucht um Aluminiumoxidkugeln mit besseren Oberflächeneigenschaften zu finden. Diese sollen sowohl eine gute Dispersions- und Metall-Träger-Wechselwirkung als auch eine angemessene Größe für den Betrieb ohne großen Druckabfall ermöglichen.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Mikrowellensystem für die Herstellung von Katalysatoren durch Nassimprägnierung geeignet ist und einen effizienten Verdampfungs- und Kalzinierungsschritt ermöglicht. Allerdings spielt die Geometrie des Feststoffs, der als Träger für den festen Katalysator gewählt wird, eine entscheidende Rolle da eine gute Durchmischung zwischen dem festen Träger und der Lösung wichtig ist. Pellets bieten in dieser Hinsicht eine günstigere Geometrie als Kugeln und sollten im weiteren Verlauf des Projekts die bevorzugte Form sein.

3.3 AP3: Bestimmung der Katalysatoreffizienz im Mikroreaktor-System

3.3.1 Phase I

Die NO-Umwandlung der hergestellten Katalysatoren wurde in einem geeigneten Versuchsaufbau bewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Diese erste Charge wurde unter Verwendung von TiO_2 und Al_2O_3 als Träger hergestellt, wobei vier Metalloxide getestet wurden: Vanadium-, Mangan-, Eisen- und Kupferoxide. Alle Katalysatoren wurden mit einer Konzentration von 10 Gew.-% des entsprechenden Metalls hergestellt. Eine Ausnahme bildet der Vanadium-Katalysator mit einem Anteil von 1,5 Gew.-% um der typischen Zusammensetzungen von Industriekatalysatoren zu entsprechen.

Auf der linken Seite ist die katalytische Aktivität der Katalysatoren mit einem TiO_2 -Träger für die vier ausgewählten Metalloxide dargestellt. Wie in der Methodik beschrieben, wurden V_2O_5 -Katalysatoren als Referenzbasis gewählt, da die typischen Industriekatalysatoren in ihrer Zusammensetzung ähnlich sind (Damma u. a. 2019; Kröcher 2018; Sorrels u. a. 2019).

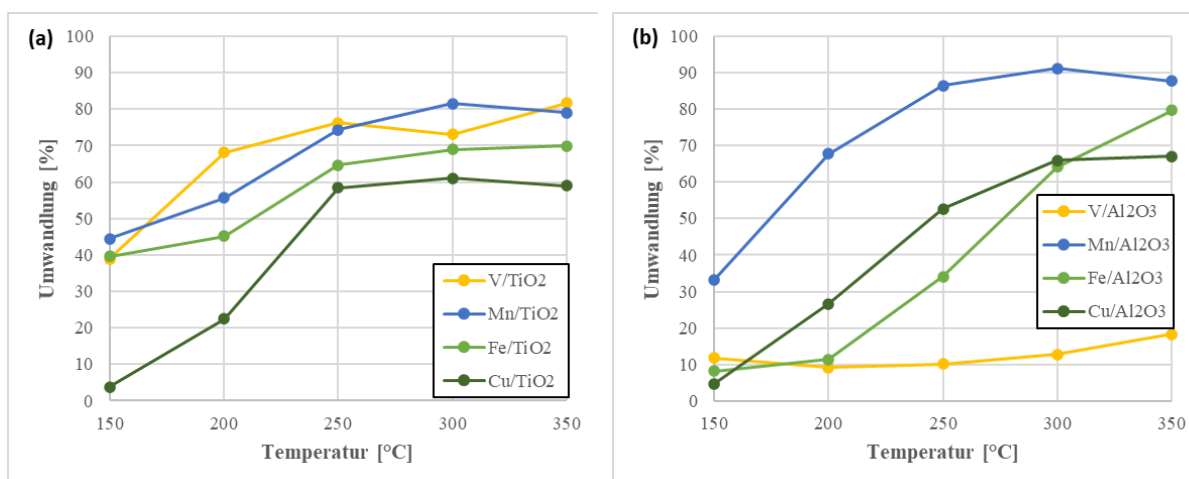


Abbildung 11 - Katalytische NO-Umwandlung der hergestellten NH_3 -SCR-Katalysatoren : (a) Katalysatoren auf TiO_2 -Träger; (b) Katalysatoren auf Al_2O_3 -Träger. GHSV = 10000 h^{-1} , 400 ppm NO, $\alpha=1,2$, Luft als Traggas

Der V/ TiO_2 -Katalysator wies im untersuchten Temperaturbereich den besten NO-Umsatz auf, mit Ausnahme eines einzigen Punktes, an dem bei 300 °C ein plötzlicher Aktivitätsabfall zu beobachten ist, der bei 350 °C wieder ansteigt, und zwar auf einem noch höheren Niveau als vor dem Umsatzabfall. Dieser lässt sich durch kleine Probleme mit dem MFC erklären, das zur NO-Zufuhr in den Reaktor verwendet wird. Bei 300 °C wurde ein Absinken der NO-Konzentration festgestellt, was eine Anpassung der MFC-Sollwerte (NO und NH_3) erforderlich machte.

Die Aktivität der übrigen Katalysatoren mit TiO_2 -Träger lag in der Reihenfolge $\text{V} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu}$, wobei die höchste Umwandlung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurde. Wie aus Abbildung 11(a) hervorgeht, hat im unteren Temperaturbereich ($T \leq 250\text{ }^\circ\text{C}$) nur der Umsatz von V/TiO_2 eine konkave Form, d. h. die Aktivität nimmt mit der Temperatur schneller zu als bei den anderen Katalysatoren. Nach $250\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt jedoch bei allen Katalysatoren ein Plateau und sogar ein leichter Rückgang der Aktivität (Cu , Mn). Dies lässt darauf schließen, dass die Aktivität dieser Katalysatoren nicht durch eine weitere Erhöhung der Temperatur gesteigert werden kann.

Abbildung 11(b) zeigt die NO -Umwandlung der Katalysatoren mit Al_2O_3 als Trägermaterial bei verschiedenen Temperaturen, wobei die Aktivitätsreihenfolge hier $\text{Mn} > \text{Cu} \approx \text{Fe} \gg \text{V}$ lautet. Die Verwendung von Al_2O_3 verbesserte die Leistung des Mangankatalysators erheblich, erhöhte seine Aktivität im gesamten Temperaturbereich und übertraf die Leistung der V_2O_5 -Katalysatoren, wie in Abbildung 11(b) gezeigt, mit einem maximalen Umsatz von 91% bei $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den Eisen- und Kupferkatalysatoren sind die Ergebnisse hinsichtlich der Veränderung des Trägers uneinheitlich (siehe Abbildung 11(b)). Im Falle von CuO verbessert die Verwendung von Al_2O_3 die katalytische Aktivität bei Temperaturen über $300\text{ }^\circ\text{C}$ geringfügig, mit einem maximalen Umsatz von 67% bei $350\text{ }^\circ\text{C}$, was einem Anstieg von 8% im Vergleich zu Cu/TiO_2 entspricht. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Unterschiede so gering, dass sie nicht als aussagekräftig angesehen werden können. Bei $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hingegen ist die Leistung des Katalysators im unteren Temperaturbereich stark beeinträchtigt, da er erst ab $300\text{ }^\circ\text{C}$ Umsätze von über 50% erreicht. Der maximal erreichbare Umsatz ist jedoch um 10% höher als bei der Alternative mit TiO_2 -Träger (70% gegenüber $79,6\%$ bei Fe/TiO_2 bzw. $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

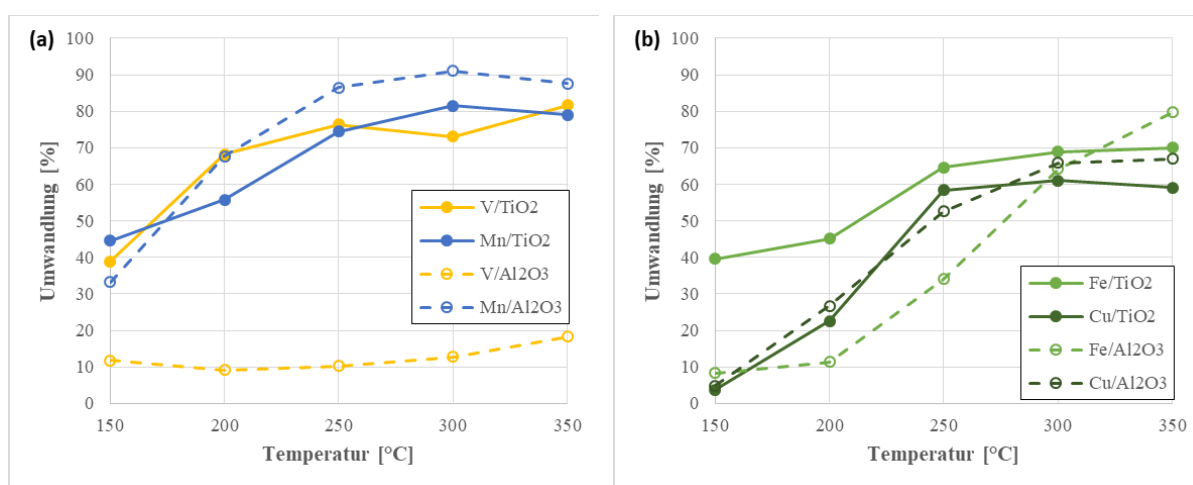


Abbildung 12 - Einfluss des Trägers auf die katalytische Aktivität: (a) Vanadiumoxid- und Manganoxid-Katalysatoren; (b) Eisenoxid- und Kupferoxid-Katalysatoren. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Katalysatoren mit Titandioxidträger, die gestrichelten Linien den Katalysatoren mit Aluminiumoxidträger. GHSV = 10000 h^{-1} , 400 ppm NO , $\alpha=1,2$, Luft als Traggas

Der saure Charakter von Al_2O_3 im Vergleich zu TiO_2 kann die Verbesserung der Aktivität der katalytischen Systeme erklären. Das Vorhandensein von Lewis- und/oder Brønsted-Säure-Zentren auf der Oberfläche von Al_2O_3 bietet geeignete Stellen für die Adsorption von NH_3 auf der Oberfläche der Katalysatoren. Dies ist ein wichtiger Schritt im Mechanismus der NH_3 -SCR-Reaktion, entweder durch einen Eley-Rideal (E-R)-Mechanismus, bei dem sowohl NH_3 als auch NO_x während der Reaktion an der Oberfläche adsorbiert werden, oder einen Langmuir-Hinshelwood (L-H)-Mechanismus, bei dem adsorbiertes NH_3 mit gasförmigem NO_x reagiert (Fan u. a. 2020).

Die sauren Eigenschaften und die leichte Adsorption von NH_3 an den Katalysatoren sind nicht der einzige Faktor, der für eine gute katalytische Leistung in Betracht gezogen werden muss, da der Wechsel von TiO_2 zu Al_2O_3 sich nachteilig auf die Aktivität der V_2O_5 -Katalysatoren auswirkte. Der starke Rückgang des Umsatzes des $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators im Vergleich zu V/TiO_2 belegt die Bedeutung der Wechselwirkungen zwischen den Metalloxiden und dem Träger.

Abbildung 13 zeigt die mit dem Kamerasystem aufgenommenen Oberflächen der vorbereiteten Katalysatoren aus Phase I. Die Pellets behielten ihre Form nach der Imprägnierung und Kalzinierung im Mikrowellensystem bei. Bei näherer Betrachtung der Oberfläche zeigt sich auch, dass diese durch die Behandlung nicht angegriffen wurde. Es gibt leichte Unterschiede in der Farbe der hergestellten Katalysatoren, wobei das Eisenoxid nach der Kalzinierung einen Teil seiner charakteristischen rötlich-braunen Farbe beibehält. Es konnte keine sich auf die Oberflächenstruktur nachteilig auswirkende Kristallbildung festgestellt werden, ein typischer Indikator für eine schlechte Dispersion der aktiven Phase während des Imprägnierungsprozesses.

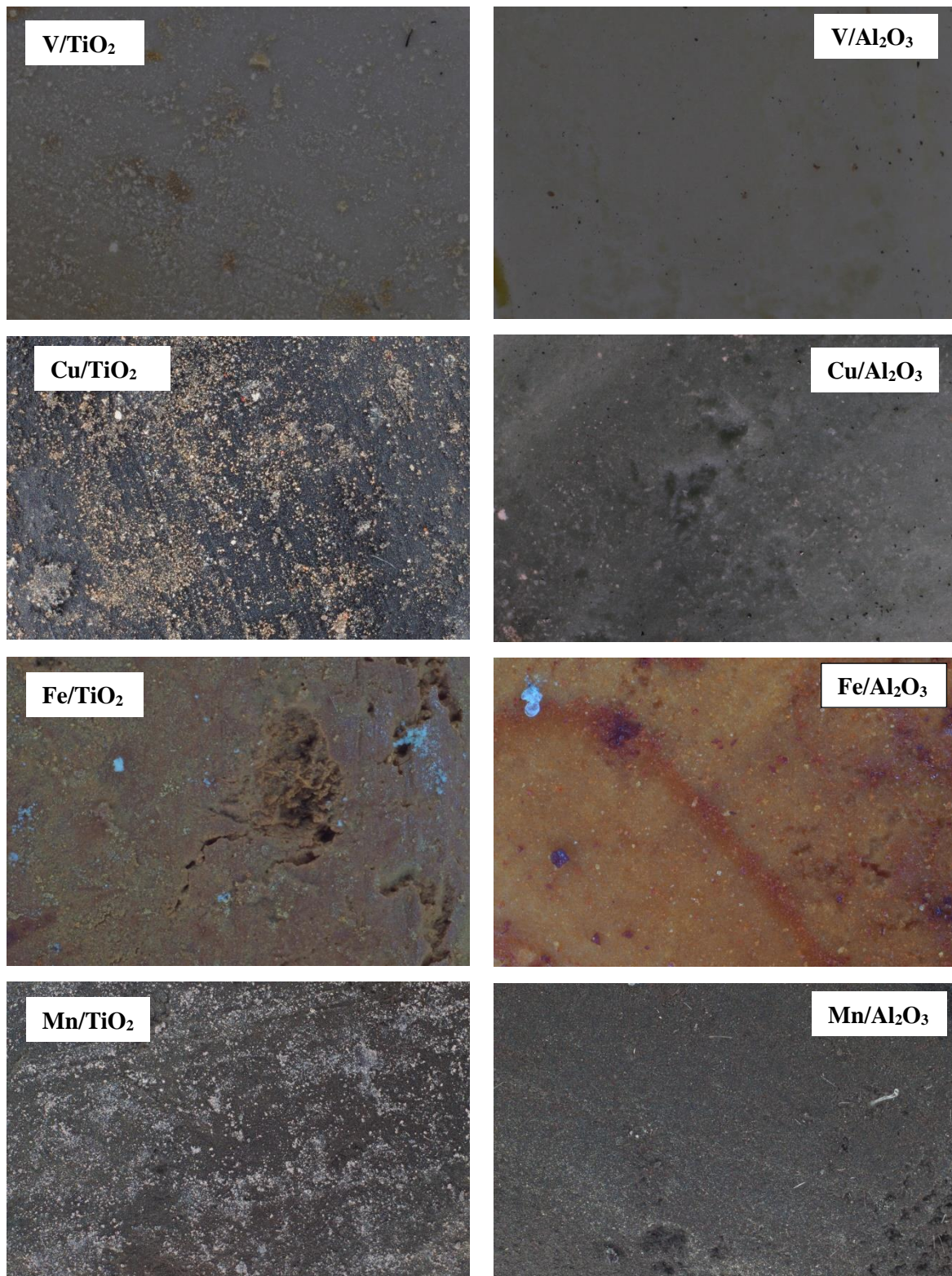


Abbildung 13 - Fotos der Katalysatoren aus Phase I

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde für Phase II dieses Arbeitspakets eine neue Charge von Manganoxid-Katalysatoren mit Al_2O_3 -Träger hergestellt und getestet.

3.3.2 Phase II

Zu Beginn der zweiten Phase wurde die Auswirkung der Gewichtskonzentration der wirksamen Metallkomponente untersucht, indem Manganoxid-Katalysatoren auf Al_2O_3 -Trägern mit zwei Massenkonzentrationen hergestellt und getestet wurden. Es wurden Beschichtungen mit 5 und 15 Gew.-% für $\text{Mn}(5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Mn}(15)/\text{Al}_2\text{O}_3$ hergestellt und getestet. Die Ergebnisse für diese Katalysatoren sind in Abbildung 14 zusammen mit der Aktivitätskurve für $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 Gew.-%) der vorherigen Phase zu sehen.

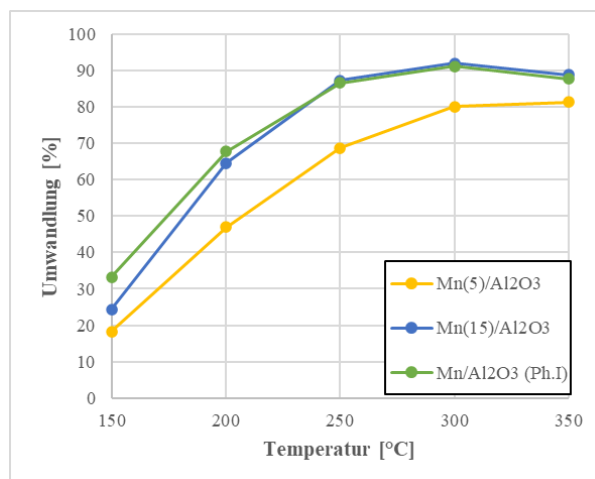


Abbildung 14 - NO-Umwandlung an Katalysatoren auf Aluminiumoxidträgern: Auswirkung der Massenkonzentration des aktiven Metalls. GHSV = 10000 h^{-1} , 400 ppm NO, $\alpha=1,2$, Luft als Traggas

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine Beladung von 10 Gew.-% für diese Art von Mangan-Aluminiumoxid-Katalysatoren optimal ist. $\text{Mn}(5)/\text{Al}_2\text{O}_3$ weist die niedrigste Aktivität der drei Katalysatoren im gesamten Temperaturbereich auf. $\text{Mn}(15)/\text{Al}_2\text{O}_3$ weist im Vergleich zu $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ der Phase I keine großen Unterschiede auf, außer bei den niedrigsten getesteten Temperaturen, wo der Umsatz etwas geringer war. Eine weitere Erhöhung des Metallgehalts über 10 Gew.-% hinaus bringt daher keine Vorteile. Für die weiteren Untersuchungen und Beschichtungsversuche wurde der Mangan Gehalt daher auf 10 Gew.-% festgelegt.

Unter Verwendung von Mangan als Hauptbestandteil wurden zusätzlich binäre Metalloxide auf einem Al_2O_3 -Träger hergestellt. Eisen und Kupfer wurden in einem definierten Metall (Me) zu Mn-Molverhältnis von 0,1 oder 0,5 (Me = Cu oder Fe) hinzugefügt. Die Idee hinter den binären Metallkatalysatoren ist die Ausnutzung der Wechselwirkungen zwischen den Metallen und der katalytischen Eigenschaften der zusätzlichen Metallphase.

Einerseits kann die Co-Imprägnierung mit verschiedenen Metallen zur Bildung von kristallinen Phasen auf der Oberfläche des Katalysators führen, welche, z. B. aufgrund unregelmäßiger Metallkoordination und Bindungsstreckung, eine größere Anzahl kristalliner Defekte aufweist. Diese Defekte erhöhen nachweislich die Aktivität indem sie gute Adsorptionsplätze für Reaktionsmoleküle bieten, die Adsorptionsenergie regulieren und die lokale elektronische Struktur der umgebenden Atome verändern (Xie u. a. 2020).

Darüber hinaus kann das Vorhandensein von Eisen und Kupfer in den Mn/Al₂O₃-Katalysatoren die Aktivität aufgrund ihrer guten Reduktionseigenschaften durch Stabilisierung der Porengröße und Erhöhung der Oberflächenacidität sowie Verbesserung der SO₂-Beständigkeit weiter verbessern (Liu u. a. 2020).

Abbildung 9 zeigt die erzielten NO-Umsätze für die in Phase II hergestellten binären Metallkatalysatoren sowie die Aktivitätskurve für Mn/Al₂O₃. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Eisen die Leistung des Katalysators verbessert (Abbildung 15(a)) und eine Steigerung des Umsatzes im gesamten Temperaturbereich erzielt werden konnte. Dies war unabhängig vom verwendeten Fe zu Mn-Molverhältnis und führte zu einem maximalen Umsatz von 96 % bei 300 °C.

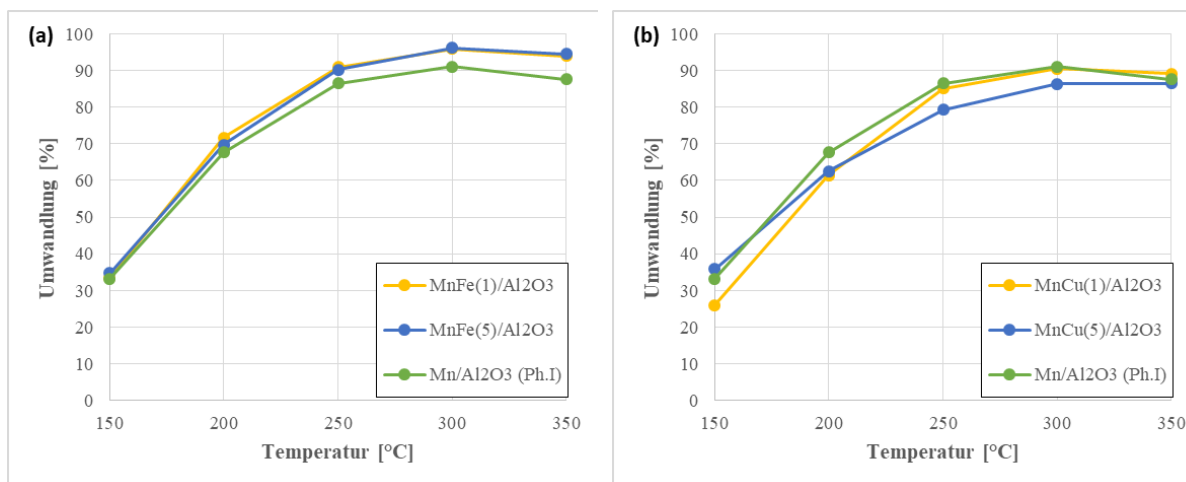


Abbildung 15 - NO-Umwandlung von binären Mn-Me (Me= Cu oder Fe) Katalysatoren auf Al₂O₃: (a) Mn-Fe-Katalysatoren; (b) Mn-Cu-Katalysatoren. GHSV = 10000 h⁻¹, 400 ppm NO, α=1,2, Luft als Traggas

Im Gegensatz dazu wirkt sich die Zugabe von Kupfer negativ auf die Aktivität des Katalysators aus (Abbildung 15(b)). Sowohl bei MnCu(1)/Al₂O₃ als auch bei MnCu(5)/Al₂O₃ führt die Anwesenheit von Kupfer unabhängig von der Reaktionstemperatur zu niedrigeren Umsätzen als beim Katalysator aus Phase I. Für MnCu(1)/Al₂O₃ ist bei der maximalen Temperatur nur ein sehr geringer Anstieg des Umsatzes zu verzeichnen (der Unterschied beträgt weniger als 2%).

Hinsichtlich des Stoffmengenverhältnisses wurden sowohl für Eisen als auch für Kupfer die besten Ergebnisse mit dem kleinsten Verhältnis bzw. der geringsten Zugabe der sekundären Metallphase erzielt. Im Falle von Eisen führt eine Erhöhung des Stoffmengenverhältnisses von 0,1 auf 0,5 zu denselben Ergebnissen, wobei die Umwandlungskurven nur geringfügig variieren. Bei Kupfer weist MnCu(5)/Al₂O₃ bei der niedrigsten Temperatur eine etwas bessere Leistung auf, wird aber schnell von MnCu(1)/Al₂O₃ übertroffen, wenn die Temperatur über 200 °C steigt.

Eine detaillierte Charakterisierung der kristallinen Phasen und des Reduktionspotentials der Katalysatoren ist erforderlich, um die spezifischen Veränderungen in den Eigenschaften des Katalysators, die zu der erhöhten Aktivität führen, zu klären. Hierfür muss geklärt werden, welche Art von Metall-Metall- oder Metall-Träger-Interaktionen die Aktivität positiv beeinflussen können.

Abschließend wurde ein weiterer Katalysator durch Co-Imprägnierung von Mangan, Eisen und Kupfer auf einem Al₂O₃-Träger hergestellt. Eisen und Kupfer liegen in einem molaren Verhältnis von 0,1 zu Mangan vor. Die Ergebnisse für den ternären Metallkatalysator ist in Abbildung 16 zusammen mit dem besten binären System MnFe(1)/Al₂O₃ dargestellt.

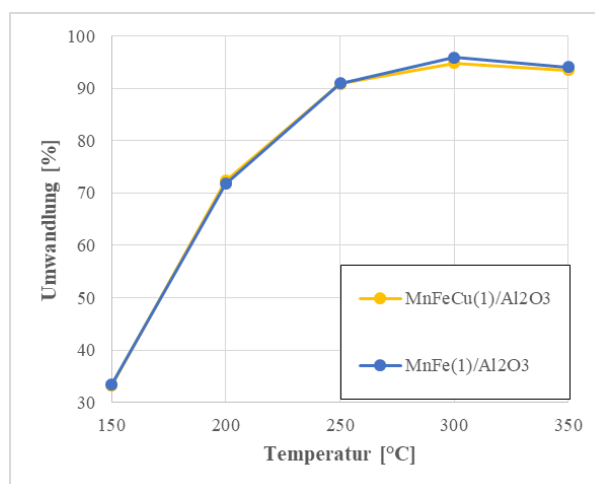


Abbildung 16 - NO-Umwandlung für Mn/Al₂O₃-Katalysatoren, die mit Eisen und Kupfer modifiziert wurden. GHSV = 10000 h⁻¹, 400 ppm NO, α=1,2, Luft als Traggas

Der ternäre Metallkatalysator zeigt keine signifikanten Unterschiede zum binären MnFe(1)/Al₂O₃-Katalysator. Trotz der Literaturübersicht scheint Kupfer in dem untersuchten System keinen positiven Einfluss auf die katalytische Umwandlung von NO zu haben. Um hierfür ein detaillierteres Verständnis zu bekommen sind weitere Beschichtungsversuche sowie Aktivitätsuntersuchungen erforderlich.

3.4 AP4: Stabilität, Deaktivierung, Regeneration und Recycling der Katalysatoren

Nach der Herstellung aktiver Katalysatoren für die SCR-Reaktion von NO_x mit NH_3 wurde mit dem am besten abgeschnittenen katalytischen System $\text{MnFe}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ein Stabilitätstest über 130 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Abbildung 17 dargestellt. Nach 130 Stunden Dauereinsatz zeigten sich keine Anzeichen einer starken Deaktivierung. Die unten dargestellten Werte entsprechen der gemessenen Umwandlung pro Stunde und wurden zur besseren Darstellung gefiltert. Die Rohdaten weisen nur geringe Schwankungen von $\pm 2\%$ auf, was auf die geringen Druckschwankungen innerhalb des Systems, verursacht durch das Saugzuggebläse hinter dem Reaktor, zurückzuführen sind.

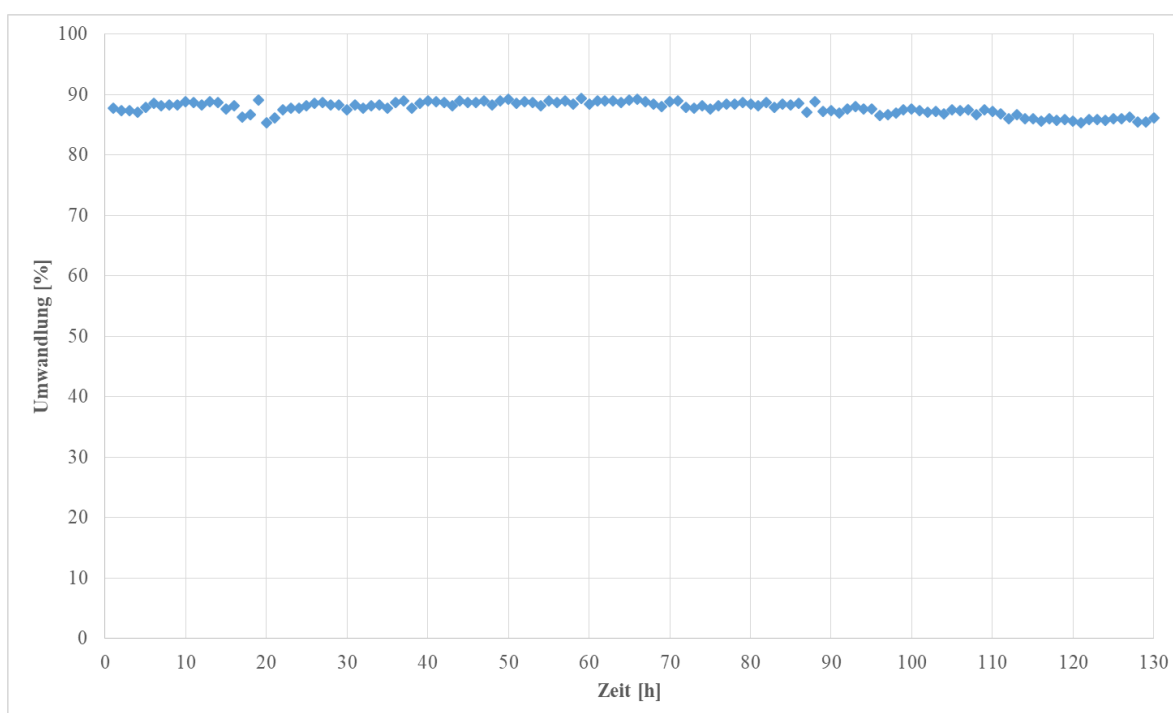


Abbildung 17 - Stabilitätsprüfung für $\text{MnFe}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$: NO-Umsetzung über die Zeit (stündliche, nicht gemittelte Werte). GHSV = 10000 h^{-1} , 400 ppm NO, $\alpha=1,2$, Luft als Traggas

Nachdem bestätigt wurde, dass die Aktivität des Katalysators zeitlich stabil war, wurde die Beständigkeit gegenüber Wasserdampf und SO_2 untersucht. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse bei Zugabe von Wasserdampf, die unmittelbar nach Abschluss des Stabilitätstests ermittelt wurden. Der $\text{MnFe}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verzeichnet nachdem Wasserdampf in den Reaktor eingeleitet wurde einen schnellen Rückgang des Umsatzes von 86 % auf 60 %. Der Umsatz stabilisiert sich nach zwei Stunden und bleibt bei 58 %. Sobald jedoch die Wasserzufuhr unterbrochen wird, erlangt der Katalysator seine Aktivität von 83 % zurück und liegt nur geringfügig hinter dem Umsatz zu Beginn mit 86 %.

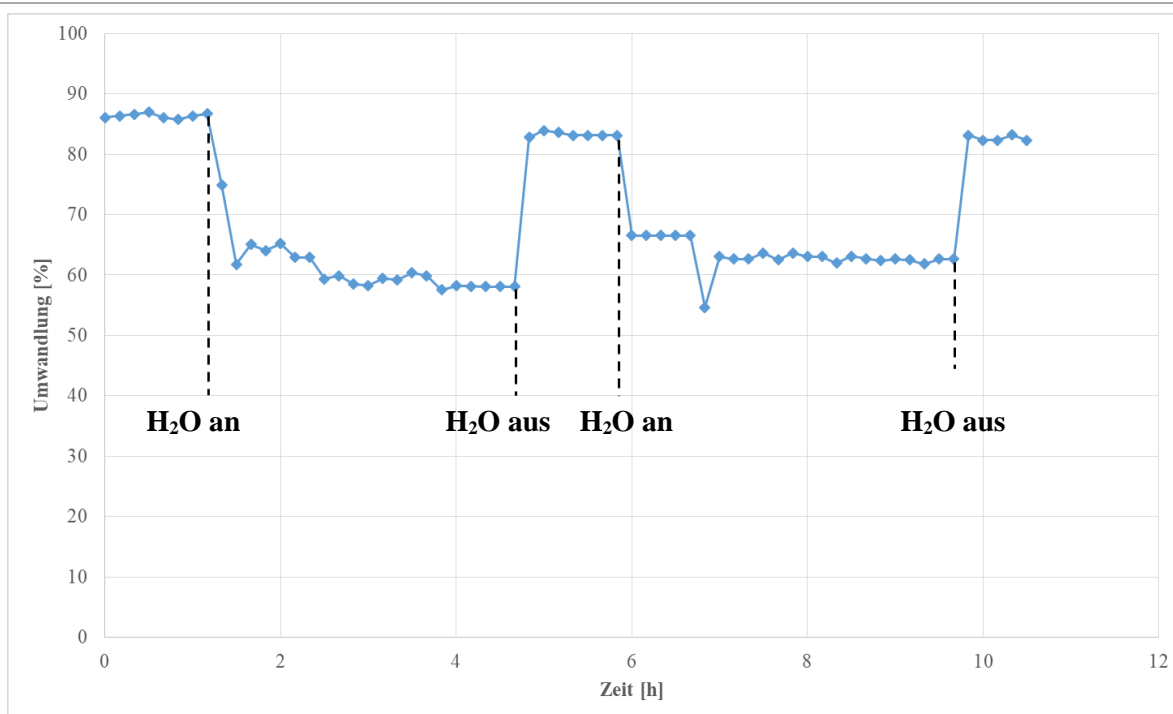


Abbildung 18 - Prüfung der Wasserdampfbeständigkeit (10 Vol.-%) von $\text{MnFe}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$: NO-Umwandlung über die Zeit. $\text{GHSV} = 10000 \text{ h}^{-1}$, 400 ppm NO, $\alpha=1,2$, Luft als Traggas

Wie in der Abbildung zu sehen, wurde erneut Wasserdampf zugeführt, was zu ähnlichen Ergebnissen führte. Der NO-Umsatz sinkt in Gegenwart von Wasser schnell auf etwa 60 %, und wenn die Wasserzufuhr gestoppt wird, steigt der Umsatz wieder auf etwa 83 %. Die Unterschiede bei der NO-Umsetzung zwischen der ersten und der zweiten Wasserzugabe sind relativ gering (weniger als 5 %) und können auf die Genauigkeit der Schlauchpumpe zurückgeführt werden, die zur Beschickung des Versuchsaufbaus verwendet wird.

Der Versuch zeigt, dass der $\text{MnFe}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator trotz der sauren Beschaffenheit des Trägers und des Vorhandenseins von Eisen im Katalysator empfindlich auf die Anwesenheit von Wasserdampf reagiert. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die Widerstandsfähigkeit des Katalysators zu verbessern. Bei der Deaktivierung in Gegenwart von Wasser ist der Umsatzverlust fast vollständig reversibel sobald das Wasser aus der Beschickung entfernt wird. Nur ein kleiner Teil scheint irreversibel in den Katalysator eingebaut zu werden, was für den Unterschied zwischen dem anfänglichen Umsatz (86 %, ohne Wasserzusatz) und dem endgültigen Umsatz (83 %, nachdem Wasser zugesetzt und dann abgestellt wurde) verantwortlich ist.

Während die bei diesem Versuch hinzugefügte Wassermenge nur einen geringen Einfluss auf den Gesamtvolumenstrom am Reaktoreinlass hatte, könnte die geringfügige Änderung der

GHSV die Verweilzeit der reagierenden Gase verringert haben. Die berechnete Änderung betrug weniger als 5 %. Da das Wasser als Flüssigkeit mit einer Schlauchpumpe zugeführt wurde, könnte die Änderung des Einlassvolumenstroms durch Messunsicherheiten des Flüssigvolumenstroms größer ausgefallen sein. Daher könnte die Einlasskonzentration von NO und NH₃ verdünnt und die Umwandlung durch die geringere Verweilzeit verringert worden sein. Nachfolgende Versuche sind im Anschluss des Projektes geplant und werden sich mit diesem Problem befassen, indem die Aktivität der Katalysatoren bei unterschiedlichen GHSV und NO-Konzentrationen am Einlass untersucht wird.

Bei den Tests mit SO₂ wurden Probleme mit dem Versuchsaufbau festgestellt. Die NO-Konzentration am Reaktoreinlass fiel nach der Zugabe von SO₂ ab und es war nur schwer möglich die Einlasskonzentration zu stabilisieren. Es ist derzeit nicht abschließend geklärt, ob dies auf Probleme mit dem MFC oder auf Störungen des Gasanalysators zurückzuführen ist. An der Problembhebung wird gegenwärtig gearbeitet um die Versuche noch repräsentativ durchführen zu können. Die Ergebnisse werden dem Projektträger nachgereicht.

Aufgrund des geringen Deaktivierungsgrades des MnFe(1)/Al₂O₃ wurde ein Regenerationsschritt mit einer Reinigungslösung nicht in Betracht gezogen. Der erhaltene Katalysator weist keine schnelle Anhäufung irreversibel adsorbierter Komponenten auf, die die Katalysatorporen und/oder aktiven Stellen blockieren könnten. Weitere Experimente mit SO₂ und anderen deaktivierenden Komponenten sind für die nächste Phase des Projekts geplant, nachdem der Versuchsaufbau optimiert und erweitert wurde. Dies gilt auch für den Recyclingschritt, bei dem wertvolle Komponenten mit Hilfe des Mikrowellensystems, das zur Herstellung der Katalysatoren verwendet wurde, zurückgewonnen werden könnten. Der in dieser Untersuchung entwickelte Katalysator mit der höchsten Konversionsrate besteht aus Mangan, Eisen und Al₂O₃. Diese Komponenten sind wesentlich kostengünstiger und weisen eine deutlich günstigere Ökobilanz auf als konventionelle NH₃-SCR-Katalysator (V₂O₅-WO₂/TiO₂). Keiner der Bestandteile zählt zu den kritischen Elementen (Petranikova u. a. 2020). Um der Forderung der Ressourcenschonung gerecht zu werden soll die Entwicklung einer künftigen Methode zur Regeneration deaktivierter Katalysatoren Vorrang vor dem Recycling verbrauchter Katalysatoren bekommen.

Ausgehend von einer Literaturrecherche basiert die vorgeschlagene Regenerierung, nachdem die Aktivität des Katalysators unter dem geforderten Wert abgesunken ist, auf einem zweistufigem Waschprozess (Sorrels u. a. 2019). Der deaktivierte Katalysator wird zunächst mit entmineralisiertem Wasser gewaschen um Partikel und lösliche Bestandteile zu entfernen. Das

Waschverfahren kann durch Ultraschall unterstützt werden, um Ruß und größere Partikel, die nur schwach an der Oberfläche haften, besser zu entfernen. Nachfolgend soll mit der für den Imprägnierungsprozess verwendeten Lösung erneut imprägniert werden, um die durch die Bindung von Giften oder Ablösung an die Oberfläche des Katalysators verloren gegangenen Zentren wieder herzustellen. Um den Ressourcenverbrauch zu verringern, kann die Waschlösung durch das Katalysatorbett mehrfach rezirkuliert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, gelöste Komponenten rückzugewinnen und einer stofflichen Verwertung zuzuführen.

Ein Recycling am Ende der Nutzung kann unter Verwendung des Mikrowellensystems mit einer sauren Lösung erfolgen. Dadurch können die aufgebrauchten aktiven Komponenten (Mn, Cu, Fe, V) wieder in Lösung gebracht werden um diese zur Imprägnierung eines neuen Trägers wieder zu verwenden. Es sollten schwache Säuren mit geringen Kosten und Umweltauswirkungen verwendet werden, wie z. B. die Oxalsäure, die für die Herstellung des Vanadiumkatalysators verwendet wurde. Höhere Säurekonzentrationen und eine Vorreinigung der rezyklierten Lösung zur Abtrennung unerwünschter Katalysatorgifte könnten erforderlich sein und soll weiter untersucht werden.

3.5 AP5: Energetische Bewertung des Herstellungsprozesses und Übertragbarkeit für weitere funktionale Oberflächen

Die Verwendung des Mikrowellensystems für die Herstellung von Katalysatoren hat im Vergleich zu herkömmlichen Wärmebehandlungen mehrere energetische Vorteile, insbesondere für die Kalzinierungsphase, die zur Bindung der aktiven Phase an den Träger erforderlich ist. Es können höhere Kalzinierungsraten als bei konventionellen Elektroöfen erreicht werden, was zu Materialien mit einer größeren Oberfläche, einem größeren Porenvolumen und einer besseren Dispersion der aktiven Phase führt (Panchan u. a. 2019).

Während die konventionelle Kalzinierung mehrere aufeinanderfolgende Wärmeübertragungsprozesse (Leitung, Konvektion und Strahlung) erfordert, erfolgt die Erwärmung durch Mikrowellenstrahlung direkt im Festkörper. Jeder dieser Wärmeübertragungsprozesse hat seinen eigenen thermischen Wirkungsgrad, d. h. bei jedem Schritt geht ein Teil der ursprünglich zugeführten Energie verloren. Die Mikrowellenerwärmung verringert die Wärmeverluste und erhöht die Gesamtenergieeffizienz des Systems. Darüber hinaus sorgt die Mikrowellenstrahlung für eine homogene Erwärmung des Materials mit nur sehr geringen Temperaturgradienten zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Partikel (Zhao u. a. 2019). Dieser volumetrische Erhitzungsprozess begünstigt die Dispersion der aktiven Phase, indem die Verdampfung der Lösung in den kleineren Poren des Materials unterdrückt die dazu neigen, die Kristallisation

um sie herum zu lokalisieren, größere Metallcluster zu bilden und sogar die Poren vollständig zu blockieren (van Santen 1999).

Ähnliche Gründe machen auch das Imprägnierungsverfahren mit der Mikrowellentechnologie attraktiv. Die volumetrische Erwärmung ermöglicht eine schnellere Entfernung des Lösungsmittels aus dem Gemisch der Imprägnierlösung und fördert gleichzeitig eine gut verteilte Verdampfung über die gesamte Oberfläche der Partikel, wodurch die Integrität der porösen Strukturen geschützt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Temperaturprogramm verwendet, das dem der herkömmlichen Kalzinierung nachempfunden ist. Zukünftige Arbeiten sollen eine Optimierung dieses Kalzinierungsprogramms beinhalten und die Möglichkeiten der Mikrowellentechnik, einer schnellen und homogenen Aufheizung, nutzen. Dadurch soll eine kürzere und energiesparende Behandlung bei gleichbleibenden Erfolgen in der Katalysatoraktivität erprobt werden. Außerdem sollen Katalysatoren auch durch konventionelle Kalzinierung hergestellt werden, um die strukturellen und katalytischen Eigenschaften der beiden Methoden zu vergleichen. Der Stromverbrauch soll dabei detailliert erfasst werden um die Energieeinsparungen durch die Mikrowellentechnologie zu quantifizieren.

Bei der Anwendung der Mikrowellen-Technologie auf SCR-Katalysatoren wurden Einsparungen im Ressourcenverbrauch an zwei Stellen festgestellt. Erstens sind die als aktive Phase verwendeten Übergangsmetalle (Mn, Fe, Cu) wesentlich kostengünstiger als die traditionell für industrielle Katalysatoren verwendeten Materialien. Sowohl Mangan als auch Eisen sind etwa 90 % günstiger als Vanadium. Kupfer ist zwar die teuerste der neuen Alternativen, aber immer noch um etwa 35 % preisgünstiger. Zweitens ist Aluminiumoxid als Träger rund 80 % billiger als das herkömmliche Titanoxid. Zusammengenommen wird die in diesem Projekt erforschte neue Materialkombination einen erheblichen Einfluss auf die Katalysatorkosten haben, was diese nicht nur im Hinblick auf den geringeren Energieverbrauch, sondern auch auf die niedrigeren Rohstoffkosten attraktiv macht.

In Bezug auf die potenziellen Kosteneinsparungen und die hier dargestellten Preise sind zwei Punkte zu klären: Die Kosten beziehen sich auf die Marktpreise für Materialien, aus denen die Katalysatoren bestehen. Die Rohstoffe für die aktiven Komponenten, aus denen die endgültigen Katalysatoren hergestellt werden, müssen zu geeigneten Metallvorläufern umgesetzt werden, da die Herstellung von Lösungen aus Metalloxiden schwierig ist. Der Vergleich ist trotz der Vereinfachung für eine erste Abschätzung aussagekräftig, da sich ähnliche Verbindungen

aus demselben Metall in einer relativ geringen Preisspanne befinden. Zusätzlich sollen die Katalysatoren aus dieser Vorstudie weiter optimiert werden, um eine bessere Resistenz gegenüber Deaktivierung zu erreichen und um bei noch niedrigeren Temperaturen eine hohe Aktivität zu erreichen.

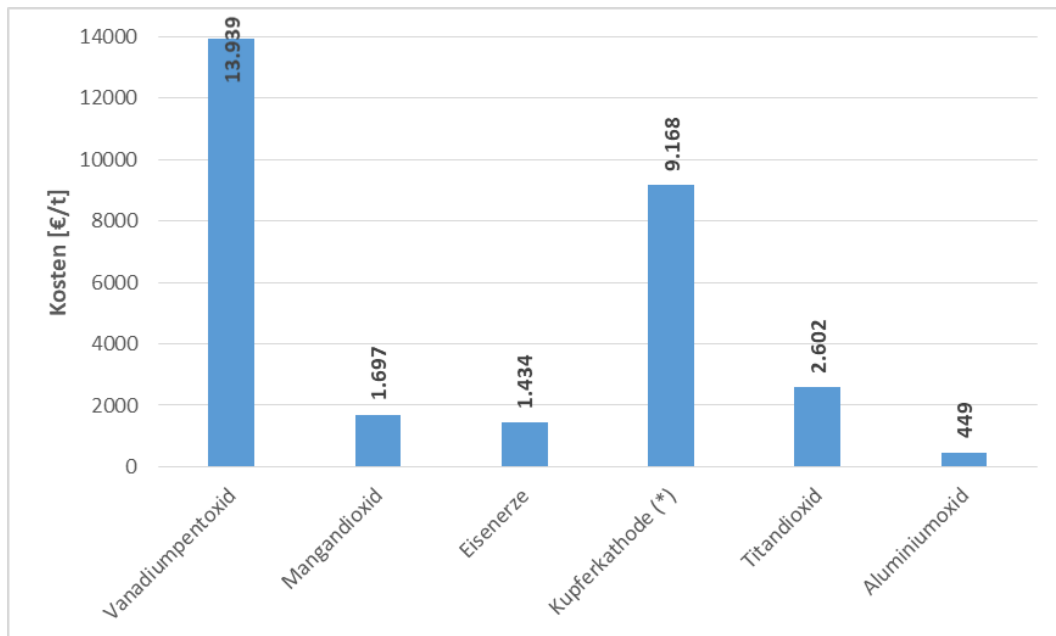


Abbildung 19 - Kostenvergleich für Metalle der aktiven Phase und Träger. Die Kosten werden „Ab Werk“ angegeben, außer für Kupfer das als „Geliefert benannter Ort“ angegeben ist. Quelle: <https://ise-metal-quotes.com/>

4 Fazit

In dieser Vorstudie konnte ein ressourcenschonendes Verfahren mit Mikrowellentechnologie zur Herstellung aktiver katalytischer Oberflächen erstmalig unter Laborbedingungen erfolgreich erprobt werden.

Hierfür wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner MLS GmbH eine Mikrowellenapparatur entwickelt, um Trägermaterialien auf energieeffiziente Weise zu beschichten. Das Gerät basiert auf dem Modell ETHOS X® der MLS GmbH und ermöglicht den Nassimprägnierungsprozess in einem rotierenden zylindrischen Glasreaktor und die Hochtemperaturkalzinierung in Quarzfasertiegeln. Der Einsatz von Mikrowellen ermöglichte eine schnellere Erwärmung, geringere Energieverluste und eine homogenere Energieverteilung.

Das Mikrowellensystem wurde erfolgreich getestet, indem verschiedene Katalysatoren mit Aluminium- und Titanoxid als Träger und Vanadiumoxid als aktive Phase hergestellt wurden. Hierfür wurde eine Nassimprägnierungsmethode mit Vanadiumlösungen in verschiedenen Reagenzien und in verschiedenen Konzentrationen verwendet. Eine Lösung von Ammoniummetavanadat in Oxalsäure erwies sich als die beste Kombination. Dieses Ammoniumsalz besitzt eine gute Löslichkeit in der schwachen Säure und ermöglichte die Herstellung von Vanadiumoxid-Katalysatoren mit Metallkonzentration wie bei kommerziellen SCR-Katalysatoren, ohne die Trägerstruktur zu beschädigen. In der Voruntersuchung wurden verschiedene pellet- und kugelförmige Träger getestet, wobei die Pellets bei der Beschichtung und in den katalytischen Tests die besten Ergebnisse lieferten. Bei den beiden untersuchten Arten von kugelförmigem Aluminiumoxid handelte es sich um ein Material mit hoher Porosität und kleiner Partikelgröße oder um ein Material mit geringer Porosität und großer Partikelgröße. Nur das Aluminiumoxid mit kleiner Teilchengröße hatte eine ausreichende Porosität, um eine homogene Imprägnierung von Vanadiumoxid auf der Oberfläche zu ermöglichen. Der geringe Kugeldurchmesser hat sich aber nachteilig auf den gasseitigen Druckverlust im Katalysatorreaktor ausgewirkt und führte zu Problemen bei der Bewertung der Aktivität.

Nach der Erprobung und Optimierung des Herstellungsverfahrens mit dem neuen Mikrowellenreaktor wurden verschiedene SCR-Katalysatoren aus Mangan, Eisen und Kupfer hergestellt. Als Katalysatorträger wurden Titanoxid und Aluminiumoxid in Pelletform gewählt. Die Bewertung der katalytischen Aktivität dieser Katalysatoren ergab, dass Katalysatoren mit Mangan als aktive Komponente im Vergleich mit dem Standard-Vanadiumoxid-Katalysator die besten Ergebnisse zeigten. Außerdem erwies sich Aluminiumoxid aufgrund der sich positiv auf

die NH_3 -Adsorption auswirkenden sauren Eigenschaften als das beste Trägermaterial. Anschließend wurden binäre Metalloxid-Katalysatoren hergestellt, um den Nutzen von Multimetall-Wechselwirkungen zu bewerten. Mangan-Eisenoxid führte zu einer leichten Verbesserung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu reinem Manganoxid auf Aluminiumoxid als Träger. Die Gründe für diese Verbesserung lassen sich auf Unterschiede in der Koordination der Manganatome auf der Oberfläche des Trägers wenn mehr als eine Metallart vorhanden ist zurückführen. Der Einsatz von Eisenatomen in der kristallinen Manganstruktur könnte zu Oberflächendefekten führen, die die Anzahl und die Aktivität der aktiven Zentren erhöht.

Die Resistenz gegenüber Katalysatorgiften sowie die Regenerationsfähigkeit nach der Deaktivierung des besten Katalysators wurden getestet indem er während des Betriebs Wasserdampf und Schwefeldioxid zugegeben und anschließend der Verlust bei der NO-Umsetzung gemessen wurde. Während die Katalysatoren in Gegenwart von Wasser eine Deaktivierung zeigten, war der Verlust fast vollständig reversibel, wenn die Wasserzufuhr gestoppt wurde. Die Katalysatoren erlangten ihre Aktivität schnell wieder, was die Hypothese stützt, dass die Deaktivierung durch Wasser durch eine reversible Adsorption von Wasser an der Katalysatoroberfläche erfolgt, die die NH_3 -Adsorption behindert. Die Versuche zur Bewertung der SO_2 -Beständigkeit führten aufgrund von Problemen im Versuchsaufbau nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Hierfür werde gegenwärtig Optimierungen und Erweiterungen am Versuchsaufbau durchgeführt um detailliertere Versuche durchführen zu können. Eine vorgeschlagene Technik zur Regeneration mit Rückführung einer Aktivmetallpräkursor-Lösung im Waschverfahren mit Ultraschall sowie das Recycling von wertvollen Metallen aus Katalysatoren am Ende der Nutzung mit dem Mikrowellensystem soll ebenfalls im Anschluss an diese Machbarkeitsstudie experimentell erprobt werden.

Durch die erstmalig zur Beschichtung und Aktivierung von katalytisch wirksamen Oberflächen eingesetzte Mikrowellentechnik konnte aufgrund des gleichmäßigen Wärmeeintrags und der hohen Aufheizraten eine Energieeinsparung erreicht werden. Zusätzlich zu der im Projekt geplanten mikrowellengestützten Imprägnierung der Trägerkörper die Mikrowellentechnik auch zur nachfolgenden Kalzinierung erfolgreich eingesetzt werden. Dies führte neben einer besseren Energieeffizienz auch zu einer besseren Dispersion der Metallphase auf der Oberfläche des Trägers. Dies trägt dazu bei, die Porenstruktur bei geringerem Verlust an aktiver Oberfläche zu bewahren. Eine detaillierte physikalische Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften soll zu Beginn der nächsten Phase des Projekts erfolgen.

Bei den untersuchten Katalysatoren führen die für die aktive Phase gewählten Metalle neben Energieeinsparungen auch zu einer Kostenreduzierung im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatoren auf Basis von Vanadium. Die zur Erzeugung der Aktiven Phase eingesetzten Metalle Kupfer, Eisen und Mangan zählen außerdem nicht zu den kritischen Materialien. Auf Elemente der Gruppe der seltenen Erden als Promoter konnte aufgrund der hohen erreichbaren Konversionsrate von bis zu 90 % im Projekt vollständig verzichtet werden.

Die künftigen Arbeiten im Anschluss an diese Vorstudie sollen sich mit den nachfolgenden Schwerpunkten befassen und den Technologietransfer für den praktischen Einsatz sichern:

- Verbesserung des Prüfstands um einen größeren Bereich der Katalysatorbelastung zu und eine bessere Bewertung der Fluidynamik im Reaktor zu ermöglichen
- Weitere Optimierung der entwickelten SCR-Katalysatoren mit dem Ziel, die Aktivität im Temperaturbereich unter 250 °C zu steigern sowie die Beständigkeit gegen Deaktivierung zu verbessern
- Physikalische Charakterisierung der hergestellten Katalysatoroberflächen, einschließlich Oberfläche, Porengrößenverteilung und Analyse der erzeugten kristallinen Phasen
- Entwicklung eines Katalysatorreaktors im Technikumsmaßstab für die praxisnahe Erprobung des Gesamtsystems an realen Rauch- und Abgasen
- Ermittlung der SO₂-, Staub- und Alkalimetallbeständigkeit in realen Rauchgasen
- Entwicklung und Bewertung eines mikrowellengestützten Rezirkulationssystems für die Reinigung und Regeneration deaktivierter Katalysatoren
- Entwicklung und Bewertung einer Technik zur Rückgewinnung von Metallen aus deaktivierten Katalysatoren mit Hilfe der Mikrowellentechnologie um diese dem Wertstoffkreislauf rückzuführen oder für die Herstellung neuer Katalysatoren zu nutzen
- Optimierung der thermischen Prozesse im Mikrowellensystem (Imprägnierung, Kalzinierung), einschließlich einer detaillierten Bewertung des Energieverbrauchs und eines Vergleichs mit der traditionellen Kalzinierung im Muffelofen

5 Literaturverzeichnis

BONINGARI, Thirupathi ; SMIRNIOTIS, Panagiotis G.: *Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement*. In: *Current Opinion in Chemical Engineering* 13 (2016), S. 133–141

DAMMA, Devaiah ; ETTIREDDY, Padmanabha ; REDDY, Benjaram ; SMIRNIOTIS, Panagiotis: *A Review of Low Temperature NH₃-SCR for Removal of NO_x*. In: *Catalysts* 9 (2019), Nr. 4, S. 349

FAN, Zhaoyang ; SHI, Jian-Wen ; NIU, Cihang ; WANG, Baorui ; HE, Chi ; CHENG, Yonghong: *The insight into the role of Al₂O₃ in promoting the SO₂ tolerance of MnO_x for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃*. In: *Chemical Engineering Journal* 398 (2020), S. 125572

FATTOUH, Bassam ; POUDINEH, Rahmatallah ; WEST, Rob: *The rise of renewables and energy transition : What adaptation strategy for oil companies and oil-exporting countries?* Oxford : Oxford Institute for Energy Studies, 2018 (OIES paper MEP 19)

IEA: *Net Zero by 2050 : A Roadmap for the Global Energy Sector*. Paris, 2021

KRÖCHER, Oliver: *Selective Catalytic Reduction of NO_x*. In: *Catalysts* 8 (2018), Nr. 10, S. 459

LIU, Caixia ; WANG, Huijun ; ZHANG, Ziyin ; LIU, Qingling: *The Latest Research Progress of NH₃-SCR in the SO₂ Resistance of the Catalyst in Low Temperatures for Selective Catalytic Reduction of NO_x*. In: *Catalysts* 10 (2020), Nr. 9, S. 1034

MARKARD, Jochen: *The next phase of the energy transition and its implications for research and policy*. In: *Nature Energy* 3 (2018), Nr. 8, S. 628–633

NAKAJIMA, Fumito ; HAMADA, Ikuhisa: *The state-of-the-art technology of NO_x control*. In: *Catalysis Today* 29 (1996), 1-4, S. 109–115

OUR WORLD IN DATA: *Emissions by sector*. URL <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector> – Überprüfungsdatum 07.01.2021

PANCHAN, Noppadol ; DONPHAI, Waleeporn ; JUNSOMBOON, Jaroon ; NIAMNUY, Chalida ; CHAREONPANICH, Metta: *Influence of the Calcination Technique of Silica on the Properties and Performance of Ni/SiO₂ Catalysts for Synthesis of Hydrogen via Methane Cracking Reaction*. In: *ACS omega* 4 (2019), Nr. 19, S. 18076–18086

PETRANIKOVA, M. ; TKACZYK, A. H. ; BARTL, A. ; AMATO, A. ; LAPKOVSKIS, V. ; TUNSU, C.: *Vanadium sustainability in the context of innovative recycling and sourcing development*. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 113 (2020), S. 521–544

SORRELS, John L. ; RANDALL, DAVID, D. ; SCHAFFNER, Karen S. ; RICHARDSON FRY, Carrie: *EPA Air Pollution Control Cost Manual : Section 4 - NOx Controls*. URL

<https://www.epa.gov/economic-and-cost-analysis-air-pollution-regulations/cost-reports-and-guidance-air-pollution#cost%20manual>. – Aktualisierungsdatum: 2019 – Überprüfungsdatum September 2021

SZYMASZEK, Agnieszka ; SAMOJEDEN, Bogdan ; MOTAK, Monika: *The Deactivation of Industrial SCR Catalysts—A Short Review*. In: *Energies* 13 (2020), Nr. 15, S. 3870

VAN SANTEN, Rutger A.: *Catalysis : An integrated approach*. 2nd, rev. and enl. ed. Amsterdam, New York : Elsevier, 1999 (Studies in Surface Science and Catalysis vol. 123)

XIE, Chao ; YAN, Dafeng ; LI, Hao ; DU, Shiqian ; CHEN, Wei ; WANG, Yanyong ; ZOU, Yuqin ; CHEN, Ru ; WANG, Shuangyin: *Defect Chemistry in Heterogeneous Catalysis: Recognition, Understanding, and Utilization*. In: *ACS Catalysis* 10 (2020), Nr. 19, S. 11082–11098

ZHAO, Tiange ; LU, Hongxia ; XIANG, Hairu ; CHEN, Haitao ; MA, Decao ; WANG, Hailong ; ZHANG, Rui: *Preparation of high purity α -Al₂O₃ particles derived from industrial waste solution via microwave calcining and seeding technique*. In: *Materials Research Express* 6 (2019), Nr. 1, S. 15004