

Entwicklung eines Oxidationskatalysators auf der Basis von oberflächenfunktionalisierten offenporigen Metallschäumen

Reinhard Böck (fem), Egon Erich (IUTA), Andrew Berry (IUTA)

fem - Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie

Katharinenstraße 17, D-73525 Schwäbisch Gmünd, boeck@fem-online.de

IUTA – Institut für Energie und Umwelttechnik
Bliersheimer Straße 60, D-47229 Duisburg; erich@iuta.de

Abstract

The aim of this project was the development of a robust and cost-effective oxidation catalyst for the reduction of volatile organic compounds (VOC) emissions. The catalyst system should be suited for the treatment of VOC exhaust airstreams from small and medium-sized companies. For these companies no cost-effective catalyst systems are commercially available so far.

In this project a new type of oxidation catalyst - based on a metal foam as catalyst carrier - was developed. The metal foam was catalytically activated only by electrochemical deposition of palladium metal particles (submicron sized) or ultrathin palladium films. The catalytical activity of the produced catalysts was tested for several VOC in laboratory reactors.

The advantage of the developed metal catalyst is that regeneration is possible by simple treatment with diluted mineral acids. The recovery of the precious metal palladium is possible by use of chemical or electrochemical process solutions.

With the new developed catalysts good results could be obtained as well in laboratory experiments as in a pilot plant (mobile catalyst reactor). A conversion (total oxidation) of the investigated VOC of 70% to almost 100% was possible. The relatively high resistance against typical catalyst poisons like sulphur compounds has to be pointed out.

The electrochemical coating of the selected Ni/Cr metal foams (catalyst carrier) with a precious metal like palladium is an easy and cost-effective coating process. Thus a cheap activation process for the production of metal catalysts with high activity could be realized. The experimental results indicate an application potential of the developed new metal catalyst for the treatment of VOC exhaust airstreams for small and medium-sized companies. The developed new metal catalyst could be a meaningful and economic solution to the problem of air pollution control.

Zusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines kostengünstigen, robusten Abluftkatalysators zur Minderung von Kohlenwasserstoffemissionen. Dieser sollte besonders für die Abluftströme von kleinen und mittleren Unternehmen geeignet sein, für die es derzeit noch keine wirtschaftlichen Lösungen gibt.

Im Rahmen dieses AiF-Vorhabens wurde ein neuartiger Katalysatortyp für den oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen auf der Basis von Metallschäumen als Trägermaterial entwickelt. Hierzu wurden submikroskopische Pd-Partikel oder sehr dünne metallische Pd-Filme elektrochemisch auf Metallschäumen als Katalysatorträgermaterial abgeschieden. Die katalytische Aktivität der hergestellten Katalysatoren wurde in Laborreaktoren mit verschiedenen Lösemitteln getestet.

Der Aufbau des Katalysators hat den Vorteil, dass die eigentliche Katalysatorkomponente leicht mit Mineralsäure regeneriert werden kann. Das Katalysatormetall (Pd) kann bei deaktivierten Katalysatormetallschäumen prinzipiell durch chemische bzw. elektrochemische Entmetallisierungslösungen entfernt und einer Wiederverwertung zugeführt werden.

Mit den neu entwickelten Katalysatorschäumen konnte sowohl in Laborversuchen als auch bei Versuchen mit einer Pilotanlage in einem styrolverarbeitenden Betrieb ein Stoffumsatz für die organischen Abluftinhaltsstoffe von 70% bis nahezu 100% - bei für katalytische Prozesse üblichen Reaktortemperaturen - erreicht werden. Hervorzuheben ist, dass die hergestellten Oxidationskatalysatoren auch Belastungen durch Schwefelverbindungen und mineralischen Feinstäuben ohne nennenswerten Aktivitätsverlust Stand hielten.

Eine kommerzielle Herstellung von sehr dünnen Schichten von Katalysatormetall (z.B. Pd) auf kompaktem Trägermaterialien wie offenporigen, zellularen Metallschäumen bedarf aus galvanotechnischer Sicht keiner besonderen Prozesstechnik. Dadurch steht für die technische Anwendung der neu entwickelten Metallkatalysatoren ein kostengünstiges Beschichtungsverfahren für die Katalysatormetallkomponente zur Verfügung. Es werden keine teuren metallorganischen Ausgangsverbindungen und keine Aktivierungsschritte benötigt.

Die Ergebnisse zeigen die Anwendungsmöglichkeit im Bereich Abluftreinigung von kohlenwasserstoffhaltigen Abgasen. Der entwickelte Katalysatortyp könnte eine sinnvolle und betriebswirtschaftlich kostengünstige Lösung zur konventionellen Abluftreinigung kohlenwasserstoffhaltiger Abgase, vor allem in Klein- und mittelständischen Betrieben, darstellen.

1 Einleitung

Lösemittelreduktion im Rahmen der 31. BImSchV

Nach der 31. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV), die 2007 verbindlich in Kraft trat, gelten für lösemittelverarbeitende Anlagen (z.B. Lackierereien, Druck- und Beschichtungsanlagen) strengere Anforderungen zur Emissionsminderung [1].

Dies macht u.a. die Kapselung von Anlagenteilen, den Ersatz von klassischen Lösemitteln oder die nachgeschaltete Behandlung der Abluft in geeigneten Abluftreinigungseinrichtungen notwendig. Vor allem für kleine und mittlere Betriebe mit Anlagen von vornehmlich kleinen und mittleren Abluftströmen bestehen Probleme, die gesetzlich geforderten Emissionswerte einzuhalten. Diese Abluftströme können gesundheitsschädigende, umweltbelastende und geruchsintensive organische Stoffe enthalten.

Da für viele etablierte technische Prozesse bislang kein Ersatz für die eingesetzten organischen Lösemittel (z.B. Kohlenwasserstoffe) vorhanden ist, müssen zur Emissionsminderung technische Abluftreinigungsverfahren eingesetzt werden. Zur Emissionsminderung von lösemittelbelasteten Abluftströmen aus Anlagen von klein- und mittelständischen Betrieben (kmU) existieren bislang keine wirtschaftlich tragbaren Lösungskonzepte.

Die Abluft enthält i.d.R. eine Vielzahl von verschiedenen Luftverunreinigungen, deren Zusammensetzung und Menge nicht nur von der Anlagenart abhängig ist, sondern auch bei veränderlichen Betriebsbedingungen schwankt.

Als technische Lösung zur Reinigung geringer kohlenwasserstoffhaltiger Abluftvolumenströme eignen sich prinzipiell katalytische Verfahren. Diese müssen aber für Kleinemittenten wesentlich preisgünstiger, robuster, flexibler und einfacher zu betreiben sein als katalytische Systeme wie sie in industriellen Rauchgasreinigungsanlagen verwendet werden.

Stand der Technik der katalytischen Abluftreinigung

Die Totaloxidation eignet sich prinzipiell als end-of-the-pipe-Lösung zur Behandlung von Abluftströmen mit organischen Luftinhaltsstoffen unter Verwendung von Luftsauerstoff (Thermische Nachverbrennung-TNV und Katalytische Nachverbrennung-KNV) [2, 3]. Nach der Richtlinie VDI 3676 [2] können bei der katalytischen Nachverbrennung bei Temperaturen von 300-500 °C, je nach Anwendungsfeld, Umsatzraten von bis zu > 95% erreicht werden. Mit edelmetallgeträgerten Katalysatoren können sowohl aliphatische, aromatische, stickstoffhaltige und sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe oxidiert werden [4-8]. Dadurch ist ein breites Spektrum an organischen Abluftinhaltsstoffen oxidativ abbaubar. Die bisher angebotenen Module (Abgaskatalysatoren) sind aber für Kleinemittenten meist zu groß, sowie zu teuer bezüglich Anschaffungs- und Betriebskosten [9].

Ein geeigneter Oxidationskatalysator für kleine, dezentrale Reinigungseinheiten muss jedoch preisgünstig, robust und einfach in der Handhabung sein. Dies ist durch den Einsatz eines Katalysators mit metallischem Träger (z.B. Metallschäume) möglich.

2 Experimentelles

2.1 Katalysatorherstellung und Charakterisierung

Eine kurze Marktanalyse zeigte, dass es bislang nur wenige kommerzielle Anbieter von offenporigen Metallschäumen gibt, wobei die meisten vor allem Leichtmetallschäume anbieten. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden die in Abb. 1 dargestellten Metallschaumtypen (NC 0610 und NC 1723 der Fa. RECEMAT) eingesetzt:

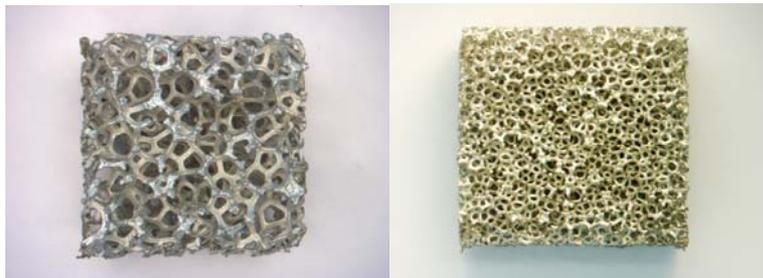


Abb. 1: Fotoaufnahmen der ausgewählten Metallschäume (Teilproben) aus Nickel/Chrom
rechts: Typ NC 0610; Porenanzahl: 6-10 ppi; Zusammensetzung: ca. 6-19% Cr, Rest Ni
links: Typ NC 1723; Porenanzahl: 17-23 ppi; Zusammensetzung: ca. 14-33% Cr, Rest Ni

Für die Versuche mit den Labortestreaktoren wurden aus den entsprechenden Ausgangsmetallschaumplatten Scheiben mit einem Durchmesser von 37 mm zugeschnitten ($\varnothing = 37$ mm, Dicke 10 mm).

Für den Katalysatorreaktor der Pilotanlage wurden aus den entsprechenden Ausgangsmetallschaumplatten (Typ NC 1723) Proben mit einem Durchmesser von 144 mm zugeschnitten ($\varnothing = 144$ mm, Dicke 10 mm).

Herstellung der Katalysatoren

Zur Entfernung von Verschmutzungen, Ölresten und Oxidschichten wurden die ausgeschnittenen Metallschäume einer Vorbehandlung unterzogen. Zuerst wurde ein alkalischer Reinigungsschritt, dann ein elektrochemischer Reinigungsschritt und zuletzt eine Dekapierung in verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

Das eigentliche katalytisch aktive Metall wurde durch einen elektrochemischen Prozess auf den Metallschaum aufgebracht. Für die elektrochemische Palladiumabscheidung wurde ein konventioneller Elektrolyt nach [10] mit Palladiumdiamminodinitrit als Palladiumausgangsverbindung verwendet. Als Anodenmaterial wurde platinisiertes Titanstreckmetall eingesetzt. Durch Variation der elektrochemischen Abscheideparameter (Stromdichte, Temperatur, Hydrodynamik etc.) ist eine unterschiedliche Belegung der Metallschaumoberflächen mit Palladium (Katalysatormetall) möglich.

Charakterisierung der Oberfläche der hergestellten Katalysatoren

Katalysator (neu): Nachdem die Metallschäume gereinigt und im vorliegendem Fall mit Palladium dotiert wurden, erfolgte an verschiedenen Katalysatoren eine Oberflächencharakterisierung mittels hochauflösendem Rasterelektronenmikroskop (REM). Zweck war die Feststellung des Ausgangszustands der Katalysatoroberfläche vor der Beaufschlagung mit Lösemittel und Temperatur, vor allem hinsichtlich der Palladiumverteilung auf der Metallschaumoberfläche.

Katalysator (gebraucht): Zur Oberflächencharakterisierung von gebrauchten Katalysatoren wurden exemplarisch zwei Metallschäume, die für eine Versuchsreihe zum Abbau von Lösemitteln im Labortestreaktor im Einsatz waren, mit dem REM untersucht. Zweck der Untersuchungen war die Charakterisierung des Endzustands der Katalysatoroberflächen nach der Beaufschlagung mit verschiedenen Lösemitteln und Temperaturbelastungen im Bereich von 250-500°C. Im Vordergrund stand der Nachweis von Palladium und dessen Verteilung auf den Metallschaumoberflächen.

In den Laborversuchsständen wurden verschiedene Lösemittel untersucht. Die Versuche erfolgten hierbei bei Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 14.000-32.000 h⁻¹. Die Reaktortemperaturen lagen für die feinporigen Katalysator-Metallschäume (NC 1723) bei 250-500°C und für die gröberen Katalysator-Metallschäume (NC 0610) bei 250-675°C. Die Rohgaskonzentrationen der einzelnen getesteten Lösemittel lagen im Bereich von 250-2.000 mg/m³.

Pilotanlage für die Feldversuche (Abgaskatalysatoreinheit)

Zur Überprüfung der im Labor erhaltenen Messwerte und der daraus errechneten Umsätze an Kohlenwasserstoffen wurde eine mobile Pilotanlage gebaut, die für einen maximalen Volumenstrom von 65 Nm³/h (Leistung des Drehkolbengebläses, Ansaugdruck 0,85 bar, Enddruck 1,08 mbar) ausgelegt war.

Der in der Anlage integrierte Rohrreaktor hat eine nutzbare Reaktorhöhe von 564 mm bei einer Gesamthöhe von 842 mm, der Innendurchmesser beträgt 148 mm, womit sich ein nutzbares Gesamtvolumen von 9,7 Liter ergibt (siehe Abb. 3). Der Reaktor ist aus Edelstahl 1.4301 in geschweißter Ausführung gefertigt und wird von außen, mittels zweier Heizmanschetten beheizt. Über Flansche, mit Rohranschlüssen mit 1 ¼ Zoll Außengewinde ist der Reaktor verschlossen. Das kohlenwasserstoffhaltige Rohgas wird über den Rohranschluss am unteren Flansch in den Reaktor eingeleitet. Das Reingas wird am oberen Ende in die Umgebung abgegeben. Seitlich am Reaktorkörper angebrachte Swagelok ¼ Zoll-Einschweißnippel dienen zur Aufnahme von Thermoelementen zur Regelung/Steuerung der Beheizung (über Heizregler) bzw. zur Temperaturkontrolle.

Die einzelnen Komponenten der kompletten Abgasbehandlungsanlage wurden in ein fahrbares Gestell montiert. Auf dem Gestell ist der Heizregler für die Mantelheizung des Reaktors, der Schaltschrank, der Datenlogger zur Messwerterfassung und die automatische Steuerung der Pilotanlage untergebracht (siehe Abb. 4).

Die folgende Abbildung 3 zeigt die aufgebaute Pilotanlage. Die Feldversuche wurden in einem Betrieb durchgeführt, der Glasfasermatten und Polyesterharze einsetzt, um glasfaserverstärkte Bauteile (z.B. Wasser- und Gulletanks) herzustellen. Bei der Verarbeitung im Betrieb werden die flüchtigen organischen Verbindungen Styrol (Hauptkomponente) und Aceton im Bereich von 200 - 400 mg/m³ Gesamtkohlenstoff emittiert, mittels einer Absauganlage in der Arbeitshalle erfasst und über einen Abluftkamin über Dach ins Freie abgeleitet.



Abb. 3: Pilotanlage mit Abgaskatalysator (Alu umwickelt, links) , Saugzuggebläse (blau) und Steuerung (grauer Schaltkasten) im Einsatz vor Ort



Abb. 4: Vor Ort aufgebaute Pilotanlage mit FID-Messgeräten und Datenerfassung

3 Ergebnisse

3.1 Ergebnisse (Herstellung und Charakterisierung)

Durch Variation der Stromdichte ($J = 0,5, 0,7, 1,0$ und $2,0 \text{ A/dm}^2$) konnte eine unterschiedliche Belegung der Metallschaumoberflächen mit Palladium ($0,07, 0,1, 0,4, 0,5, 1,2$ und $1,4 \text{ Gew.}\%$ Pd) als der eigentlichen katalytisch aktiven Komponente erreicht werden.

Katalysatoroberflächen (neu) vor Einsatz

Im Anschluss an die Dotierung/Beschichtung der Metallschäume mit Palladium erfolgte eine Oberflächencharakterisierung der beschichteten Metallschaumproben (Katalysatorschäume) mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Zweck war die Charakterisierung des Ausgangszustands der dotierten Metallschaumoberflächen (Morphologie).

Das Palladium wurde in granular-kugeligem Struktur auf der Metallschaumoberfläche abgeschieden. Durch Erhöhung der Stromdichte von $0,7 \text{ A/dm}^2$ auf 2 A/dm^2 wird bei gleicher Beschichtungszeit eine teilweise bis zu einer vollständigen Belegung der Metallschaumoberfläche mit Palladium erreicht. Die Größe der einzelnen granular-kugeligen Palladiumniederschläge beträgt zwischen $75\text{-}250 \text{ nm}$ (siehe Abb. 5 und 6). Das Palladium wird bevorzugt im Bereich von Korngrenzen des Substrates abgeschieden.

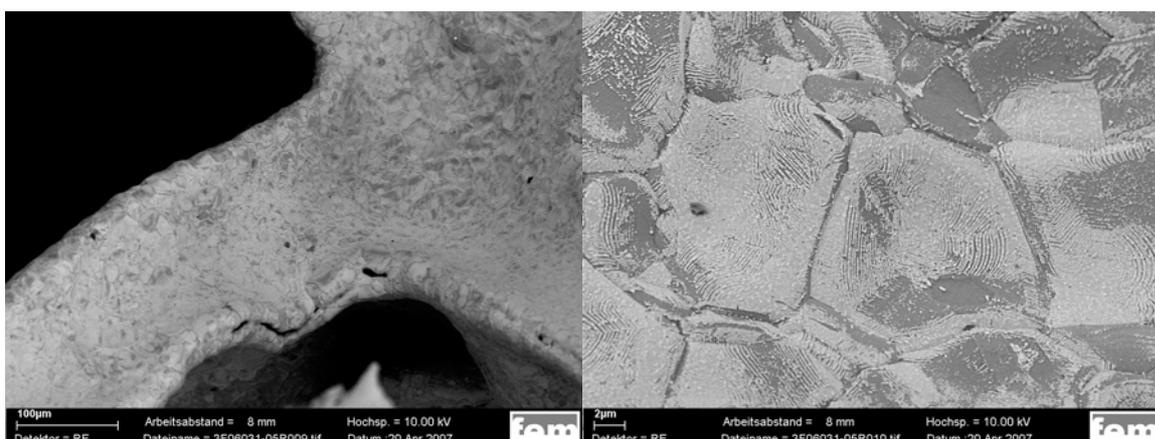


Abb. 5: Katalysatoroberfläche (neu), MS Typ NC 1723 mit Pd, $t=60\text{s}$, $I=0,7 \text{ A/dm}^2$, z.B. MS-Proben #38, #39 und #40; mittlere Pd-Belegung, sphärische Partikel

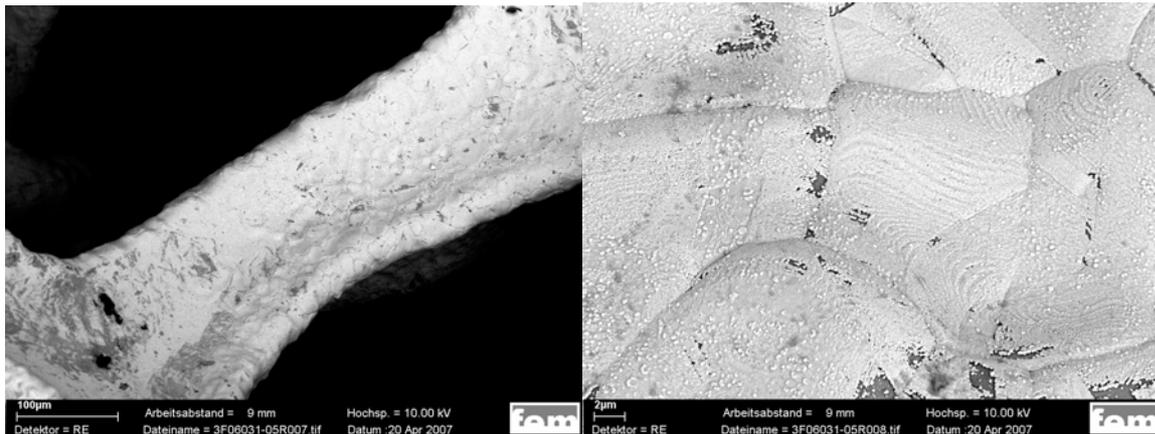


Abb. 6: *Katalysatoroberfläche (neu), MS Typ NC 1723 mit Pd, $t=60s$, $I=2 A/dm^2$, z.B. MS-Proben #43, #44 und #45; dichte Pd-Belegung, sphärische Partikel*

Katalysatoroberflächen (gebraucht) nach 185 Std. Laboreinsatz

An zwei gebrauchten Katalysatorschäumen wurde eine zusätzliche Charakterisierung der Materialoberflächen mit dem REM nach dem Reaktoreinsatz durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Bereiche (Mitte und Randbereich) an der Ober- und Unterseite der Metallschäume mit dem REM untersucht. Diese beiden Katalysatorschäume wurden zusammen in einem Laborversuchsstand für eine Reihe von Abbauprobungen mit verschiedenen Lösemitteln eingesetzt.

Die Palladiumbelegung der beiden Metallschäume betrug je ca. 1,2 Gew.%. Die reine Betriebszeit für diese beiden Katalysatorschäume lag insgesamt bei 185 Stunden. Wobei die Metallschäume maximal bis zu 475-500°C thermisch belastet wurden.

Nach einer Betriebszeit von 185 Stunden konnte kein nennenswerter Aktivitätsverlust der Katalysatorschäume festgestellt werden. Auf beiden untersuchten Metallschäumen war eindeutig Palladium nachweisbar. Die REM Aufnahmen weisen daraufhin, dass während der Betriebsphase eine leichte Oxidbildung auf der Pd-dotierten Metallschaumoberfläche eingetreten ist. Die partielle Oxidbildung bewirkt eine gewisse Vergrößerung der Reaktionsoberfläche. Die granular-kugelige Struktur der Palladiumpartikel bzw. Palladiumschichten ist weitgehend erhalten geblieben, wobei die oxidartigen Strukturen anscheinend eine erhöhte „Porosität“ aufwiesen (siehe Abb. 7 und Abb. 8). Die Morphologie der Palladiumoxide auf der Metallschaumoberfläche veränderte sich leicht von der Mitte bis zum Randbereich der Metallschäume hin.

An den „Anlassfarben“ lies sich bereits optisch erkennen, dass die Temperaturverteilung in den beiden Katalysatorschäumen im Laborreaktorbetrieb einen radialen Gradienten aufweist. Der Kernbereich wies eine andere „Oxidfarbe“ auf, als die äußeren Bereiche der Metallschäume.

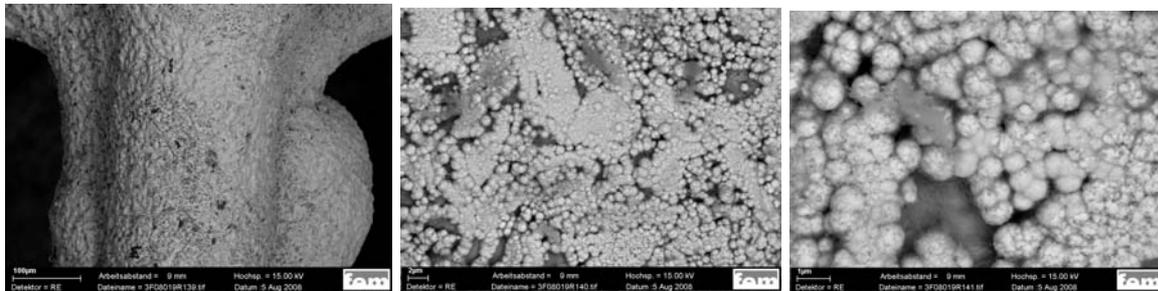


Abb.7: REM-Aufnahme: NC 1723, Probe # 46 (gebraucht), 1,2 Gew.% Pd

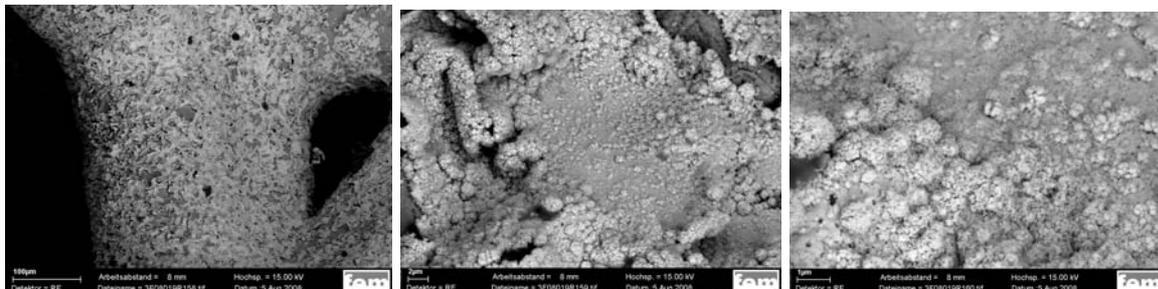


Abb. 8: REM-Aufnahme: NC 1723, Probe # 48 (gebraucht), 1,2 Gew.% Pd

Katalysatorregeneration

Laborversuche an einzelnen Katalysatormustern zeigten, dass die elektrochemisch beschichteten Metallschäume mit Druckluft von anhaftenden Staubpartikeln vorgereinigt werden können. Mit verdünnter Mineralsäure (verdünnte Salpeter oder Salzsäure) kann anschließend eine Regeneration vorgenommen werden, da die Katalysatorschicht (Palladium) als solche nicht durch das Beizmedium angegriffen wird. Nach diesen „Beizvorgang“ werden die Katalysator-Metallschäume mit VE-Wasser gut gespült und im Stickstoffstrom bei Raumtemperatur oder in einem Exsikkator mit Trockenmittel bei leichtem Unterdruck getrocknet.

3.2 Laborergebnisse (Katalysatoraktivität)

Einfluss des Edelmetallgehaltes auf den Stoffumsatz

Zuerst wurde eine Versuchsreihe zur katalytischen Oxidation zweier Lösemittel (n-Hexan und Toluol) sowohl in Abhängigkeit der Stoffkonzentration als auch in Abhängigkeit der Edelmetallbelegung der hergestellten Katalysatormuster durchgeführt. Die beiden Substanzen Hexan und Toluol wurden gewählt, um die Reaktionen von aliphatischen und aromatischen Systemen vergleichend bewerten zu können, wobei diese beiden Verbindungen stellvertretend für die Vielzahl an aromatischen und aliphatischen Lösemitteln, die in der Technik eingesetzt werden, stehen.

Die Versuchsergebnisse zeigten, dass bei einer vorgegebenen Raumgeschwindigkeit (RG) von 32.000 h^{-1} die beiden untersuchten flüchtigen organischen Verbindungen Hexan und Toluol bei Temperaturen von $350\text{-}375^\circ\text{C}$ zwischen 80% bis nahezu 100% katalytisch umgesetzt werden konnten.

In der Tabelle 1 sind zum Vergleich der Aktivität der einzelnen unterschiedlichen Katalysatormuster die Reaktortemperaturen angegeben, bei denen 80% Stoffumsatz ($T_{80\%}$) erreicht wurde. Die Umsetzung von n-Hexan ist bei den gegebenen Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Umsetzung von Toluol unvollständig. Um beide Reaktionen zueinander bewerten zu können, diente die $T_{80\%}$ -Temperatur als Vergleichsmaß.

Diese Ergebnisse zeigten, dass für den Abbau von Hexan bei einer Konzentrationserhöhung von 250 mg/m^3 auf 1.000 mg/m^3 Hexan in der Probeluft generell eine zunehmend höhere Reaktionstemperatur benötigt wird. Dies gilt sowohl für den feinen (NC 1723) als auch für den gröberen Metallschaumkatalysator (Typ NC 0610). Für Toluol ergibt sich hingegen bei einer Konzentrationserhöhung teilweise eine leichte Erniedrigung der Reaktionstemperatur. Toluol konnte teils bei $30\text{-}50^\circ\text{C}$ niedrigeren Reaktortemperaturen mit der gleichen Umsatzrate wie Hexan abgebaut werden.

Tab. 1: Versuchsreihe zum Abbau von Hexan und Toluol in Abhängigkeit vom Pd-Gehalt des Katalysators und der VOC-Konzentration

Katalysator-Nr.	Metallschaum-Typ	Pd-Belegung	Raumgeschwindigkeit (RG)	Rohgas-konzentration	T bei 80% Stoffumsatz T _{80%}
		[Gew.%]	[h ⁻¹]	[mg/m ³]	[°C]
n-Hexan					
#38	NC 1723	0,5	32.000	250	320
				550	332
				850	338
				1.000	341
#43	NC 1723	1,4	32.000	250	310
				550	315
				850	325
				1.000	330
#49	NC 1723	1,4	32.000	250	305
				550	316
				850	320
				1.000	320
#60	NC 0610	0,1	32.000	250	383
				550	404
				850	413
				1.000	395
#65	NC 0610	0,4	32.000	250	346
				550	352
				850	360
				1.000	362
Toluol					
#38	NC 1723	0,5	32.000	250	226
				550	234
				850	241
				1.000	248
#43	NC 1723	1,4	32.000	250	--
				550	269
				850	269 (92%)
				1.000	269 (95%)
#49	NC 1723	1,4	32.000	250	259
				550	225
				850	229
				1.000	232
#60	NC 0610	0,1	32.000	250	276
				550	277
				850	277
				1.000	278
#65	NC 0610	0,4	32.000	250	256
				550	272
				850	272
				1.000	246

Mit den Katalysatormustern mit geringerer Edelmetallbelegung (z.B. Probe #38) wurde ein um 10-20% geringerer Stoffumsatz bei gleicher Reaktortemperatur erreicht als mit den höher belegten Katalysatorschäumen (z.B. Probe #49).

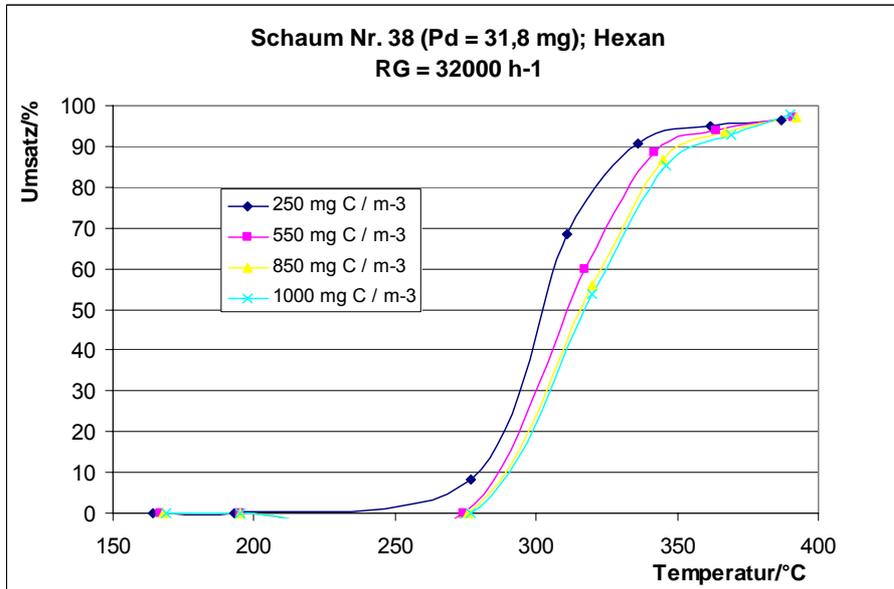


Abb.9: Stoffumsatz (Hexan) in Abhängigkeit der Versuchstemperatur

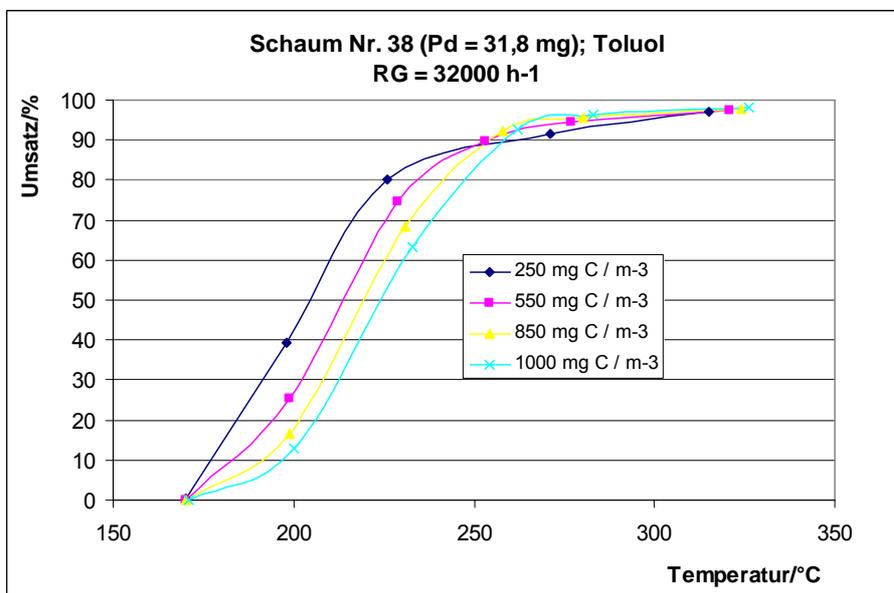


Abb. 10: Stoffumsatz (Toluol) in Abhängigkeit der Versuchstemperatur

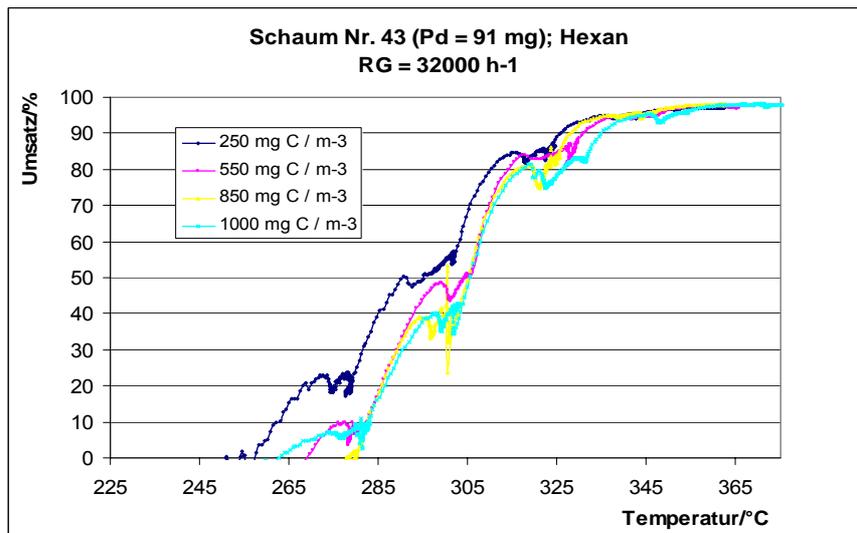


Abb. 11: Stoffumsatz (Hexan) in Abhängigkeit der Versuchstemperatur

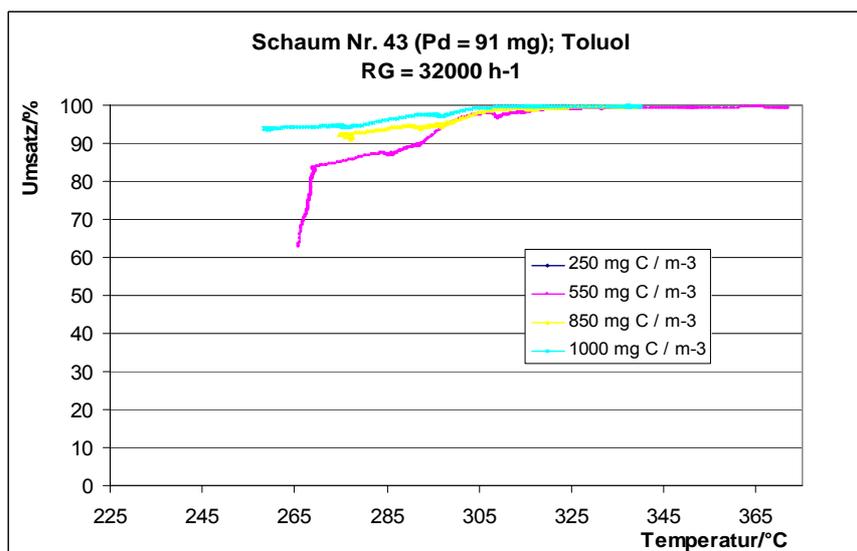


Abb. 12: Stoffumsatz (Toluol) in Abhängigkeit der Versuchstemperatur

Einfluss der Raumgeschwindigkeit und der VOC-Molekülstruktur

In zusätzlichen Versuchsreihen wurden weitere flüchtige organische Verbindungen (Lösemittel) miteinbezogen, die unterschiedliche Moleküllänge oder funktionelle Gruppen, wie z.B. Ester-, Alkohol- oder Ethoxygruppe, in der Molekülstruktur enthielten.

In der folgenden Tabelle 2 sind die flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aufgelistet, die mit einem Katalysatorbett, bestehend aus zwei Pd-beschichteten Metallschäumen, untersucht wurden. Die Palladiumbelegung je Katalysatorschaum betrug 1,2 Gew. %.

Die Versuchsergebnisse zeigten, dass die aufgelisteten Lösemittel bei den vorgegebenen VOC-Konzentrationen (von 500 mg/m³ bis 2.000 mg/m³ je nach VOC und Versuch), Raumgeschwindigkeit und Reaktortemperatur nahezu vollständig katalytisch abgebaut werden konnten.

In der Tabelle 2 sind die Katalysatortemperaturen aufgeführt, bei denen 50% bzw. 100% Stoffumsatz erreicht wurde. Der oxidative Abbau (Totaloxidation) wurde jeweils an einzelnen Lösemitteln im Testreaktor untersucht. Aus der Tabelle geht hervor, dass bis zu einer Raumgeschwindigkeit von 28.000 h⁻¹ die untersuchten Lösemittel bei Temperaturen von 275-400°C bis nahezu 100% umgesetzt werden konnten.

In dieser Versuchsreihe konnten die aromatischen Verbindungen Toluol und Xylol ebenfalls mit einer deutlich höheren Umsatzrate im Vergleich zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Hexan oder Octan - bei vergleichbarer Katalysatortemperatur und Raumgeschwindigkeit - abgebaut werden.

Tab. 2: Versuchsreihe zum Abbau von verschiedenen VOC in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit und VOC-Konzentration (Katalysatorproben: #46 und #48)

Lösemittel	RG	VOC-Konzentration	T bei 50% Stoffumsatz	T bei 99% Stoffumsatz
	[h ⁻¹]	[mg/m ³]	[°C]	[°C]
2-Buthoxyethanol	14.000	505	237	347
2-Buthoxyethanol	21.000	480	196	315
2-Buthoxyethanol	28.000	284	204	323
Hexan	14.000	840	331	412
Hexan	21.000	1.666	325	384
Hexan	28.000	1.470	308	393
Isobutylacetat	14.000	803	312	360
Isobutylacetat	21.000	1.781	292	367
Isobutylacetat	28.000	1.689	279	377
Isooktan	14.000	1.117	327	380
Isooktan	21.000	2.026	304	370
Isooktan	28.000	1.960	284	388
1-Propanol	21.000	1.568	242	342
1-Propanol	28.000	1.548	228	343
Octan	14.000	1.611	270	327
Octan	21.000	1.524	247	348
Octan	28.000	1.544	255	368
Toluol	14.000	1.574	209	237
Toluol	21.000	1.587	208	256

Elektrochemie

Toluol	28.000	1.568	196	287
Xylol	14.000	1.568	199	239
Xylol	28.000	1.568	184	274

Anmerkung:

Pd-Belagung je Metallschaum: ca. 1,2 Gew. %

Katalysatorschäume: #46 + #48

Reaktortemperatur T: Temperatur, gemessen nach dem zweiten Metallschaum

Die hergestellten neuartigen Katalysatoren zeigten damit eine besondere Aktivität bzw. Selektivität gegenüber aromatischen Verbindungen. Aliphatische Kohlenwasserstoffe oder VOC mit funktioneller Gruppe benötigten nachweislich eine höhere Reaktionstemperatur bei sonst gleichen Versuchsbedingungen.

Einfluss von Katalysatorgiften

In ergänzenden qualitativen Laborversuchen wurden die Katalysatorproben #46 und #48 mit potentiellen „Katalysatorgiften“ wie Schwefelwasserstoff (H_2S), Hexadecanthiol ($CH_3(CH_2)_{15}SH$) und Feinstaub (Holzpelletsasche) beaufschlagt. Nach der Belastung mit den verschiedenen Katalysatorgiften wurde der Katalysator jeweils erneut mit dem gleichen Lösemittel (Toluol) durchströmt, um die vorhandene Aktivität mit der ursprünglichen Katalysatoraktivität zu vergleichen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Aktivität des Katalysators durch den Einfluss von Schwefelwasserstoff, Hexadecanthiol oder Holzpelletsasche in der Probeluft lediglich um wenige Prozent abnahm.

Nach der Vergiftung mit Hexadecanthiol, Schwefelwasserstoff oder Holzpelletsasche brauchte der Katalysator eine ca. 20-30°C höhere Reaktortemperatur um wieder einen nahezu 100%-igen Stoffumsatz für Toluol zu erreichen. Nach der Wegnahme der Vergiftungstoffe reagierte der Katalysator auf Toluol nach wenigen Minuten mit fast gleicher Aktivität als vor den Vergiftungsversuchen.

3.3 Ergebnisse der Feldversuche mit der mobilen Pilotanlage

Gegen Ende der Projektlaufzeit wurde die mobile Pilotanlage bei einer Behälterbau-firma aufgestellt. Diese Firma stellt Bauteile aus glasfaserverstärkten Polyesterharzen her. Die Pilotanlage wurde über eine Bypassleitung an einen der beiden Abluftkamine der Produktionshalle angeschlossen. Während der Produktion wird ein Lösemittelgemisch das überwiegend Styrol mit geringen Anteilen an Aceton enthält in die Produktionshalle emittiert. Die bei der Verarbeitung entstehenden Styroldämpfe werden durch flexible Arbeitsplatzabsaugungen abgesaugt und getrennt über zwei Abluftkamine über Dach ins Freie abgegeben. Die Abluft enthält im Normalbetrieb der Produktionsanlage in den beiden Strängen maximal 250-300 mg/m³ Kohlenwasserstoffe (Sammler Süd) bzw. maximal 350-400 mg/m³ Kohlenwasserstoffe (Sammler Nord). Die Abluftmenge beträgt ca. 3.390 m_N³/h (Sammler Süd) bzw. 1.330 m_N³/h (Sammler Nord). Gelegentlich wird der Abluft ein Duftöl zur Maskierung des unangenehmen Geruches beigefügt.

Es wurde an zwei Tagen im Abstand von einer Woche Emissionsmessungen an der Pilotanlage durchgeführt. Während dieses Zeitabstandes (1 Woche) war die Pilotanlage im Bypassbetrieb an der Abluftanlage vor Ort angeschlossen und der Katalysator wurde während der Produktion mit Schadstoffen beaufschlagt. Die mobile Pilotanlage wurde mit einem flexiblen Rohrschlauch an die Abluftleitung eines Abluftkamins angeschlossen und die Abluft mittels des Saugzuggebläses durch den Katalysator geleitet. Die Gesamtkonzentration an organischen Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, angegeben als Gesamtkohlenstoff C) im Roh- und Reingas wurde mit Hilfe von Flammenionisationsdetektoren ermittelt und zusammen mit anderen Prozessdaten (Reaktortemperaturen) aufgezeichnet.

Der Katalysatorreaktor enthielt zunächst nur drei Katalysatorplatten mit einem Katalysatorvolumen von ca. 0,52 Liter, die Katalysatortemperatur wurde auf 350°C eingestellt. Bei diesen ersten Messungen konnten bei einem Rohgasgehalt an Kohlenwasserstoffen von ca. 280 mg/m³ lediglich Umsätze bis 57% erzielt werden. Die Raumgeschwindigkeit (RG) betrug hierbei ca. 4.000 h⁻¹, gleichbedeutend mit einem Abluftvolumenstrom durch den Abgaskatalysator von 2,1 m³/h. Nach diesen Messungen wurden drei weitere Katalysatorschäume in den Reaktor eingebaut und darauf anschließend die Optimierungsarbeiten zur Bestimmung der geeigneten Raumgeschwindigkeit bei vorgegebenem Reingasgehalt an Kohlenwasserstoffen von kleiner 50 mg/m³, und der zur Erzielung des entsprechenden Umsatzes notwendigen Katalysatortemperatur begonnen. Teilergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen 13 und 14 dargestellt.

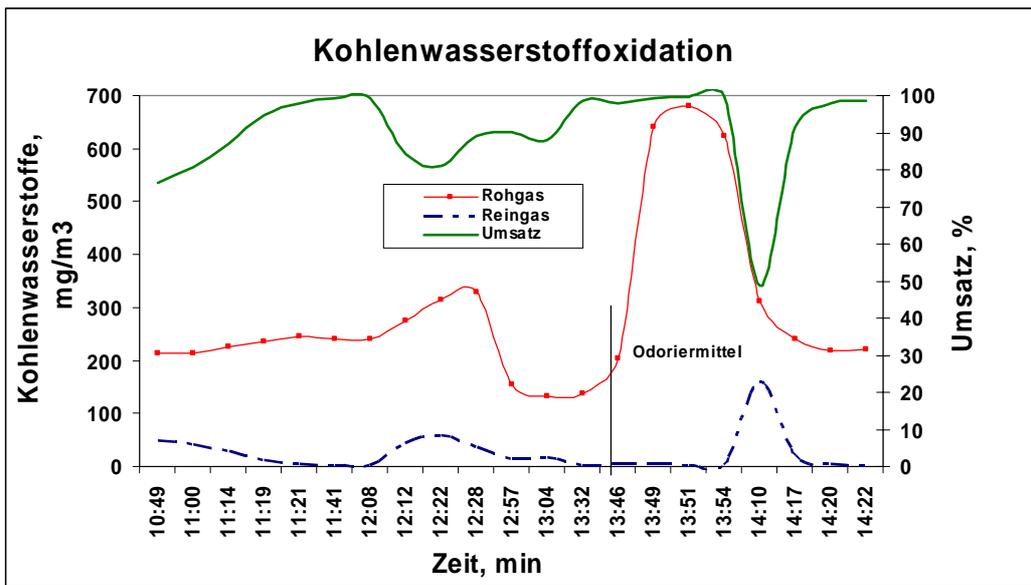


Abb. 13: Feldversuch - Umsatzverlauf in Abhängigkeit von der Rohgaskonzentration

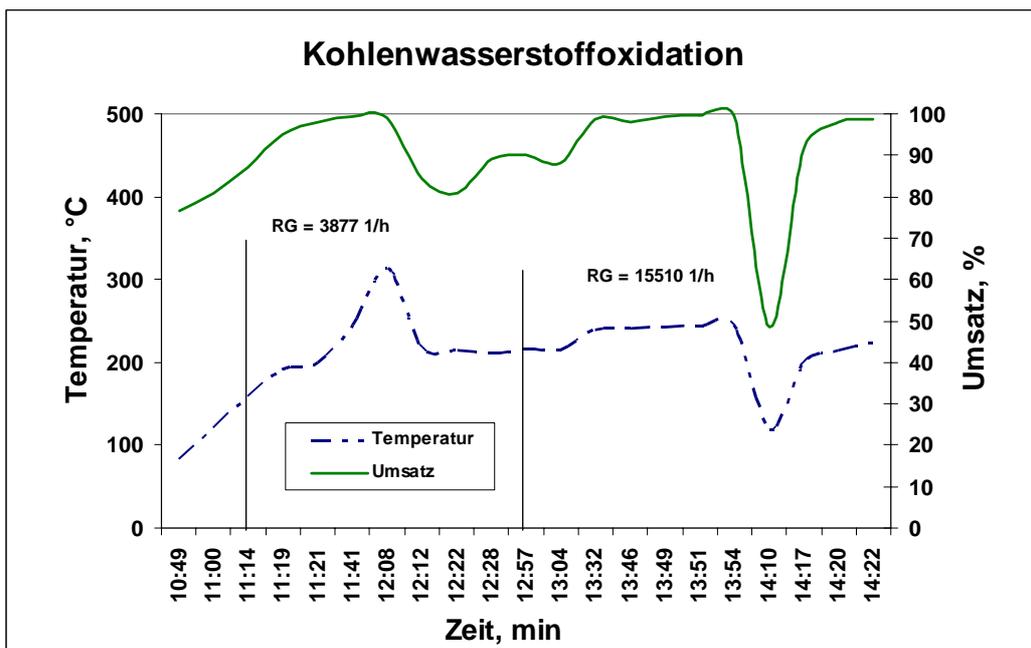


Abb. 14: Feldversuch - Umsatzkurve in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur

Der Abluftvolumenstrom durch den Katalysator wurde von 4 m³/h bis 16 m³/h (entspricht einer RG von ca. 3.850 h⁻¹ bzw. von ca. 15.500 h⁻¹) variiert. Bei dieser Raumgeschwindigkeit und einer Katalysatortemperatur von ca. 250°C konnten Kohlenwasserstoffumsätze von über 90% ermittelt werden. Der Reingasgehalt an Kohlenwasserstoffen war dabei unter 50 mg/m³.

Gegen 13:46 Uhr wurde vom Betreiber zur Maskierung der Gerüche ein Orangenölkonzentrat der Abluft zugegeben, wodurch die Rohgaskonzentration auf über 600

mg/m³ Kohlenwasserstoffe anstieg. Diese hohe Kohlenwasserstoffkonzentration war bei den eingestellten Parametern (Raumgeschwindigkeit und Reaktortemperatur) nur noch zu ca. 50% abzubauen (siehe Abb. 13 und 14). Gegen Ende der Messungen wurden noch höhere Raumgeschwindigkeiten als 15.500 h⁻¹ eingestellt, wobei der Umsatz analog dazu leicht zurückging.

Am zweiten Messtermin wurde die Temperatur des Katalysators wiederum auf 250°C eingestellt, die Raumgeschwindigkeit wurde von ca. 15.500 h⁻¹ bis ca. 19.250 h⁻¹ variiert. Bei der höheren Raumgeschwindigkeit ging der Kohlenwasserstoffumsatz von 96% auf 90% zurück. Das ist vor allem auf die fallende Reaktortemperatur zurückzuführen, die bei dem hohen Gasvolumenstrom von 20 m³/h nicht mehr bei 250°C aufrecht zu halten war. Als optimaler Betriebsparameter erwies sich bei 250°C Katalysatortemperatur eine Raumgeschwindigkeit von ca. 17.500 h⁻¹ (= Abluftvolumenstrom durch die Pilotanlage von 18 m³/h).

Bei einer Rohgaskonzentration von ca. 200 mg/m³ waren bei diesen Bedingungen Reingaskonzentrationen von 5-20 mg/m³ erreichbar.

3.4 Wirtschaftliche Bedeutung für die Praxis

Mit der Entwicklung eines kostengünstigen, robusten und flexibel einsetzbaren Katalysators zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Abluft ergibt sich die wirtschaftliche Bedeutung auf Seiten der Anwender und Anlagenbauer.

Der entwickelte Katalysator könnte durch seine technisch einfache Herstellung und einfache Applikation eine erschwingliche Alternative zu den derzeit angewandten Abluftreinigungsverfahren darstellen.

Kleine und mittlere Unternehmen werden durch die Investition zur Abluftreinigung nicht in Ihrer Existenz gefährdet und könnten so Ihre Akzeptanz in der umliegenden Bevölkerung erhöhen. Der Einbau in Neu- bzw. bestehende Anlagen kann von Ingenieurbüros geplant und von kleinen, innovativen Anlagenbauern mit normalen planungstechnischem Aufwand durchgeführt werden.

Mit dem In-Kraft-Treten der 31. BImSchV werden insbesondere kleine und mittlere Unternehmen der lösemittelverarbeitenden Industrie (z.B. Kfz - Reparaturlackierbetriebe) zur drastischen Senkung der Lösemittelanteile in der Abluft aufgefordert. Solche Betriebe mussten bis November 2004 einen Reduktionsplan an die für sie zuständige Behörde einreichen und diesen bis zum Jahr 2007 auch umsetzen. Für solche Unternehmen könnte der neu entwickelte Metallkatalysator eine wirtschaftlich gute Lösung zur Reduktion von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] 31. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Ablagen - 31. BImSchV; Fassung vom 21. August 2001 (BGBl. I. S. 2180)
- [2] VDI-Richtlinien, VDI 3676: Katalytische Verfahren zur Abgasreinigung, Juni 1990 (1990)
- [3] Bajohr S., Reimert R.: Katalytische Reinigung von Rohgasen aus der Pyrolyse und der Vergasung von Biomasse und Müll. Chem.-Ing.-Tech. 73 (2001) (8) 1068-1071
- [4] Kašpar J., Fornaiero P., Hickey N. : Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. Catalysis Today 77 (2003) 419-449
- [5] Twigg M.V.: Automotive Exhaust Emissions Control. Plat. Met. Rev. 47 (2003) (4) 157-162
- [6] Schlangen J.W.A., Neuhaus G.W., Madani M., Maier W.F.: Unterschiede in der Totaloxidation organischer Verbindungen an heterogenen Platin- und Palladiumkatalysatoren. J. Prakt. Chem. 334 (1992) 465
- [7] Ordóñez S., Bello L., Sastre H., Rosal R., Diez F.V.: Appl. Catal. B: Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst. Appl. Catal. B: Environ. 38 (2002) 139-149
- [8] Sklorz M., Schnelle-Kreis J. et al.: Schlussbericht. Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogas-Verbrennungsmotoren. Projekt des Bayerischen Instituts für Angewandte Umweltforschung und -technik im Auftrag des LfU Bayern, Oktober 2003
- [9] Radeke K.-H., Zabka A., Kussin P., Wutzler R., Reichert F.: Kinetik der Totaloxidation organischer Luftverunreinigungen an kommerziellen Katalysatoren. Chem.-Ing.-Tech. 74 (2001) (1-2) 128-130
- [10] N.N.: Galvanische Abscheidung von Palladium und Palladiumlegierungen; Sonderdruck aus den Heften 7-9, Band 84 (1993) der Fachzeitschrift Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau
- [17] Gaida B., Aßmann K. (Hg.). Technologie der Galvanotechnik. 1. Auflage, Eugen Leuze Verlag, Saulgau, 1996, S. 447-449

Danksagung

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. und dem Bundeswirtschaftsministerium für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten im Rahmen des Forschungsvorhabens AiF 14802 N.

Ein aus den Haushaltsmitteln des BMWi über die



gefördertes Forschungsvorhaben

Projekt: AiF 14802 N
Projektlaufzeit (01.07.2006 – 30.09.2008)

Ansprechpartner: Dr. Reinhard Böck, e-mail: boeck@fem-online.de
Dr. Egon Erich, e-mail: erich@iuta.de