

**SCW Process Technology Development GmbH  
Volmerstr. 7B (UTZ)  
12489 Berlin**

## **ABSCHLUSSBERICHT ZUM PROJEKT 13N7548/3**

Thema: Grundlegende Untersuchungen zum Wirkmechanismus von  
Katalysatoren innerhalb und/oder nachgeschaltet einer kalten  
Plasmaentladung

Zeitraum: 01.07.99 - 30.09.02

Bearbeiter: Dr. M. Wilde  
Dipl.-Ing. M. Marschall  
Dr. M. Weber

Berlin, 18.10.2002

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Förderung des Projekts.

Unser Dank gilt weiterhin den Herren Dr. R. Fellenberg und M. Faber vom VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, Düsseldorf, für die engagierte Betreuung im Verlauf der Arbeiten.

Wesentlich für das Gelingen des Projekts war die kollegiale, unkomplizierte Zusammenarbeit mit allen Partnern des Verbunds. Besonders hervorheben möchten wir den stimulierenden Einfluss des engen Zusammenwirkens mit den Kollegen vom I.U.T. Institut für Umwelttechnologien GmbH auf den Fortgang unserer Arbeiten.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Oxidation von Chlororganika	5
2.1. Methylenchlorid	5
2.1.1. Katalysatorvorauswahl	5
2.1.2. Katalysatorherstellung im Technikumsmaßstab	11
2.1.3. Versuche zur Regenerierbarkeit des Katalysators	13
2.1.4. Kinetik der Umsetzung von Methylenchlorid mit Ozon	14
2.2. Dichlorethylen	19
2.3. Tests mit Tabletten	24
3. Oxidation halogenfreier Modellverbindungen	24
3.1. Toluol	24
3.2. Ethylacetat	30
4. Oxidation von Kohlenmonoxid	31
4.1. Oxidkatalysatoren	31
4.2. Edelmetallkatalysatoren	33
5. Zusammenfassende Diskussion	41
6. Zusammenfassung	44
7. Literatur	45

## 1. Einleitung

Die strenger werdenden gesetzlichen Regelungen zur Reinhaltung der Luft erfordern zunehmend auch die Beseitigung geringer Schadstoffkonzentrationen aus der Abluft. Bei Gehalten, die erheblich unter den für eine autotherme Verbrennung benötigten liegen, werden dann erprobte thermische bzw. katalytische Prozesse energetisch uneffektiv. Eine Möglichkeit, die Schadstoffzerersetzung unter Einsatz geringer Energiemengen zu bewirken, besteht in der Anwendung eines nichtthermischen Plasmas [1,2]. Damit entfällt nach den bisherigen Erfahrungen aber nicht der Einsatz von Katalysatoren, denn bei sinnvollem Energieeintrag sind weder vollständiger Umsatz noch vollständige Mineralisierung (zu CO und CO<sub>2</sub>) zu erwarten; zudem muss das gebildete Ozon zersetzt werden. Offensichtlich bedeutet darüber hinaus die Kombination von Ozonabbau und Komplettierung der Schadstoffoxidation eine bessere Energieausnutzung.

Die wichtigste Bedingung für einen Katalysator in diesem Rahmen ist eine hohe Wirksamkeit bei möglichst niedriger Temperatur. Es ist eine Reihe von Problemen vorherzusehen, mit denen ein Tieftemperaturkatalysator zurechtkommen muss: Selbst bei niedrigen Konzentrationen sind hohe Bedeckungsgrade anzutreffen. Deshalb kann einerseits die Endprodukt-desorption geschwindigkeitsbestimmend werden [3], andererseits ist eine negative Reaktionsordnung in Bezug auf ein Einsatzprodukt möglich [4]. Zudem ist die feste Adsorption von Zwischenprodukten möglich, die nur langsam umgesetzt werden. All dies führt zur Selbstvergiftung. Es war also wichtig, die Tests bis zum stationären Zustand des Katalysators zu fahren bzw. das Desaktivierungsverhalten zu beobachten. Auch Wasser ist im Tieftemperaturbereich ein wirksameres Katalysatorgift als bei hohen Temperaturen. Die für die Umgebungsluft typischen Wasserdampfpartialdrücke sind zudem um Größenordnungen höher als jene der Schadstoffkomponenten. Es wurde schnell klar, dass „trockene“ Bedingungen ungeeignet für die Katalysatorauswahl sind. Nahezu alle Tests wurden in Gegenwart von 1,2 Vol-% Wasser durchgeführt. Die bisher aufgeführten Probleme sind mit der (thermodynamisch bedingten) hohen Bedeckung des Katalysators verbunden. Auf der anderen Seite ist gut bekannt, dass im Falle aktivierter Adsorption (aus kinetischen Gründen) die Reaktion bei zu niedriger Temperatur stark gehemmt wird. Das gilt natürlich auch für andere geschwindigkeitsbestimmende Schritte entsprechend der Aktivierungsenergie.

Zu den allgemeinen Problemen der Arbeit von Tieftemperaturkatalysatoren kommt hinzu, dass im Verbund Methylenchlorid, Toluol und Ethylacetat als Modellsubstanzen für die verschiedenartigen Schadstoffe vereinbart worden waren, also recht unterschiedliche Stoffe zu aktivieren und umzusetzen waren. Darin bestand aber auch die Chance für die Eigenentwicklung von Katalysatoren: Es erwies sich, dass allein mit dem Screening kommerzieller Katalysatoren zufriedenstellende Lösungen nicht zu finden waren.

Die Arbeiten beschränkten sich im Wesentlichen auf die Entwicklung von dem Plasmareaktor nachgeschalteten Katalysatoren. Dafür waren hauptsächlich drei Gründe maßgeblich: Erstens scheint nach den bisherigen Erfahrungen ein nachgeschalteter Katalysator sowieso unumgänglich zu sein (Ozonzerersetzung!). Zweitens wurden mit einem Katalysator im Plasmareaktor wenig ermutigende Ergebnisse erzielt, was sich auch in der neueren Literatur widerspiegelt [5,6]. Drittens gelang es - obwohl bisher nur wenige systematische Untersuchungen über die Zersetzung von Schadstoffen an einem nichtthermischen Plasma bzw. einem Ozonisator nachgeschalteten Katalysatoren publiziert wurden [1,2,7,8] - , in relativ kurzer Zeit zu erfolgversprechenden Ansätzen zu kommen, die ausgebaut werden sollten. Im Endeffekt wurden zwei Katalysatoren entwickelt, die Vorteile gegenüber den bisher bekannten aufweisen.

Ein relativ großer Teil der Experimente wurde in Gegenwart nur geringer Ozonmengen durchgeführt. Das rührt daher, dass im Verbund die Vorgabe vereinbart wurde, die dem Plasmareaktor zugeführte Energie auf 10 Wh/Nm<sup>3</sup> zu begrenzen. Es zeigte sich aber im Laufe der Zeit, dass der uns zur Verfügung gestellte Barrierenreaktor [2], der bei den angewendeten relativ geringen Strömungsgeschwindigkeiten mit nur zwei Scheiben arbeiten musste, im Vergleich zu den anderen Reaktoren untypisch niedrige Ozonmengen produziert. Deswegen wurde ein weiterer Teil der Experimente mit Ozonkonzentrationen durchgeführt, die erfahrungsgemäß für die vorgegebene Energie typisch sind [9].

Eine abschließende Vorbemerkung gilt dem relativ breiten Raum, der der CO-Oxidation gewidmet wurde. Die entsprechenden Untersuchungen waren zunächst als Behandlung eines Randproblems zur Überbrückung der Zeit bis zur Anlieferung des Plasmareaktors und des GC-MS-Geräts konzipiert. Vorab stand außer Frage, dass mit dem begrenzten Energieeintrag in den Plasmareaktor eine im

Wesentlichen vollständige Oxidation bis zum  $\text{CO}_2$  nicht zu erzielen ist. Auch die nur eingeschränkte Weiteroxidation von CO am nachgeschalteten Katalysator im Falle des Abbaus von Chlororganika kam nicht allzu überraschend, da Chlor als Katalysatorgift für eine Reihe von Reaktionen bekannt ist (s. [10] und dort zitierte Literatur). Schließlich mussten wir aber auch feststellen, dass selbst bei der Tieftemperaturoxidation chlorfreier VOCs die CO-Oxidation durch Ablagerungen auf dem Katalysator erheblich inhibiert ist. Da die Arbeiten einerseits durch das Interesse an Möglichkeiten zur kompletten CO-Oxidation und andererseits durch ermutigende Zwischenergebnisse motiviert wurden, konnte die Entwicklung bis zu einem Katalysator vorangetrieben werden, der gut geeignet ist zur CO-Oxidation bei Raumtemperatur und typischen Wasserdampfpartialdrücken.

## 2. Oxidation von Chlororganika

### 2.1. Methylenchlorid

#### 2.1.1. Katalysatorvorauswahl

Die Totaloxidation von Methylenchlorid gehört zu den schwierigeren Problemen der Schadstoffbeseitigung. Für ein technisches Verfahren der katalytischen Abgasreinigung werden für verschiedene Chlorkohlenwasserstoffe Belastungen bei  $400\text{ °C}$  vorgeschlagen, die 95 % Zerstörung gewährleisten [11]. Die Skala reicht von 6 000 bis 30 000 v/h; Methylenchlorid erfordert die geringste Belastung.

Die Kernstücke des experimentellen Aufbaus bestanden aus einem Glasbarrierenreaktor [2] für die Reaktionen im nichtthermischen Plasma sowie aus einem katalytischen Reaktor mit Fritte und innen angebrachtem Thermoelement(Strömungsrohr). Die Gasströme wurden mit Massendurchflussreglern dosiert. Die Einstellung des Wassergehaltes erfolgte über einen thermostatierten Sättiger. Diesen Sättiger passierte nur die  $\text{CO}_2$ -freie Luft; der um zwei Größenordnungen geringere Prüfgasstrom (Methylenchlorid in synthetischer Luft) wurde danach zugeführt. Mit Plasmafahrweise bezeichnen wir Versuche, in denen der Gesamtstrom über den Plasmareaktor gefahren wurde. Unter Ozonfahrweise verstehen wir Versuche, in denen der Hauptstrom an (feuchter) Luft über den Plasmareaktor geleitet, der geringe VOC/Luft- Teilstrom aber erst vor dem katalytischen Reaktor zugemischt wurde. Zur Analyse der Reaktionsprodukte diente ein GC-MS-Gerät Saturn 2000 von VARIAN in on-line-Kopplung.

Die CO/ $\text{CO}_2$ -Analytik erfolgte unabhängig davon on-line an einer 2 m-Carboxen-1000-Mikropacksäule. Nach der Trennsäule wurde Wasserstoff zugespeist, so dass sowohl CO als auch  $\text{CO}_2$  bei  $380\text{ °C}$  an einem Nickelkatalysator zu Methan umgewandelt werden konnten. Das ermöglichte eine hochempfindliche quantitative Bestimmung mittels Flammenionisationsdetektor.

Mit Plasma ( $10\text{ Wh/Nm}^3$ ) allein konnten wir keinen messbaren Abbau von Methylenchlorid erzielen. Im Weiteren wurde nach der Ozonfahrweise verfahren. Der Methylenchloridgehalt betrug 50 ppm, der Wassergehalt 1,2 Vol-%.

Chlor ist wohlbekannt als Katalysatorgift (vgl. [10] und dort zitierte Literatur). Die Anfangsaktivität eines chlorfreien Katalysators ist also von geringem Interesse. Um nicht zu viel Zeit zur Erlangung aussagefähiger Aktivitätsdaten zu benötigen, wurden die Katalysatoren unter harten Bedingungen (beschleunigte Alterung) eingefahren:  $150\text{ °C}$ ,  $40\,000\text{ Ncm}^3/\text{g}_{\text{Kat}}\cdot\text{h}$ ,  $15\text{ Wh/Nm}^3$ . Dabei wird Chlor auf dem Katalysator akkumuliert, und die Katalysatoraktivität nimmt ab. Erst danach erfolgten die Messungen bei  $10\text{ Wh/Nm}^3$ . Spätere Bestimmungen der Ozonkonzentration ergaben, dass bei  $15\text{ Wh/Nm}^3$  50 ppm Ozon gebildet wurden und bei  $10\text{ Wh/Nm}^3$  25 ppm.

Mit Edelmetallkatalysatoren (Pt-, Pd- und Au-haltige Proben) wurden nur unbefriedigende Umsätze von 10 % oder darunter erreicht. Ein Ozondurchbruch wurde nicht beobachtet. Die Katalysatoren sind zur Ozonersetzung fähig, aber nicht ausreichend zur Methylenchlorid-Aktivierung.

Es sei vermerkt, dass die Prüfung auf Ozondurchbruch mit Hilfe von KI-Stärke-Papier erfolgte. Das Nichtauftreten einer Blaufärbung belegt die Abwesenheit von Ozon. Wenn wir dagegen im Weiteren von einem Ozondurchbruch schreiben, müsste es korrekter heißen: Durchbruch eines Gases, das KI zu oxidieren vermag (also z.B. auch  $\text{Cl}_2$ ).