



Pall Corporation

Durchbruch der breiten Anwendung von Vakuumverfahren beim Einsatzhärten – DAVE

Ergebnisse des Teilprojektes 4: Technische Abgasreinigung



DAVE - Workshop

Dr. Manfred Nacken

Karlsruhe, 4.12.07

DAVE

Durchbruch der breiten Anwendung von
Vakuumverfahren beim Einsatzhärten

Pall Filtersystems GmbH
Werk Schumacher Crailsheim



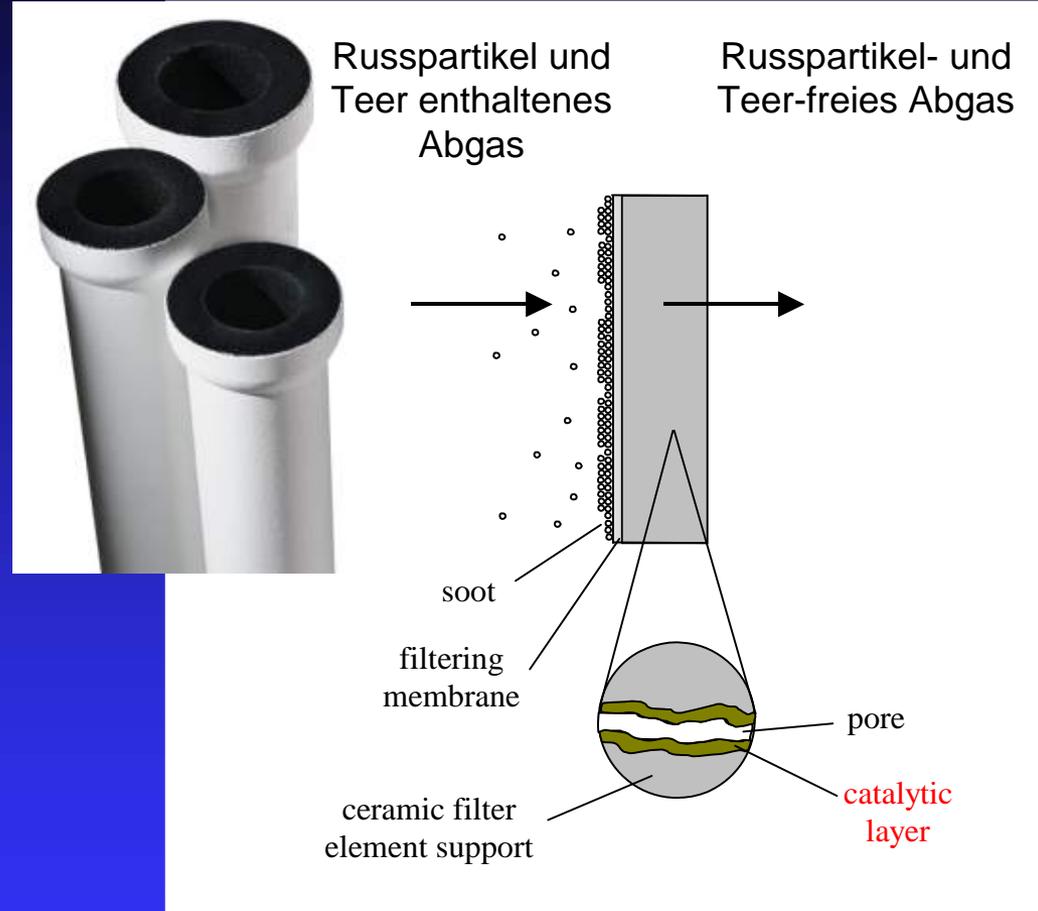
Filtration. Separation. Solution.SM



1. Zielstellung der technischen Abgasreinigung



Katalytische
Aktivierung



Heißgasfilterelement
„DIA-SCHUMALTH®“

Katalytisches Filterelement

Vorangegangene Entwicklungsarbeiten vor dem Start des DAVE-Projektes



-> M. Nacken, S. Heidenreich, *CAV*, 1/2007

-> M. Nacken, S. Heidenreich, M. Hackel, G. Schaub,
Appl. Catal. B. Environm. 70 (2007) 370 - 376

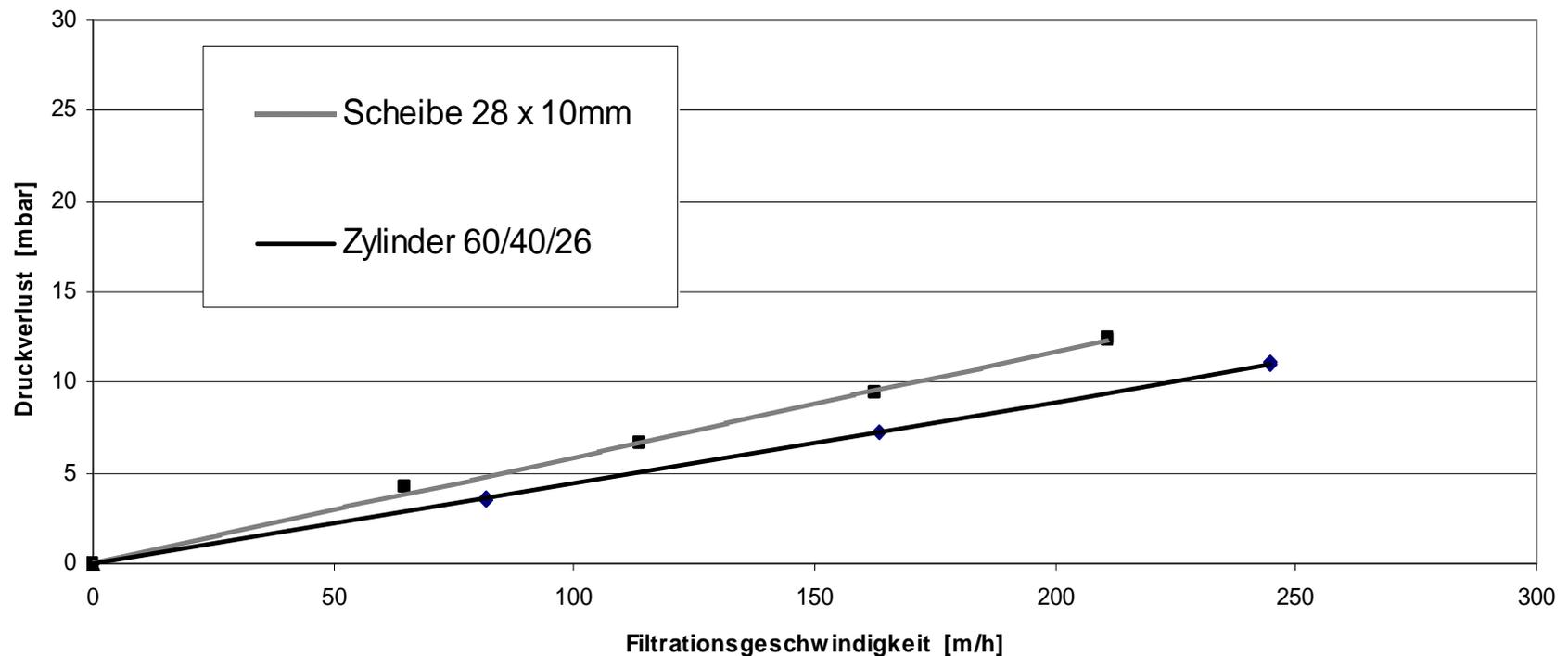
**Katalytische Filterelemente für die kombinierte
Partikel- und Stickoxid-Entfernung**

2. Entwicklung des Katalytischen Filterelementes auf Laborskala

Präparationsverfahren zur Herstellung von katalytischen Filterelementen

- (a) Herstellung von stabilen Imprägnierungslösungen von geeigneten Katalysatorsupportmaterialien
- (b) Auftragung der Katalysatorsupportmaterialen auf einer Filterscheibe (-> Messung der katalytischen Aktivität) und Filterzylinder der Abmessung 60/40 x 50 mm (herunterskalierter Prototyp) durch Imprägnierung
- (c) Trocknung und Temperaturbehandlung (zur Fixierung des Katalysatorsupportmaterials)
- (d) Herstellung von Imprägnierungslösungen der katalytisch aktiven Komponente
- (e) Auftragung der katalytisch aktiven Komponente durch Imprägnierung der mit dem Katalysatorsupportmaterial beschichteten Filterkeramik
- (f) Trocknung und finale Sinterung
- (g) Charakterisierung der katalytischen Filterkeramik bezüglich Druckverlust  Pall Corporation und katalytischen Aktivität (-> EBI)

2. Entwicklung des Katalytischen Filterelementes auf Laborskala



⇒ 28 mm-Scheibe (90 m/h und 25°C: 5.1 mbar): Geeignetes Modell für einen Filterzylinder (4.1 mbar) ⇒ Aktivitätsscreening an 28 mm-Scheiben

⇒ nach katalytischer Aktivierung: Anstieg um ca. 0.7 mbar bei 90 m/h und 25°C bei einer 28 mm-Scheibe

2. Entwicklung des Katalytischen Filterelementes auf Laborskala

Zusammensetzung des zu reinigenden Pyrolysegases bei Einsatz von Ethin als Aufkohlungsgas (Inlet für das katalytisches Filterelement):

Components of the pyrolysis gas	[ppmV]
Ethine	4691
Propine	196.9
1-Buten-3-ine	13.3
Benzene	54.5
Toluene	2.99
Ethylbenzene	2.9
m und p-Xylene	4.3
o-Xylene	8.1
Indene	8.4
Naphthalene	7.4

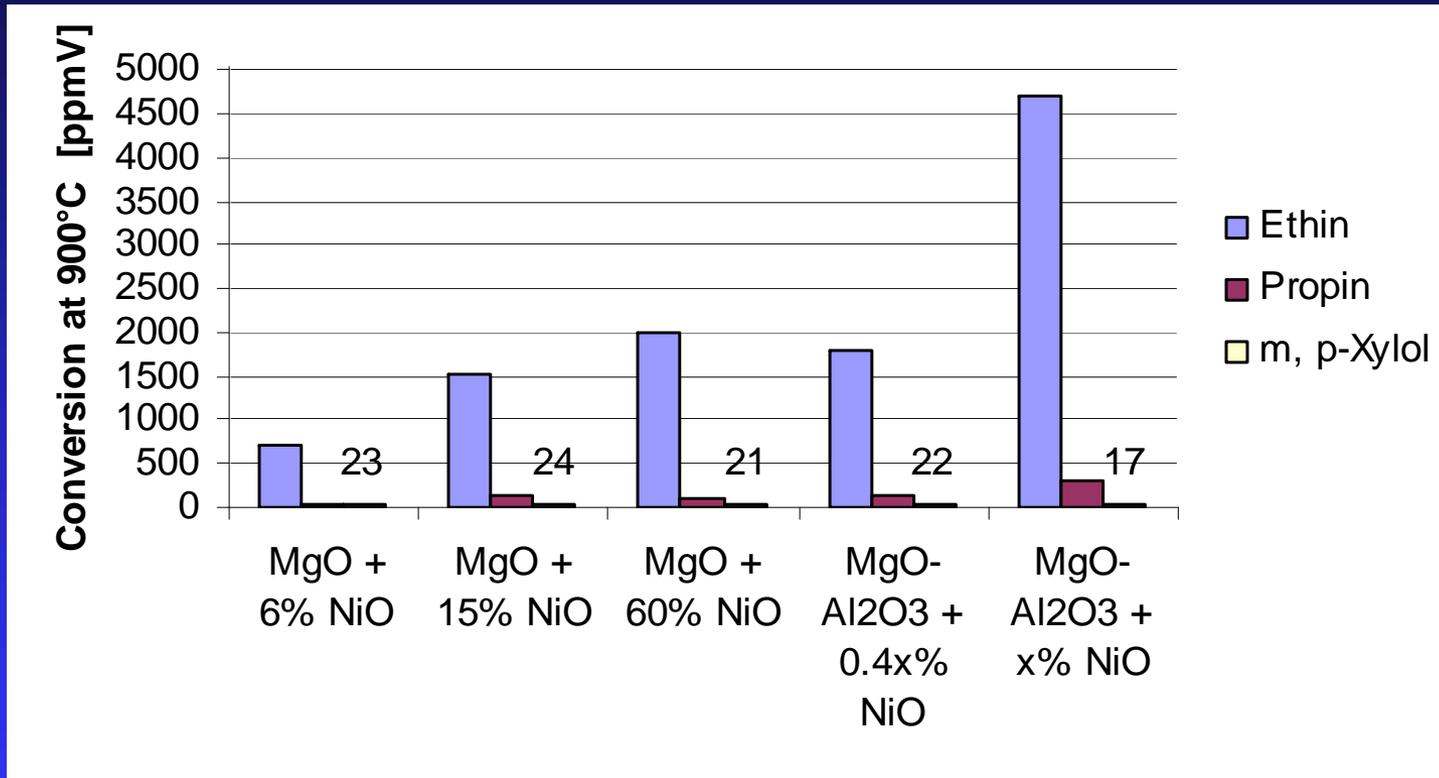
→ Einstellung eines konstanten H/C = 8 mit Wasserstoff

-> Hauptkomponente im Abgas ist Ethin (ca. 0.47 vol%) aufgrund der Überschussdosierung

-> Konzentration der Teerverbindungen (z.B. Naphthalen): < 10 ppmV

2. Entwicklung des Katalytischen Filterelementes auf Laborskala

a.) Bestimmung des katalytisch aktivsten Systems

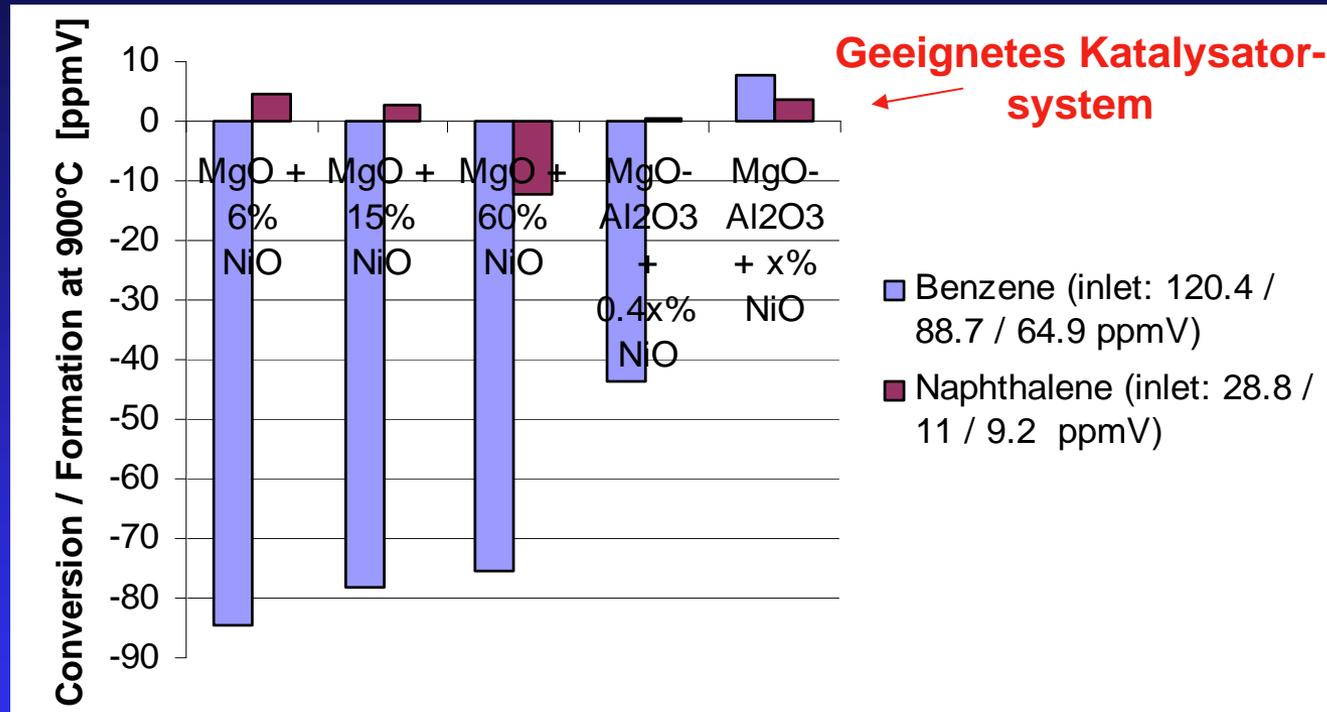


⇒ Das System MgO-Al₂O₃ + x wt% NiO ist das katalytisch aktivste System

⇒ 5034 ppmV KW's werden maximal bei 900°C katalytisch umgesetzt, davon sind 93.3% Ethin und 6.3% Propin

2. Entwicklung des Katalytischen Filterelementes auf Laborskala

b.) Katalytische Leistungsfähigkeit bezüglich des Teerabbaus bei 900°C



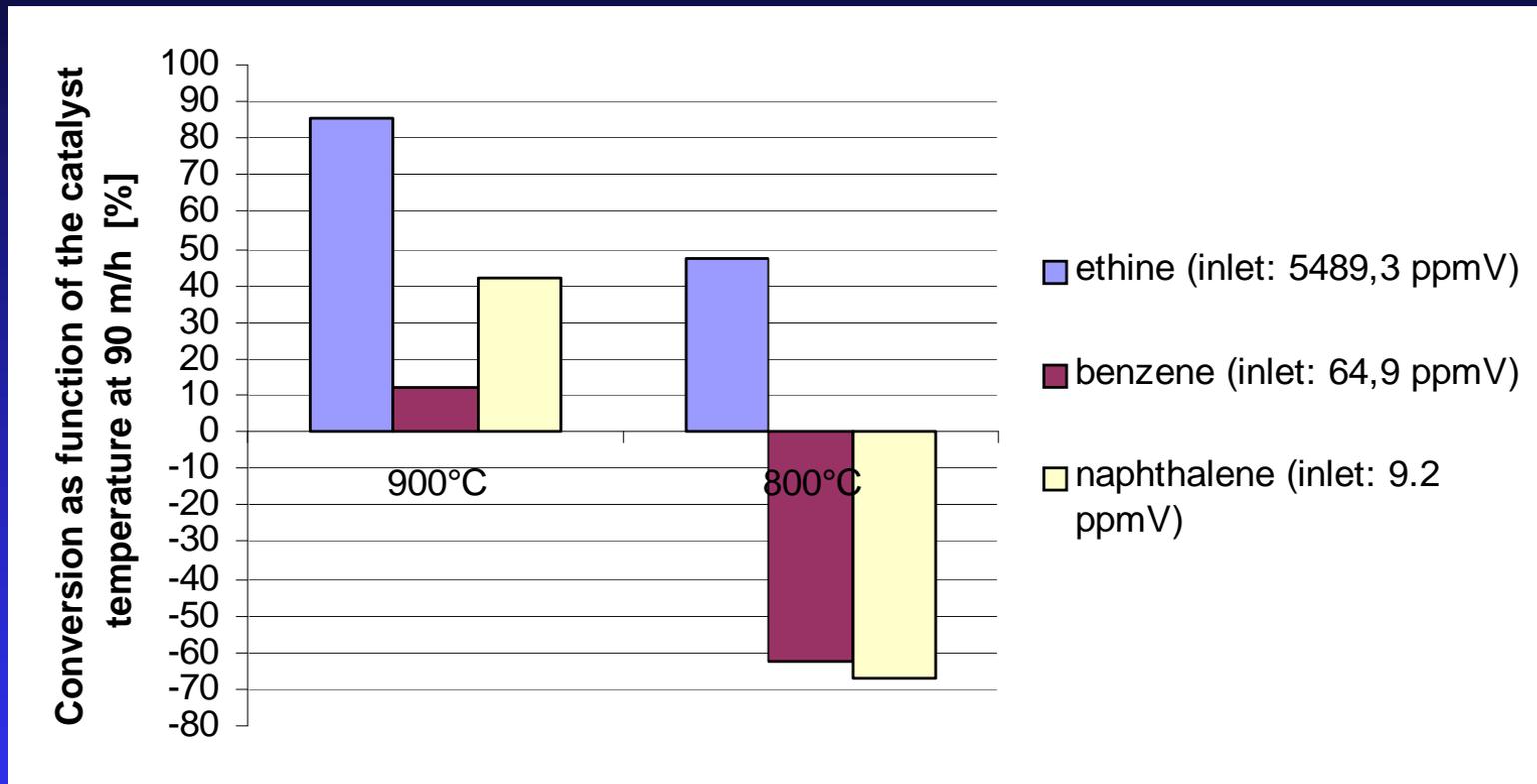
⇒ Erstmals konnte die Benzen-Bildung unterdrückt werden

⇒ Abbau von 3.8 ppmV Naphthalen bei 9.2 ppmV Einlasskonzentration: 42.2% Naphthalen-Umsatz

⇒ Abbau von 7.8 ppmV Benzen bei 64.9 ppmV Einlasskonzentration: 12% Benzen-Umsatz

2. Entwicklung des Katalytischen Filterelementes auf Laborskala

c.) Einfluss der Reaktionstemperatur auf die katalytische Aktivität



→ Bei Absenkung der Reaktionstemperatur des Katalysatorsystems $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3 + x \text{ wt\% NiO}$ von 900 auf 800°C:

- erniedrigt sich der Ethin-Umsatz von 86% auf 48%
- anstelle des Umsatzes von Naphthalen und Benzen wird deren Bildung beobachtet

⇒ Untersuchung der katalytischen Performance bei 800°C unter Vakuumbedingungen notwendig

3. Scale-up-Prozess

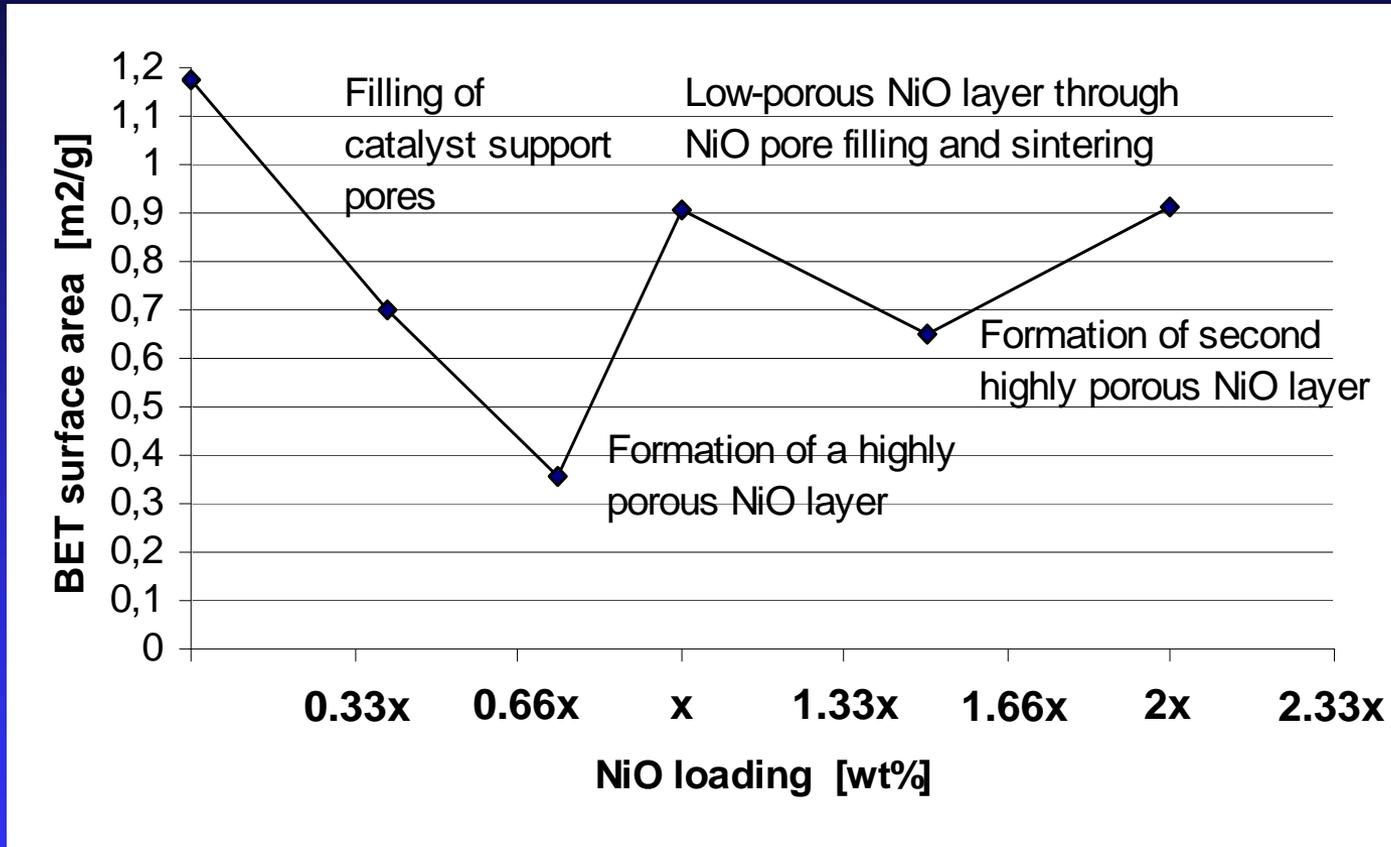
- > Übertragung der Imprägnierungsprozedur von einem Zylinder der Abmessung 60/40 x 50 mm auf eine Kerze der Abmessung 60/40 x 1500 mm
- > Maßschneidern auf einen 500 mm langen Prototypen durch Schneide- und Kitttechnik mit einer effektiven Filterlänge von 418 mm
- > Herstellung von zwei Prototypen:

Prototyp 1: Dia-Schumalith-Kerze mit Katalysatorschichtsystem 1 (Ni-Auftragsmasse x wt%)

Prototyp 2: Dia-Schumalith-Kerze mit Katalysatorschichtsystem 2 (Ni-Auftragsmasse 2x wt%)

3. Scale-up-Prozess

Einfluss der NiO-Beladung auf die BET-Oberfläche

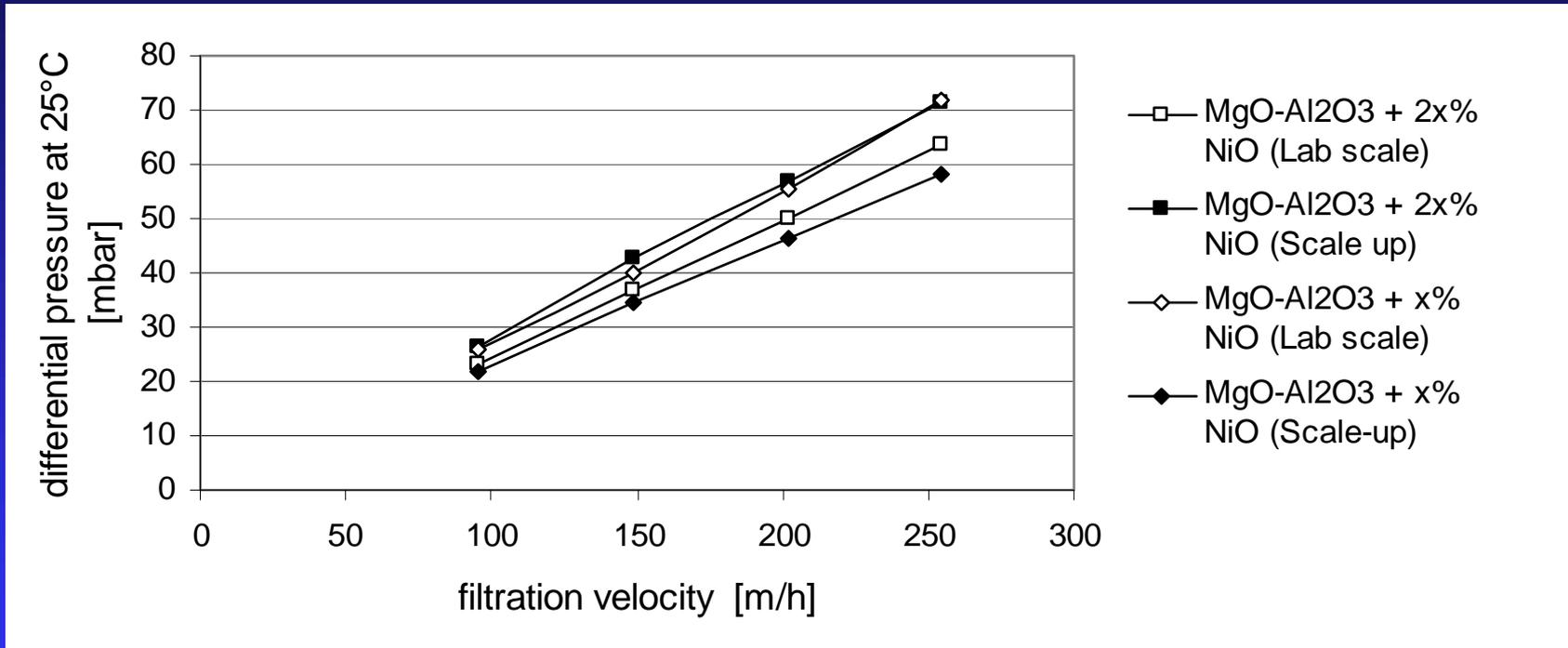


⇒ Mit 2x wt% NiO wird etwa die gleiche BET-Oberfläche erzeugt wie mit x wt % NiO

⇒ gleiche BET-Oberfläche bei doppelter Beladung mit Aktivmasse

3. Scale-up-Prozess

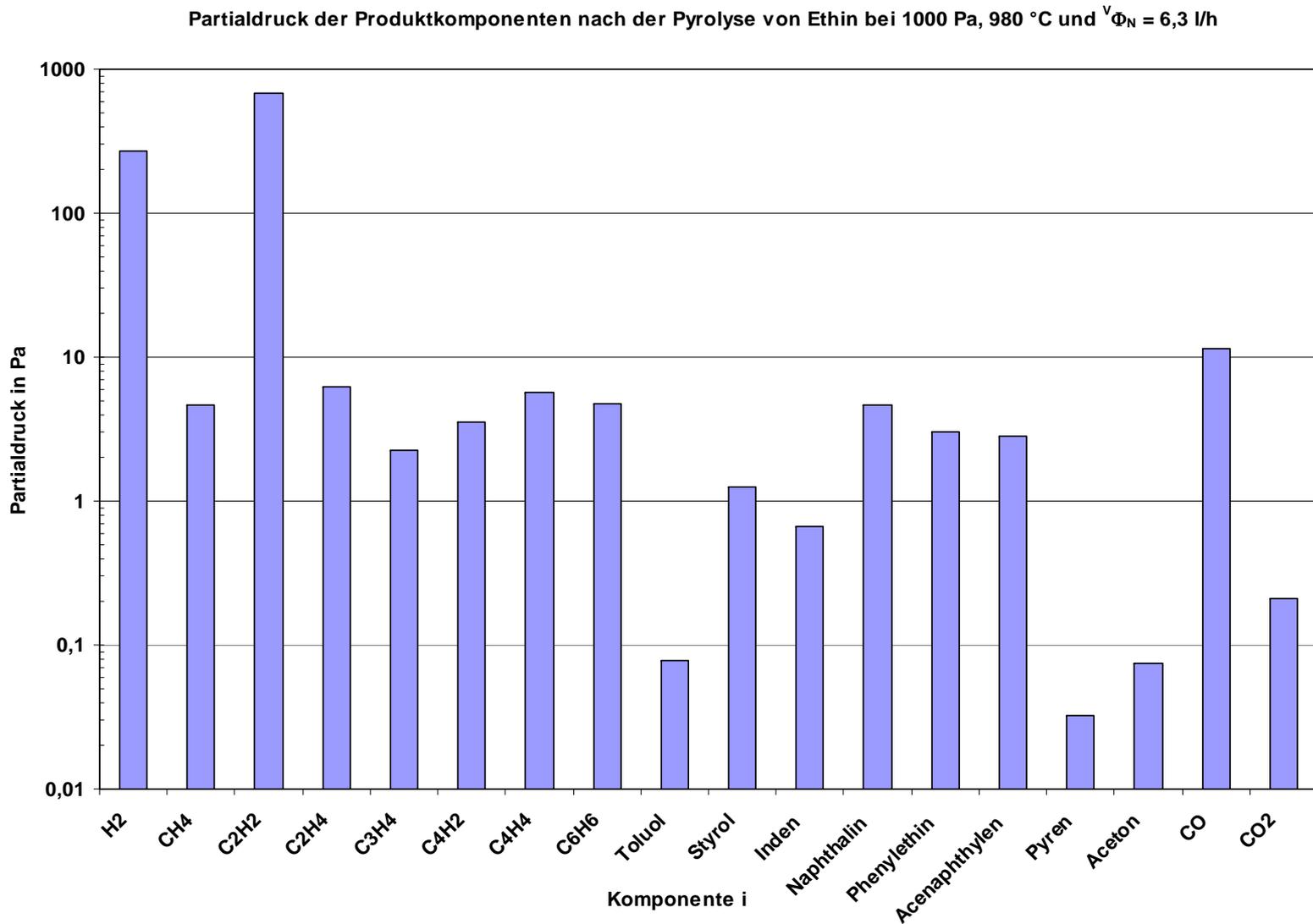
Vergleich des Druckverlustes vor und nach dem Scale-up vom 50 mm-Zylinder auf ein 1500 mm langes katalytisches Filterelement bei 25°C und 1013 mbar bei Durchströmung mit Luft



⇒ Vergleichbare Druckverluste wie auf Laborskala werden nach dem Scale-up erreicht

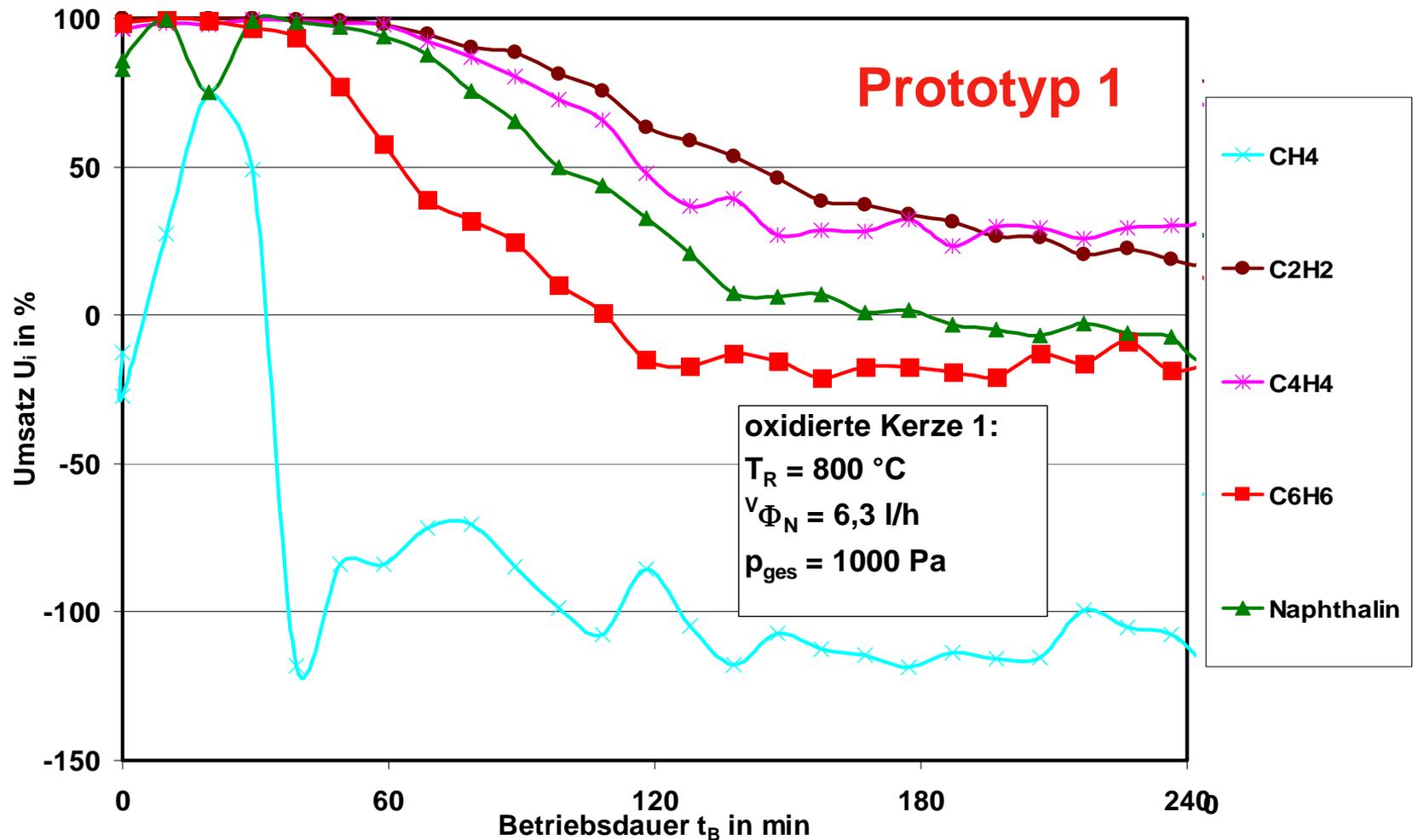
⇒ Bei 90 m/h und 25°C liegt der Druckverlust unabhängig vom NiO-Auftrag zwischen 20-25 mbar

4. Katalytische Aktivität der entwickelten Prototypen im Pilottest



[G. Mbadinga, Zwischenbericht 4, „DAVE“-Projekt TP3 „Pyrolyse“ des EBI]

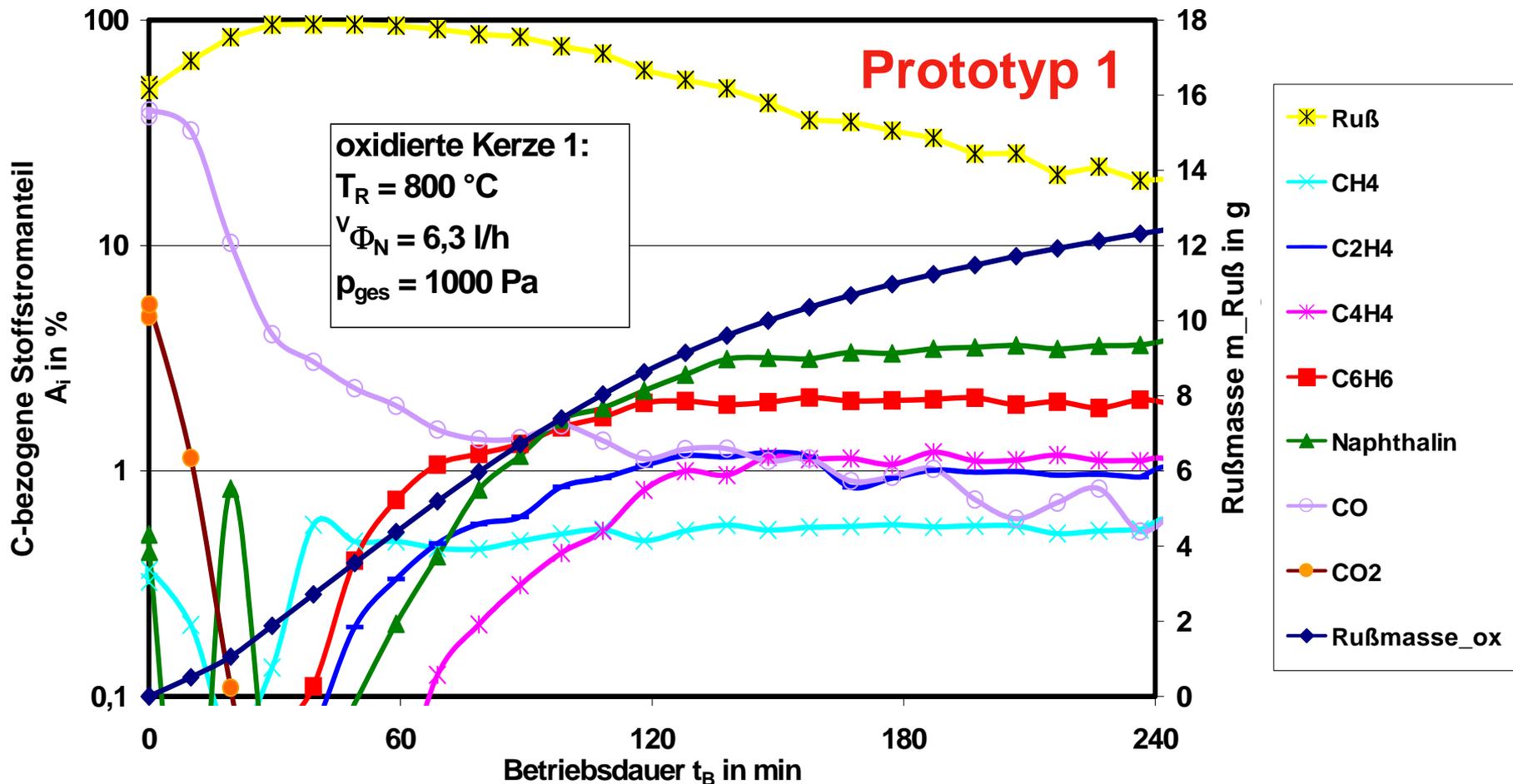
4. Katalytische Aktivität der entwickelten Prototypen im Pilottest



[G. Mbadinga, Zwischenbericht 4, „DAVE“-Projekt TP3 „Pyrolyse“ des EBI]

⇒ Beginn der Deaktivierung: nach 30 min (99% Ethin-Umsatz)

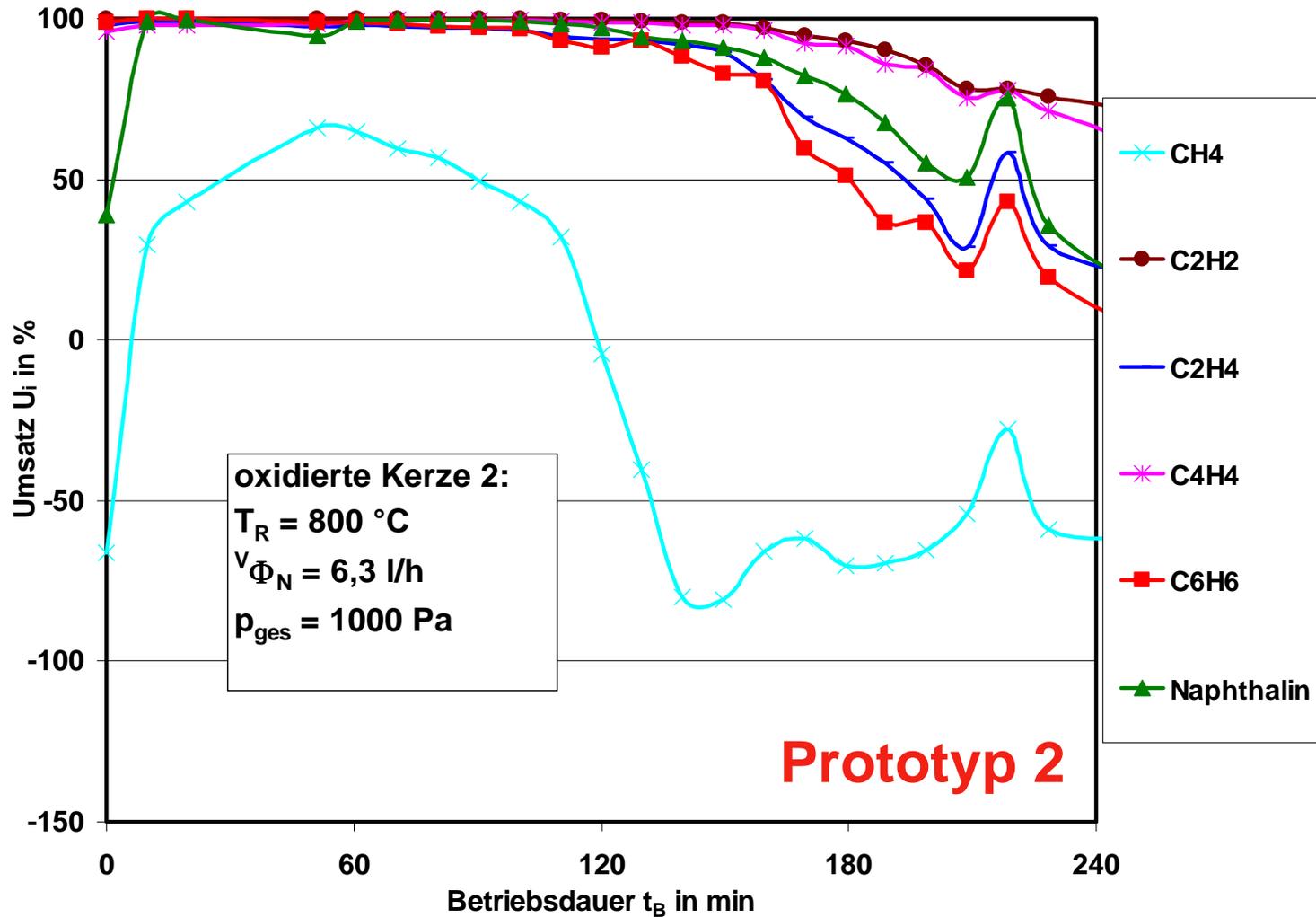
4. Katalytische Aktivität der entwickelten Prototypen im Pilottest



[G. Mbadanga, Zwischenbericht 4, „DAVE“-Projekt TP3 „Pyrolyse“ des EBI]

⇒ Hauptprodukt des katalytischen Umsatzes ist Russ

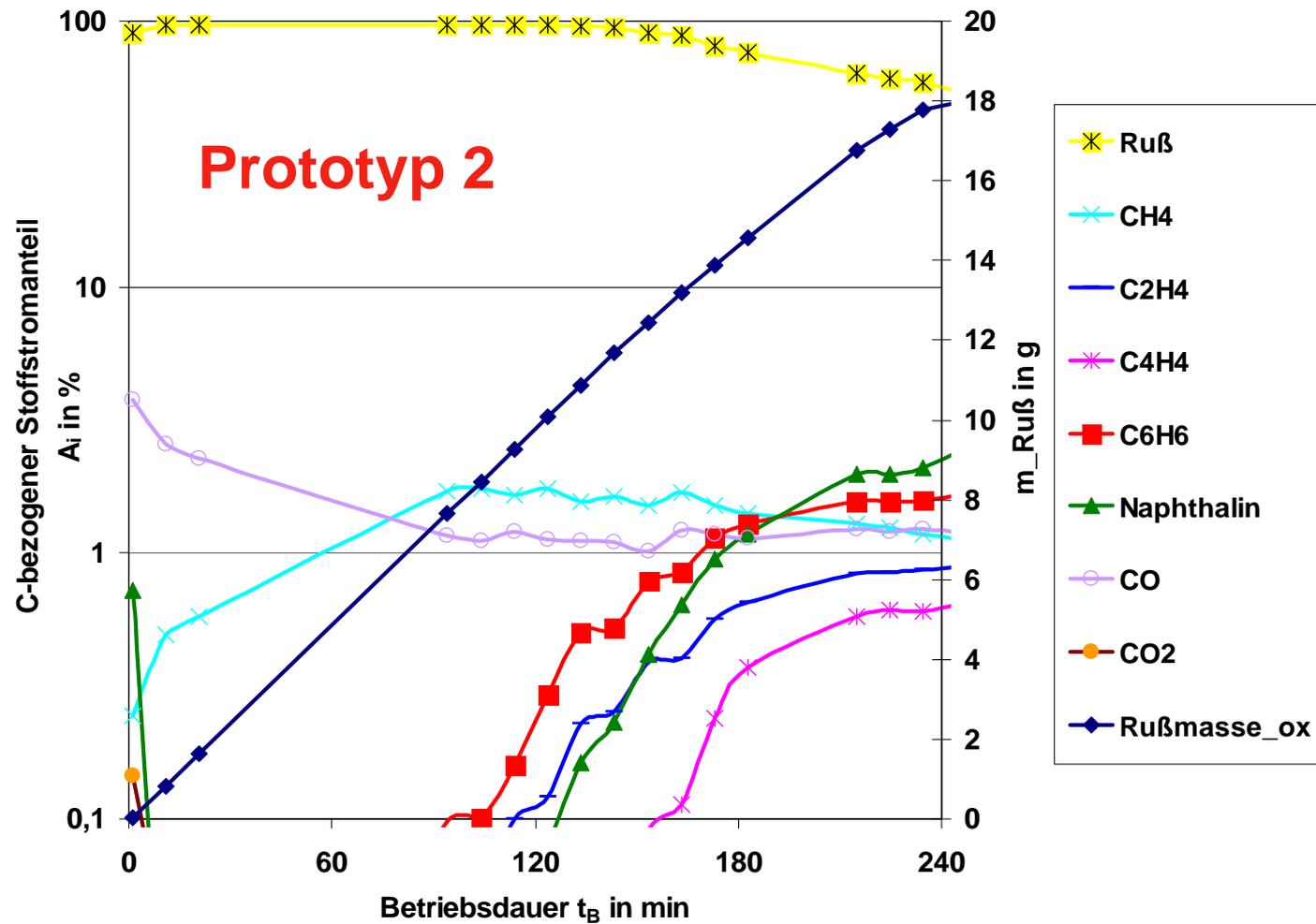
4. Katalytische Aktivität der entwickelten Prototypen im Pilottest



[G. Mbadinga, Zwischenbericht 4, „DAVE“-Projekt TP3 „Pyrolyse“ des EBI]

⇒ Beginn der Deaktivierung: nach 110 min (99.5% Ethin-Umsatz)

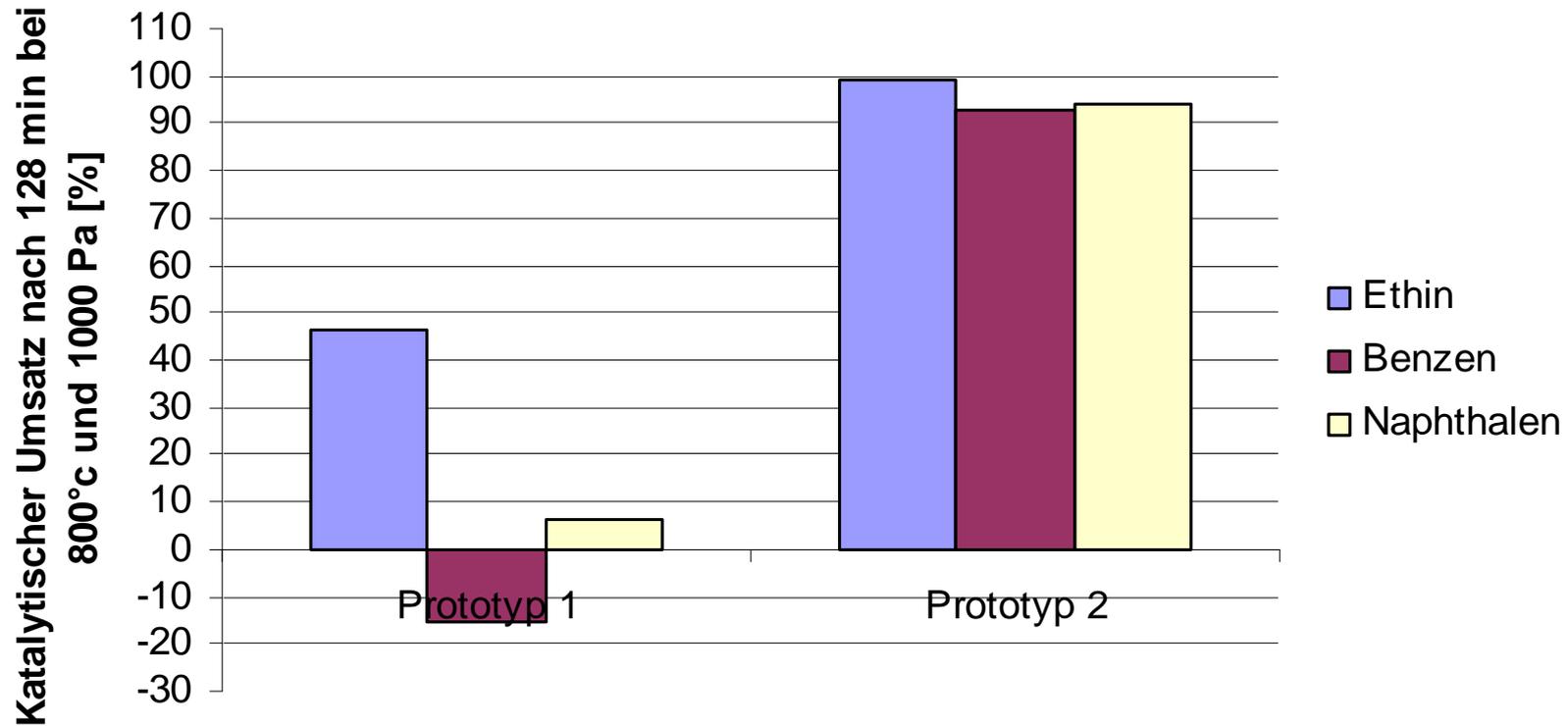
4. Katalytische Aktivität der entwickelten Prototypen im Pilottest



[G. Mbadanga, Zwischenbericht 4, „DAVE“-Projekt TP3 „Pyrolyse“ des EBI]

⇒ Hauptprodukt des katalytischen Umsatzes ist Russ

4. Katalytische Aktivität der entwickelten Prototypen im Pilottest



⇒ Prototyp 2 ist aufgrund der doppelten Auftragsmasse an Katalysator deutlich aktiver und zeigt nach 130 min noch 99% Ethin- und 94% Naphthalen-Umsatz im Vergleich zu Prototyp 1 (46,3 und 6.1%)

4. Katalytische Aktivität der entwickelten Prototypen im Pilottest



⇒ Prototyp 2 zeigt nach 1 h einen 100% Umsatz von Ethin, Benzen und Naphthalen, nach 2 h Betrieb liegen die Umsätze bei > 90% (Benzen) bis 100% (Naphthalen)

5. Relevanz für die technische Abgasreinigung im Vakuumaufkohlungsprozess

Pilottest: 6,3 NI/h (2,507 Bm³/h bei 1000 Pa und 800°C), 0.0788 m² katalytische Filterfläche, Filtrationsgeschwindigkeit: 31.8 m/h, Standzeit: 120 min gleichbleibende Aktivität, Druckverlust des katalytischen Filterelementes unter Betriebsbedingungen: 1.6 mbar (nach Russeinlagerung: max. 2 mbar)

Beispiel einer Vakuumaufkohlungsanlage : 3700 NI/h (1472.55 Bm³/h bei 1000 Pa und 800°C)

Annahme: gleiche Filtrationsgeschwindigkeit wie im Pilottest (31.8 m/h), 0.46 m² Filterfläche pro 2.5 m katalytische Filterkerze -> Verdopplung oder Verdreifachung der Filtrationsgeschwindigkeit ⇒ 50 Kerzen bzw. 33 Kerzen-Filter

6. Zusammenfassung

- Es wurden zwei katalytische Filterelement-Prototypen für die Reinigung der Abgase von Vakuumaufkohlungsanlagen vom Labor- bis zum Prototypenmaßstab entwickelt.
- Prototyp 2 zeigt aufgrund der doppelt so hohen Katalysatorauftragsmasse eine höhere katalytische Aktivität und Standzeit als Prototyp 1.
- Das katalytische Filterelement zeigt einen akzeptablen Betriebsdruckverlust. Eine Abgasreinigung mit einem Katalytischen Filter sollte damit technisch machbar sein.
- Weitere Pilottests sind notwendig zur Bestimmung der optimalen Einsatzbedingungen für eine kontinuierliche Abgasreinigung einschliesslich Regenerierung.

