

5. Keramik in besonderen Anwendungen

5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente aus Keramik - Kombinationen von Filtration und katalytischer Reaktion

- Dr. Steffen Heidenreich
Pall Filtersysteme GmbH
Werk Schumacher
Crailsheim

Die Folien finden Sie ab Seite 425.

5.1.1. Einleitung

Katalytisch aktivierte keramische Filterelemente ermöglichen die Kombination von Filtration und katalytischer Reaktion in einer Appareteinheit. Prozesse können so einfacher und kompakter aufgebaut werden. Diese Prozessintensivierung ist für eine Vielzahl an Anwendungen von Interesse auch im Hinblick auf eine Reduzierung der Investitionskosten.

Der Vortrag beschreibt das Prinzip und den Aufbau von katalytisch aktivierten Filterelementen zur Kombination von Filtration und katalytischer Gasphasenreaktion. Anhand von 2 ausgewählten Anwendungsbeispielen wird die Umsetzung des Konzeptes vorgestellt. Die erste Anwendung ist die kombinierte Abscheidung von Stäuben und die katalytische Minderung von Stickoxiden aus Abgasen. Für die katalytische SCR (Selective Catalytic Reduction) Reaktion zur Umsetzung von Stickoxiden ist eine Temperatur um die 300 °C erforderlich. Die zweite Anwendung, die vorgestellt wird, ist die kombinierte Entfernung von Partikeln und Teeren aus dem Rohsynthesegas bei der Biomassevergasung. Die katalytische Reformierung bzw. Zersetzung der Teere erfordert eine Reaktionstemperatur von mindestens 800 °C.

Das verwendete Katalysatorsystem sowie die keramische Filterelementstruktur müssen an die jeweilige Reaktion sowie an die Temperatur und die Gaszusammensetzung angepasst sein.

5.1.2. Keramische DIA-SCHUMALITH Heißgasfilterelemente

Für die Abscheidung von Feinstäuben aus Gasströmen bei höherer Temperatur haben sich keramische DIA-SCHUMALITH Filterelemente der Pall Corporation sowohl aufgrund ihrer hohen Abscheideleistung als auch ihrer hervorragenden thermischen und chemischen Beständigkeit in zahlreichen Anwendungen bestens bewährt. Die Filterelemente bestehen aus einem grobporösen Siliziumcarbid-Trägerkörper, der mit einer feinfiltrierenden Membran aus Mullit auf der Anströmseite fest versintert ist. Zur Verfügung stehen unterschiedliche Membranen, die je nach Anwendungsfall und geforderter Abscheideleistung passend ausgewählt werden. Die Kombination von Trägerkörper und Membran gewährleistet einen geringeren Differenzdruck bei hoher Filterfeinheit und sehr gutem Abreinigungsverhalten. Das Abreinigungsverhalten ist insbesondere im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Filterelemente für einen dauerhaften und zuverlässigen Betrieb von hoher Wichtigkeit. Die mittlere Porengröße des Trägerkörpers beträgt 50 μm . Die Membran ist in einer Dicke von 150 bis 200 μm aufgetragen. Die Filterelemente sind als Zylinder oder Tülle erhältlich. Bevorzugt werden sie als Tülle mit Längen zwischen 1,5 und 2,5 m eingesetzt. Der Außendurchmesser der Elemente beträgt standardmäßig 60 mm und der Innendurchmesser 40 mm.

5.1.3. 3 Katalytische Filterelemente

Der Aufbau der katalytischen Filterelemente wurde basierend auf den erfolgreich eingesetzten DIA-SCHUMALITH Heißgasfilterelementen gewählt. Die Partikelabscheidung erfolgt gleichfalls an einer feinen auf der Außenseite der Filterelemente aufgetragenen Membran und die katalytische Reaktion an einem im Filterelement integrierten Katalysator. Ein Eindringen von Partikeln und damit das unerwünschte Verblocken der Katalysatoroberfläche durch Partikelablagerungen kann so wirkungsvoll vermieden werden.

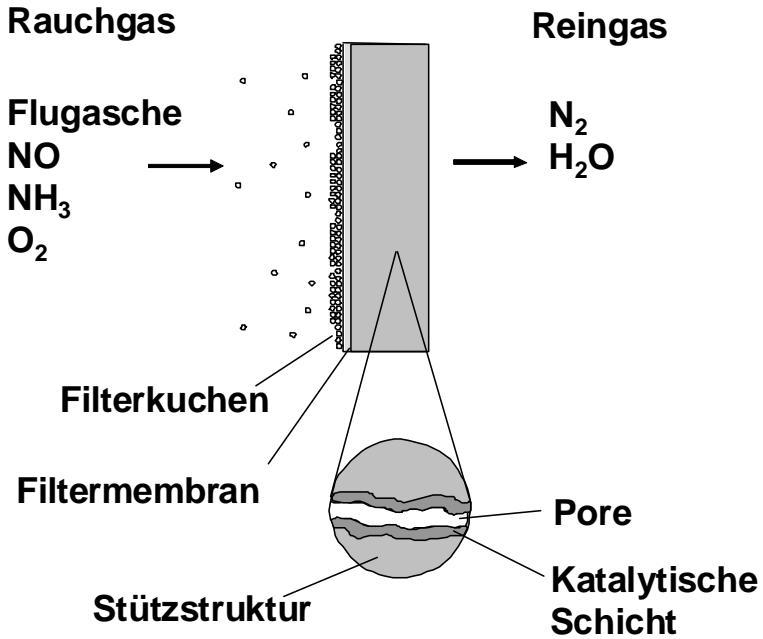


Bild 1: Schematischer Aufbau eines katalytischen Filterelements

Bild 1 zeigt schematisch den prinzipiellen Aufbau eines katalytischen Filterelements. Für die Integration des Katalysators in das Filterelement gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- 1) Die Integration als Beschichtung der Stützstruktur des Filterelements,
- 2) die Integration als Teil der Stützstruktur des Filterelements oder
- 3) die Integration als Partikelschicht.

Die gewählte Methode hängt von den Eigenschaften des Trägermaterials ab, vorwiegend von dessen chemischer Wechselwirkung mit dem Katalysator und der Oberfläche.

Für die kombinierte Entfernung von Stäuben und Stickoxiden aus Abgasen wurde die Stützstruktur des Filterelements mit einer V₂O₅- und WO₃-dotierten TiO₂-Schicht katalytisch aktiviert. TiO₂-V₂O₅-WO₃-

Katalysatoren sind für die SCR-Reaktion typischerweise eingesetzte Katalysatoren. Eine gute katalytische Wirkung setzt eine gleichmäßige homogene Verteilung des Katalysators sowohl über die Wandstärke als auch über die Länge des Filterelementes voraus. Eine gute Zugänglichkeit der aktiven Zentren des Katalysators für die Gasmoleküle ist eine zwingende Voraussetzung für einen hohen Umsatz.

Für die kombinierte Entfernung von Partikeln und Teeren aus dem Rohsynthesegas bei der Biomassevergasung wurde ein Nickelkatalysator in die Stützstruktur des Filterelementes integriert. Die Reaktion erfordert hohe Temperaturen von mindestens 800 °C. Die gasförmigen Teerbestandteile werden beim Durchströmen des Filterelementes umgesetzt. Der Vorteil dieses Designs besteht darin, dass das partikelfreie Gas direkt mit dem Katalysator bei den hohen Temperaturen von über 800 °C, die für die effektive katalytische Umsetzung der Teerbestandteile erforderlich sind, in Kontakt kommt.

5.1.4. Anwendungsbeispiele

5.1.4.1. Kombinierte Abscheidung von Stäuben und Minderung von Stickoxiden aus Abgasen

Stickoxide lassen sich sehr wirkungsvoll durch selektive katalytische Reduktion (SCR) aus dem Abgas entfernen. Die Reduktion der Stickoxide (NO_x) zu Stickstoff (N_2) und Wasser mittels Zugabe von Ammoniak (NH_3) in Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt an einer Katalysatoroberfläche bei Temperaturen, die typischerweise zwischen 250 und 350 °C liegen. In den meisten Fällen werden wabenförmige Katalysatoren verwendet, in einigen speziellen Fällen auch Platten- oder Festbettkatalysatoren. Das SCR-System kann sowohl vor als auch nach dem Staubabscheider eingebaut sein. Bei Verbrennungsanlagen wird für gewöhnlich noch eine zusätzliche Entschwefelungsstufe dem SCR-System vorgeschaltet. Wird das SCR-System vor den Staubabscheider platziert, so strömt das Abgas staubbeladen durch den SCR-Katalysator. Der Nachteil dabei ist, dass es durch Staubablagerungen mit der Zeit zur Verblockung der Katalysatoroberfläche und damit zur Abnahme der Aktivität des Katalysators kommt. Wird das SCR-System dem Staubabscheider nachgeschaltet, ist in den meisten

Fällen ein Wiederaufheizen des Gasstromes auf die erforderliche Reaktionstemperatur notwendig. Die genannten Nachteile können vermieden werden und zudem der Apparatenaufwand reduziert werden, wenn ein katalytischer Filter verwendet wird, der die Staubabscheidung und die SCR-Reaktion zur Entfernung der Stickoxide in einer Apparateinheit kombiniert.

Die hohe Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Filterelemente wurde sowohl in Laborversuchen als auch in einem Pilotversuch demonstriert.

Während der Entwicklungsphase wurden die katalytischen Eigenschaften der Filterelemente an einer Laboranlage untersucht. Hierzu wurden ringförmige Segmente aus den Filterelementen geschnitten und für die Messungen verwendet. Es wurde der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf den Stickoxidumsatz untersucht, wie zum Beispiel der Filtrationsgeschwindigkeit, der Reaktionstemperatur und der Stickoxideingangskonzentration.

In den Laborversuchen wurden NO-Umsätze von bis zu 98 % bei einer NO-Eingangskonzentration von 500 ppmv und einer Reaktionstemperatur von 300 °C gemessen. Die Filtrationsgeschwindigkeit lag dabei bei 2 cm/s.

Im Pilotversuch wurden die katalytisch aktiven Filterelemente im Bypass an einer Biomasseverbrennungsanlage getestet. HCl und SO₂ wurden durch Zugabe von Sorbenzien entfernt. SO_x, NO_x und Flugaschestaub wurden wirkungsvoll abgeschieden, wobei die geforderten Reingaskonzentrationen deutlich unterschritten wurden.

5.1.4.2. Kombinierte Entfernung von Partikeln und Teeren aus dem Synthesegas bei der Biomassevergasung

Bevor das Rohsynthesegas aus der Biomassevergasung genutzt werden kann, muss es gereinigt werden. Die Entfernung von Partikeln und Teeren sind dabei wesentliche Reinigungsschritte. Partikelablagerungen und Teerkondensate können zur Verblockung und Beschädigung von Rohrleitungen und Anlagenkomponenten führen.

Partikel lassen sich mittels Filtration effektiv aus dem Gasstrom abscheiden. Teere können katalytisch abgebaut werden. Die Abbaureaktion erfordert dabei je nach verwendetem Katalysatorsystem Temperaturen zwischen 800 und 950 °C.

Die Katalysatoreinheit kann dem Filter entweder vor- oder nachgeschaltet sein. Der Nachteil bei einer dem Filter nachgeschalteten Katalysatoreinheit besteht darin, dass das Gas wieder auf die Betriebstemperatur des Katalysators aufgeheizt werden muss. Wird die Katalysatoreinheit dem Filter vorgeschaltet, kommt es zu einer Deaktivierung des Katalysators durch die Ablagerung von Partikeln.

Die verfahrenstechnisch und wirtschaftlich am besten geeignete Lösung zur Umgehung der vorgenannten Probleme besteht darin, beide Vorgänge, Partikelabscheidung und katalytische Teerabscheidung, in einem katalytischen Filter zu kombinieren.

Zum katalytischen Abbau von Teeren eignen sich besonders Katalysatoren, die eine hohe Reforming- beziehungsweise hydrocrackende Aktivität aufweisen. Darüber hinaus muss das Katalysatorsystem gegenüber schwefel-, stickstoff- und sauerstoffhaltigen Komponenten chemisch resistent sein.

Ein Nickelkatalysator wurde hergestellt und in die Stützstruktur des Filterelements integriert, da Nickel als aktiver und relativ preisgünstiger Reforming-Katalysator bekannt ist.

Es wurde ein katalytisches Filterelement entwickelt, das in H₂S-freiem Gas bei 700 °C und in Anwesenheit von 100 ppmV H₂S im Gas bei 800 °C Naphthalin vollständig umsetzt. Naphthalin wurde als Teer-Modellkomponente gewählt, da in einem realen Gas aus der Biomassevergasung Naphthalin als Hauptteerkomponente mit einem Anteil von 30 bis 40 Prozent des Gesamtteergehaltes vorkommt.

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 22) finden sich auf den folgenden Seiten.

DIA-SCHUMALITH, ist eine Schutzmarke der Pall Corporation.

Katalytisch aktivierte Filterelemente aus Keramik – Kombination von Filtration und katalytischer Reaktion

Dr.-Ing. Steffen Heidenreich
Pall Filtersystems GmbH
Werk Schumacher Crailsheim

Woraus sind die Filterelemente gemacht?



- Aluminiumoxid
- Siliziumcarbid
- Siliziumdioxid
- Schamotte
- Mullit
- technisch reiner Kohlenstoff
- Aktivkohle



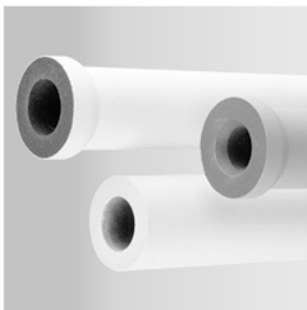
Woraus sind die Filterelemente gemacht?



- Aluminiumoxid
- Siliziumcarbid
- Siliziumdioxid
- Schamotte
- Mullit
- technisch reiner Kohlenstoff
- Aktivkohle



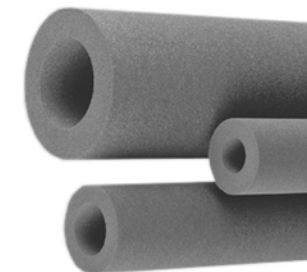
Filterelemente aus Keramik



DIA-SCHUMALITH®

Oberflächenfilter

- DIA-SCHUMALITH



CARBO™

Anschwemmfilter

- CARBO
- SCHUMATHERM



KERMODUR®

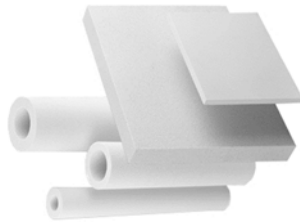
Tiefenfilter

- AEROLITH
- SCHUMATHERM
- SCHUMALITH
- KERMODUR

DIA-SCHUMALITH, SCHUMATHERM, AEROLITH, SCHUMALITH und KERMODUR sind Schutzmarken der Pall Corporation oder der Pall Filtersystems GmbH. . .

5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente - Folie 4

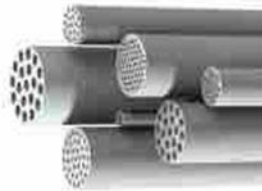
Filterelemente aus Keramik



AEROLITH®

Koaleszer

- AEROLITH



SCHUMASIV®

Cross Flow Filter

- SCHUMASIV



BRANDOL®

Belüfter

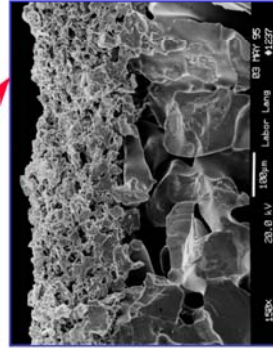
- BRANDOL
- AEROLITH
- SCHUMATHERM

SCHUMASIV und BRANDOL sind Schutzmarken der Pall Corporation oder der Pall Filtersystems GmbH.

Vorteile keramischer Filterelemente

- **Filtration bei hohen Temperaturen**
- **Filtration bei hohen Drücken**
- **Filtration unter chemisch aggressiven Bedingungen**
- **Sehr hohe Abscheideleistung ($<< 1 \text{ mg/Nm}^3$) auch bei feinen Stäuben**
- **Hohe Lebensdauer**
- **Sehr gute Reinigbarkeit**

DIA-SCHUMALITH® Heißgasfilterelement



Typ:

Rückreinigbares
Oberflächenfilterelement

Trägerkörper:

Siliciumcarbidkörner (SiC)

Membran:

Kornmembran aus Mullit
Membran ist mit dem Träger fest
versintert
Membrandicke: 150-200 µm

DIA-SCHUMALITH Heißgasfilterelement



Abmessungen:

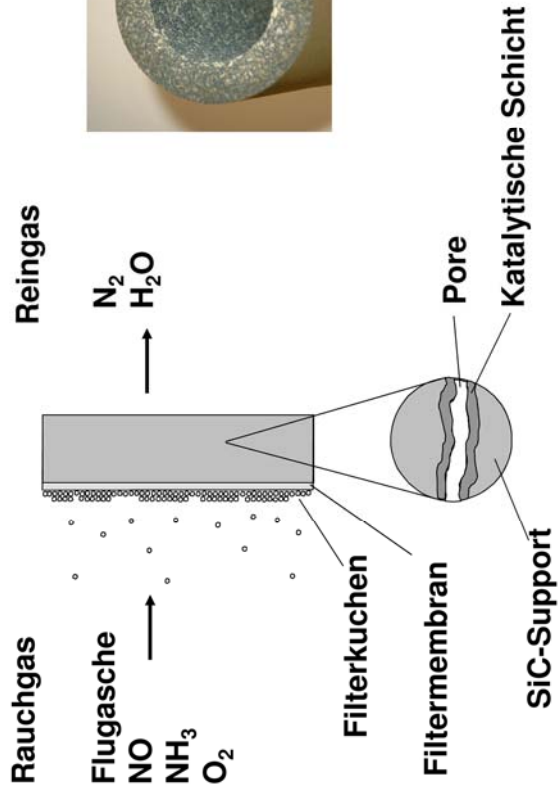
- Außendurchmesser: 60 mm
- Innendurchmesser: 40 mm
- Länge: 500 - 2500 mm



1,25 m, 1,5 m, 2 m und 2,5 m lange Filtertüllen

5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente - Folie 8

Prinzip eines katalytischen Filterelements



5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente - Folie 9

Integration des Katalysators

- Beschichtungstechnik
- Einbau der katalytisch aktiven Komponenten in die Filterstruktur
- Schicht aus Katalysatorpartikeln

→ **Verwendete Methode hängt von den Eigenschaften des Trägermaterials ab (chemische Wechselwirkung, Oberfläche, katalytische Aktivität).**

Kombination Filtration und Katalyse – 2 Beispiele

- Stickoxidentfernung aus Abgasen (DeNO_x)

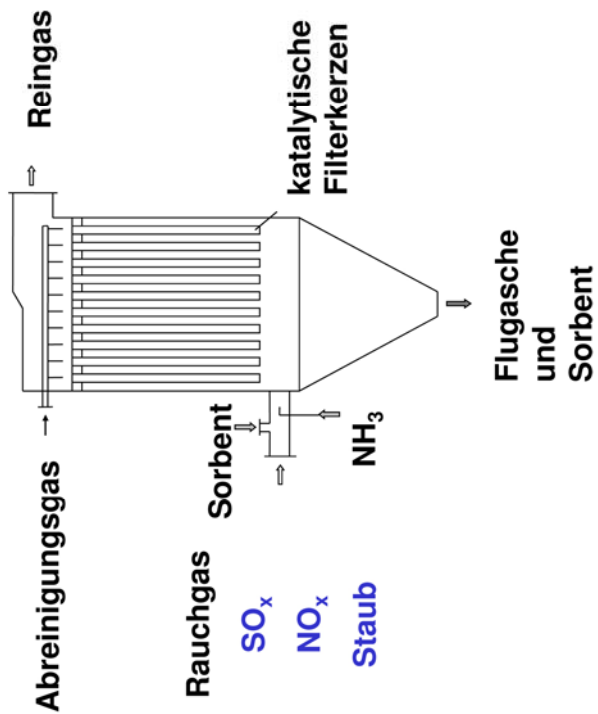
Selective Catalytic Reduction (SCR) von NO_x:



- Biomassevergasung –
Partikel- und Teerentfernung
aus dem Synthesegas

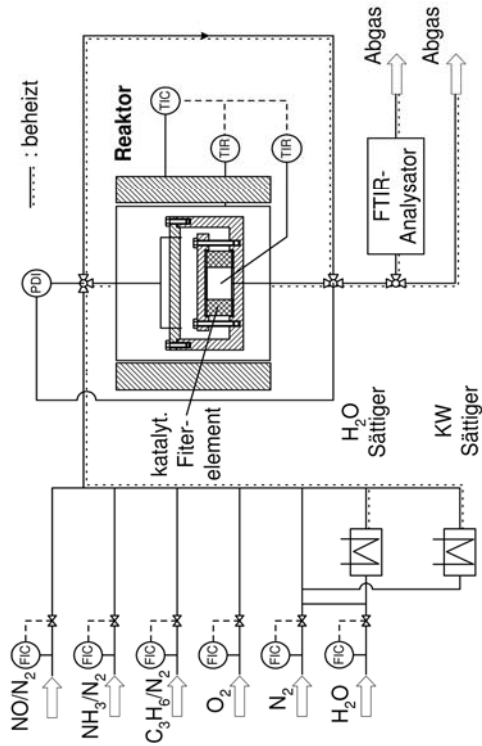


DeNOx-Filter



5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente - Folie 12

Aktivitätsmessstand

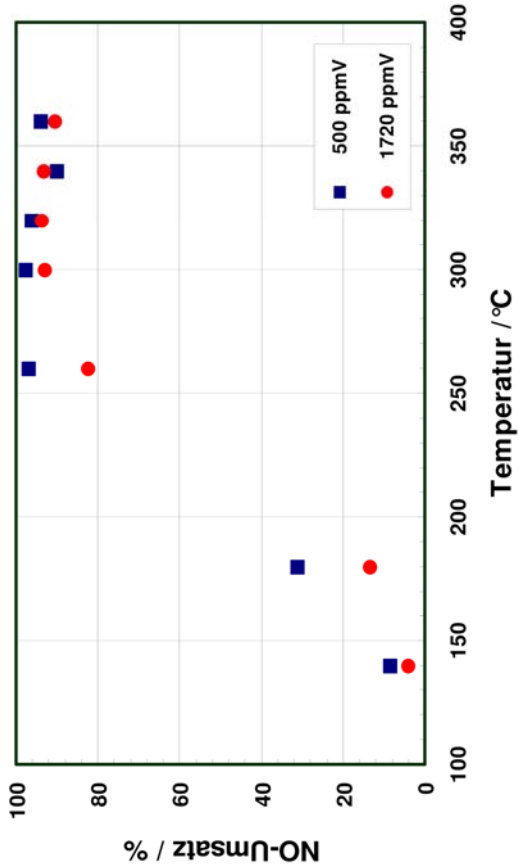


Quelle: Hackel, M., G. Schaub, M. Nacken und S. Heidenreich, Chem. Ing. Techn. 76 (2004) 1823.

NO-Umsatz



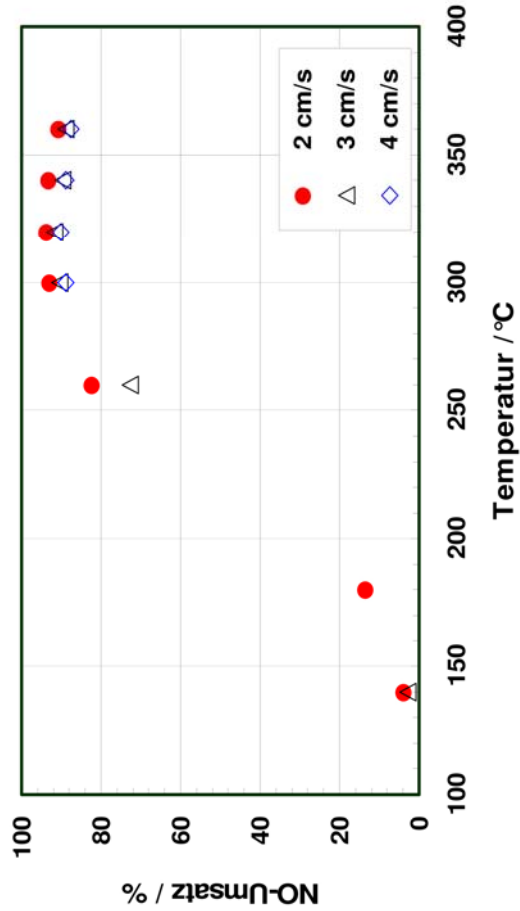
NO-Umsatz als Funktion der Reaktionstemperatur und der NO-Eingangskonzentration bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 2 cm/s



5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente - Folie 14

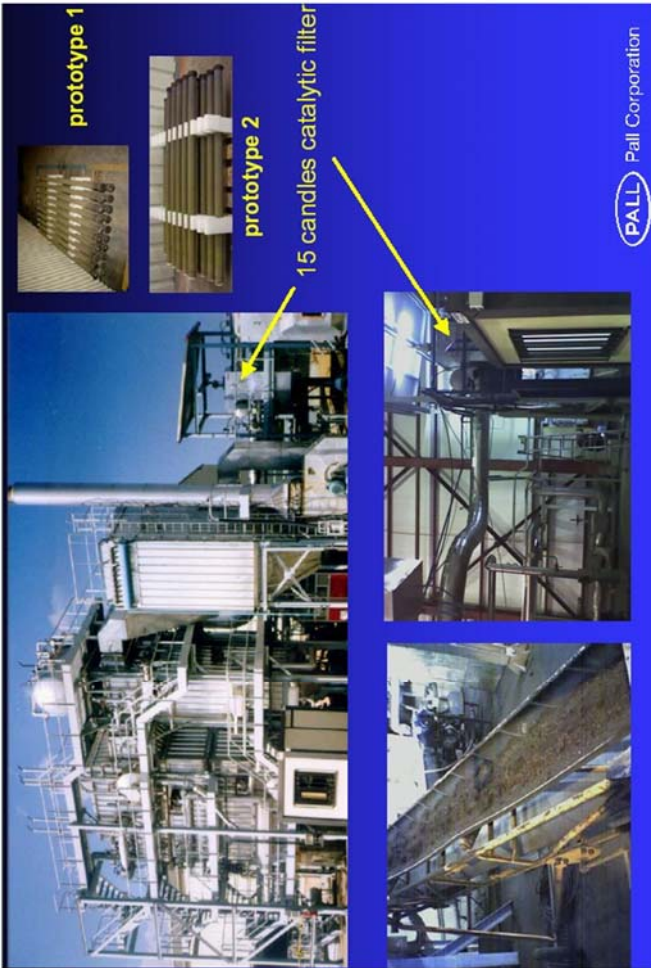
NO-Umsatz

NO-Umsatz bei einer NO-Eingangskonzentration von 1720 ppmV



Pilottest - Biomasseverbrennung

think
pall
TECHNISCHE KERAMIK



5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente - Folie 16

Pilottest - Biomasseverbrennung

- SO_x und HCl wurden erfolgreich mittels Zugabe von Natriumbicarbonat entfernt (SO_x Abscheidung: **99%**)
- Partikel und NO_x wurden mittels des kombinierten SCR-Filters erfolgreich entfernt:
 - Partikelabscheidung > **99,99 %**
 - Mittlere NO_x –Abscheidung von **85 %** bei einem NH_3/NO Verhältnis von 0,87
- Erforderliche Reingaskonzentrationen wurden sicher erzielt
- In einer 2. Testreihe wurden mit modifizierten Filterelementen **90 %** mittlere NO_x –Abscheidung erzielt



Kombination Filtration und Katalyse – 2. Beispiel

- DeNOx
- Biomassevergasung



Biomass Section at ENEA Research Centre Trisaia

Biomassevergasung – Möglichkeiten für das Entfernen von Partikeln und Teeren

Route 1:



Nachteile:

Wiederaufheizung der Katalysator-einheit

Route 2:



Neues Konzept:

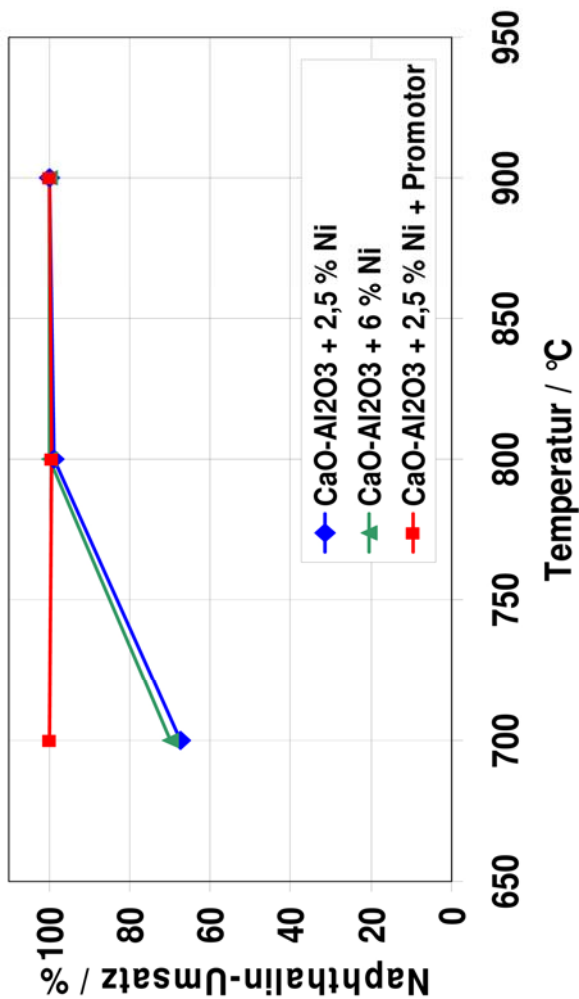


Vorteile:

- Keine Wiederaufheizung
- Keine Deaktivierung
- Nur 1 Anlageneinheit

Test mit Modellgas ohne H₂S Anteil

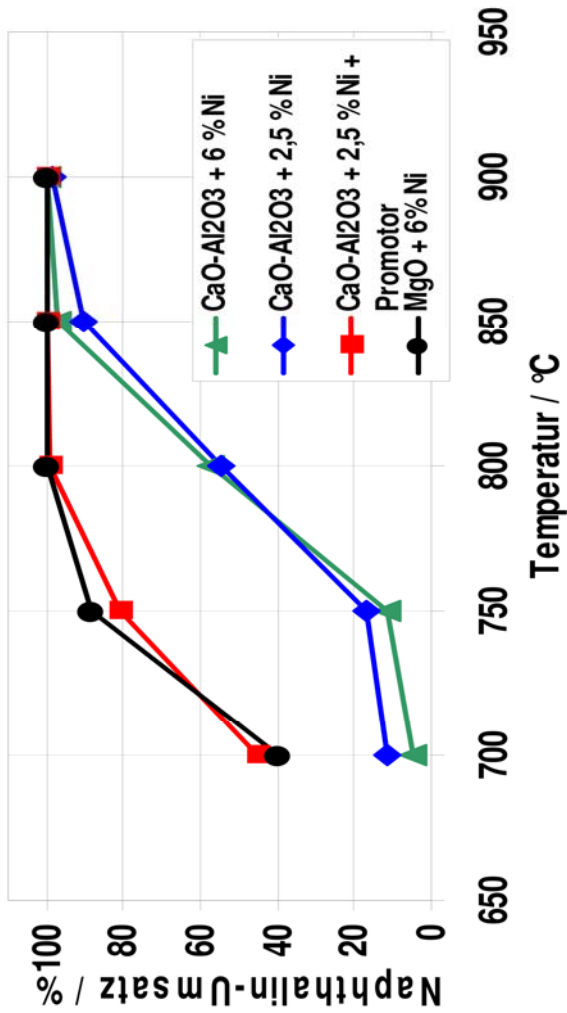
(Modellgas mit 5 g Naphthalin/Nm³ ; 2.5 cm/s)



5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente - Folie 20

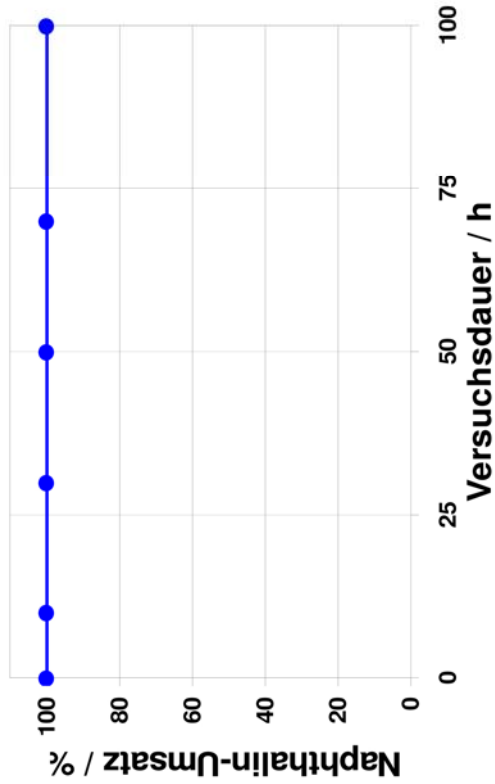
Test mit Modellgas mit H₂S Anteil

(Modellgas mit 5 g Naphthalin/Nm³ und 100 ppm H₂S; 2.5 cm/s)



Langzeittest

(Modellgas mit 5 g Naphthalin/Nm³ und 100 ppm H₂S;
Temperatur: 800 °C; 2.5 cm/s)



5.1 Katalytisch aktivierte Filterelemente - Folie 22