

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 097 729 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**09.05.2001 Patentblatt 2001/19**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **A62D 3/00**

(21) Anmeldenummer: **00123040.8**

(22) Anmeldetag: **24.10.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **04.11.1999 DE 19953110**

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur  
Förderung der angewandten Forschung e.V.  
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:

- **Elsner, Peter, Dr.Ing.  
76327 Pfinztal (DE)**

- **Ota, Michitaka, Dr.rer.nat.**

**10623 Berlin (DE)**

- **Kaiser, Mathias, Dr.**

**76307 Karlsbad (DE)**

- **Emmerich, Rudolf, Dr.**

**76448 Durmersheim (DE)**

- **Urban, Helfrich, Dr.**

**75015 Bretten (DE)**

(74) Vertreter:

**Lichti, Heiner, Dipl.-Ing. et al  
Patentanwälte,**

**Dipl.-Ing. Heiner Lichti,**

**Dipl.-Phys. Dr. rer. nat. Jost Lempert,**

**Dipl.-Ing. Hartmut Lasch,**

**Postfach 41 07 60**

**76207 Karlsruhe (DE)**

(54) **Verfahren zum katalytischen Umsetzen von Schadstoffen mittels eines Plasmas**

(57) Es wird ein Verfahren zum Umsetzen von gasförmigen, flüssigen und/oder festen Schadstoffen in schadstofffreie oder -arme Zersetzungsprodukte vorgeschlagen, indem die Schadstoffe mittels eines Plasmas angeregt, gegebenenfalls vorzersetzt oder chemisch umgesetzt und katalytisch zersetzt werden. Erfindungsgemäß werden dem Plasma Ausgangsstoffe zur Bildung eines in dem jeweiligen Plasma aktiven Katalysators, insbesondere eines von dem jeweiligen Plasma aktivierbaren Photokatalysators kontinuierlich zugesetzt, der Katalysator in dem Plasma in situ aus dem Ausgangsstoff gebildet und aktiviert und werden die Schadstoffe und/oder deren Zersetzungsprodukte an dem Katalysator im wesentlichen vollständig zersetzt. Als in situ gebildeten Photokatalysatoren kommen vornehmlich Metalloxide oder -sulfide in Frage.

**EP 1 097 729 A2**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Umsetzen von gasförmigen, flüssigen und/oder festen Schadstoffen in schadstofffreie oder schadstoffarme Zersetzungsprodukte, indem die Schadstoffe mittels eines Plasmas angeregt, gegebenenfalls vorzersetzt oder chemisch umgesetzt und katalytisch zersetzt werden.

[0002] Zur Abgasreinigung und zur Behandlung mit toxischen oder gesundheitsschädlichen Substanzen verunreinigten Flüssigkeiten oder Feststoffen ist es bekannt, die Schadstoffe plasmachemisch in ungiftige Zersetzungsprodukte umzuwandeln. Hierbei werden die Schadstoffe beispielsweise in einem thermischen Plasma (Gleichgewichtsplasma) verbrannt, wobei das thermische Plasma durch Ionisieren eines Gases durch Anlegen eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes mittels eines Plasmabrenners, durch elektrische Entladungen oder Photonenstrahlen, durch Lichtbogen od. dgl. erzeugt werden kann. Bei der Zersetzung vieler toxischer, z.B. cancerogener oder mutagener organischer Verbindungen entstehen jedoch in geringem Umfang noch höher toxische Substanzen, die aufgrund ihrer Toxizität einerseits ein erhebliches gesundheitliches Gefährdungspotential darstellen, andererseits aufgrund ihrer geringen Konzentration noch schwieriger zu entsorgen sind.

[0003] Weiterhin ist es bekannt, die Schadstoffmoleküle in einem kalten Plasma (Nicht-thermisches Plasma oder Nicht-Gleichgewichtsplasma) anzuregen und durch Zusetzen von Oxidationsmitteln oder Reduktionsmitteln, die von dem Plasma angeregt werden, in unbedenkliche Stoffe umzuwandeln. Solche kalten Plasmen werden beispielsweise durch Glimmentladungen, stille Entladungen, Korona-Entladungen oder durch Anlegen eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes mittels Mikrowellengeneratoren unter Vakuum erzeugt. Derartige Verfahren sind jedoch wenig effektiv, da trotz hohen technischen Aufwandes die Schadstoffe nur unvollständig umgesetzt bzw. nur einige Schadstoffe selektiv eliminiert werden. Um einen möglichst vollständigen Umsatz der Schadstoffe zu erzielen ist es weiterhin bekannt, die in dem Plasma gebildeten Zersetzungsprodukte anschließend über einen Katalysator zu leiten, an dem die Schadstoffmoleküle vollständig zersetzt werden. Der Einsatz von Katalysatoren ist jedoch aufwendig und teuer und führt aufgrund der notwendigen Regenerierung zu sehr kurzen Standzeiten der Anlage. Dies gilt insbesondere dann, wenn in dem zu reinigenden Medium Katalysatorgifte enthalten sind.

[0004] Die DE 28 15 430 A1 beschreibt ein Verfahren zur Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs von mit organischen Verunreinigungen belasteten Wässern und Abwässern, indem das Wasser mit ionisierten Gasen vermischt und die enthaltenen Verunreinigungen in Gegenwart eines Katalysators oxidativ abgebaut werden. Um die Aktivität des Katalysators aufrechtzuerhal-

ten, muß dieser ständig ersetzt oder regeneriert bzw. reaktiviert werden. Dies geschieht beispielsweise dadurch, daß der Katalysator kontinuierlich in einem geschlossenen Kreislauf geführt und unter Zusetzen von Oxidationsmitteln in Form ionisierter Gase regeneriert wird.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zum Zersetzen von Schadstoffen vorzuschlagen, indem die Schadstoffe mittels eines Plasmas angeregt, gegebenenfalls vorzersetzt oder chemisch umgesetzt und katalytisch zersetzt werden, welches einen vollständigen Umsatz der Schadstoffe gewährleistet und insbesondere keine Regenerierung des Katalysators erfordert.

[0006] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß dem Plasma wenigstens ein Ausgangsstoff zur Bildung wenigstens eines unter den Bedingungen in dem jeweiligen Plasma aktiven Katalysators kontinuierlich zugesetzt, der Katalysator in dem Plasma in situ aus dem Ausgangsstoff gebildet wird und die Schadstoffe und/oder deren Zersetzungsprodukte an dem Katalysator im wesentlichen vollständig zersetzt werden.

[0007] Erfindungsgemäß wird das Plasma also einerseits in an sich bekannter Weise zur Anregung der Schadstoffe verwendet, um diese zu zersetzen bzw. in Zwischenprodukte umzuwandeln, andererseits zur Bildung des zur vollständigen Umsetzung der Schadstoffe erforderlichen Katalysators. Durch kontinuierliches Zusetzen der Ausgangsstoffe für den Katalysator zusammen mit den Schadstoffen wird der Katalysator ständig neu gebildet, so daß weder eine Regenerierung oder Reaktivierung, noch ein Austausch desselben erforderlich ist. Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Eliminierung beliebiger Schadstoffe, z.B. in Abgasen, Abwässern oder auch Feststoffen geeignet, die mit dem Plasma in Wechselwirkung treten können. Je nach Beschaffenheit und Konzentration der Schadstoffe kann ein thermisches oder ein kaltes Plasma eingesetzt werden, welches auf beliebige bekannte Weise erzeugt wird. Entsprechend erfolgt die Auswahl des Katalysators je nach Art und Konzentration der Schadstoffe und des eingesetzten Plasmas.

[0008] In bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß dem Plasma wenigstens ein Ausgangsstoff zur Bildung wenigstens eines von dem jeweiligen Plasma aktivierbaren Photokatalysators kontinuierlich zugesetzt, der Photokatalysator in dem Plasma in situ aus dem Ausgangsstoff gebildet und aktiviert wird und die Schadstoffe und/oder deren Zersetzungsprodukte an dem Photokatalysator im wesentlichen vollständig zersetzt werden. Als Photokatalysatoren kommen vornehmlich Metalloxide oder Metallsulfide in Frage, wobei durch Mischungen solcher Katalysatoren der Wirkungsgrad der katalytischen Zersetzung in Abhängigkeit der Art des Plasmas und Beschaffenheit der Schadstoffe optimiert werden kann.

**[0009]** Zur Bildung von Photokatalysatoren in Form von Metalloxiden, wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_2$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{NiK}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  od. dgl., ist in bevorzugter Ausführung vorgesehen, daß dem Plasma als Ausgangsstoffe zur Bildung des Photokatalysators Sauerstoff und wenigstens eine metallorganische Verbindung und/oder wenigstens ein Metallalkoholat zugesetzt werden, wobei bevorzugt eine wenigstens ein Metall aus der Gruppe Titan (Ti), Zink (Zn), Niob, (Nb), Wolfram (W), Zinn (Sn), Zirkonium (Zr), Strontium (Sr), Tantal (Ta), Kalium (K) enthaltende metallorganische Verbindung und/oder ein wenigstens ein solches Metall enthaltendes Alkoholat zugesetzt wird.

**[0010]** Zur Bildung von Photokatalysatoren in Form von Metallsulfiden, wie  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  oder Mischsulfiden, ist in bevorzugter Ausführung vorgesehen, daß dem Plasma als Ausgangsstoffe zur Bildung des Photokatalysators Schwefel oder eine schwefelhaltige Verbindung und wenigstens eine metallorganische Verbindung und/oder wenigstens ein Metallalkoholat zugesetzt werden, wobei bevorzugt eine wenigstens ein Metall aus der Gruppe Cadmium (Cd), Zink (Zn), Selen (Se), Tellur (Te), Molybdän (Mo), Wolfram (W) enthaltende metallorganische Verbindung und/oder wenigstens ein solches Metall enthaltendes Alkoholat zugesetzt wird. Als schwefelhaltige Verbindung kommen beispielsweise Schwefeloxide, wie  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7$  oder Schwefelwasserstoff in Frage. Alternativ oder zusätzlich kann wenigstens eine Schwefel enthaltende metallorganische Verbindung oder wenigstens ein Schwefel enthaltendes Metallalkoholat zugesetzt werden.

**[0011]** Handelt es sich bei dem von dem Plasma aktivierbaren Katalysator um einen Photokatalysator, so ist in bevorzugter Ausführung vorgesehen, daß ein elektromagnetische Strahlung mit einer Frequenz im Bereich der Anregungsfrequenz des Photokatalysators emittierendes Plasma eingesetzt wird, so daß das Plasma als Lichtquelle zur Aktivierung des Photokatalysators dient. Alternativ oder zusätzlich kann dem Plasma wenigstens ein Zusatzstoff zugesetzt werden, welcher durch Plasmaanregung elektromagnetische Strahlung mit einer Frequenz im Bereich der Anregungsfrequenz des Photokatalysators emittiert. Solche Zusatzstoffe werden bevorzugt aus der Gruppe der Edelgase gewählt, da diese die Zersetzung der Schadstoffe nicht negativ beeinflussen.

**[0012]** Eine bevorzugte Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß dem Plasma zusätzlich Hilfsstoffe zugesetzt und die Schadstoffe durch Reaktion mit den Hilfsstoffen katalytisch zersetzt werden. Als Hilfsstoffe können entweder oxidierende Hilfsstoffe, z.B. Sauerstoff, zugesetzt werden, wobei der Sauerstoff in diesem Fall einerseits zur Oxidation der Schadstoffe, andererseits zur Bildung eines Photokatalysators in Form eines oder mehrerer Metalloxide dienen kann.

**[0013]** Alternativ können dem Plasma reduzierende

Hilfsstoffe, z.B. Wasserstoff, zugesetzt werden. In diesem Fall kann zur Bildung eines Photokatalysators in Form eines oder mehrerer Metallsulfide beispielsweise auch Schwefelwasserstoff als Ausgangsstoff zur Bildung des Photokatalysators eingesetzt werden.

**[0014]** Weiterhin können dem Plasma sowohl oxidativ als auch reduktiv wirkende Hilfsstoffe zugesetzt werden, wobei insbesondere solche Hilfsstoffe in Frage kommen, die durch Plasmaanregung in oxidierende und reduzierende Zersetzungsprodukte umgewandelt werden. Vorzugsweise wird Wasser zugesetzt, welches plasmachemisch in als Oxidationsmittel wirkende Protonen und als Reduktionsmittel wirkende Hydroxid-Ionen gespalten wird.

**[0015]** In Weiterbildung des Verfahrens wird in dem Plasma ein Schüttgut aus einem Dielektrikum mit großer Oberfläche angeordnet und der in situ gebildete Katalysator an dem Dielektrikum kontinuierlich abgeschieden. Durch die große Oberfläche des Schüttguts wird den Schadstoffen eine große Kontaktfläche mit dem Katalysator zur Verfügung gestellt und ein vollständiger Abbau derselben, z.B. eine vollständige Oxidation zu Kohlendioxid und Wasser, ermöglicht. Beim Zusetzen von Ausgangsstoffen zur Bildung eines photoaktiven Katalysators wird letzterer z.B. zumindest an allen einer Plasmaquelle zugewandten Flächen an dem Dielektrikum abgeschieden und von der Plasmaquelle optisch angeregt. Als Schüttgut kommen vornehmlich poröse Keramiken oder mineralische Granulate, wie Tone, Tonminerale, Zeolithe, Korund, oder auch optisch transparente Materialien, wie Glas-, Quarzwolle od. dgl., in Frage.

**[0016]** Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich, semikontinuierlich oder chargenweise durchgeführt werden.

**[0017]** Nachfolgend ist die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

### Ausführungsbeispiel

**[0018]** Ein Plattenreaktor wird mit einem dielektrischen Granulat in Form von Quarzpartikeln befüllt, evakuiert und mit Argon beaufschlagt. Durch Anlegen eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes an den Plattenreaktor wird unter Ionisieren der Argonatome ein Argonplasma erzeugt. Zur Bildung eines Photokatalysators in Form von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) werden sowohl Sauerstoff, z.B. Luftsauerstoff, als auch eine metallorganische Titanverbindung bzw. ein Titanalkoholat, z.B.  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ , dem Reaktor zugesetzt. Im Plasma wird  $\text{TiO}_2$  gebildet, welches im ultravioletten Bereich photoaktiv ist und als photokatalytisch aktive Schicht an die Quarzpartikel angelagert wird. Gleichzeitig oder anschließend wird ein mit Schadstoffen verunreinigtes Gas durch den Reaktor geleitet, wobei die Schadstoffe mittels des Plasmas angeregt, vorzersetzt oder chemisch umgesetzt und katalytisch vollständig zersetzt werden. Durch kontinuierliches Zusetzen von Sauer-

stoff und dem Titanalkoholat wird ständig neues  $\text{TiO}_2$  gebildet, so daß stets hinreichend aktives Katalysatormaterial zur Verfügung steht. Der Sauerstoff dient ferner als Hilfsstoff bzw. als Reaktionspartner für die Schadstoffe zum oxidativen Abbau derselben, wobei er in dem hochfrequenten elektromagnetischen Feld ionisiert wird. Ein solchermaßen erzeugtes Sauerstoffplasma ist einerseits reaktiv, andererseits emittiert es zusätzlich elektromagnetische Strahlung im ultravioletten Bereich, um den auf dem dielektrischen Granulat abgeschiedenen Photokatalysator zu aktivieren.

**[0019]** Da die Zersetzung der Schadstoffe und die Neubildung des Photokatalysators parallel verlaufen, ist das erfindungsgemäße Verfahren bei einem geringen Wartungsaufwand über einen langen Zeitraum wirksam und kann das Verfahren insbesondere kontinuierlich durchgeführt werden. Durch Zusetzen weiterer, zur Bildung anderer Katalysatoren geeigneter Ausgangsstoffe, durch Variation des Energieeintrags der Plasmaquelle und/oder durch Zusetzen weiterer Hilfsstoffe kann das Verfahren zum Zersetzen der jeweiligen Schadstoffe optimiert und können gegebenenfalls selektive Reaktionen zum Abbau der Schadstoffe bewirkt werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Zersetzen von gasförmigen, flüssigen und/oder festen Schadstoffen in schadstofffreie oder schadstoffarme Zersetzungsprodukte, indem die Schadstoffe mittels eines Plasmas angeregt, gegebenenfalls vorzersetzt oder chemisch umgesetzt und katalytisch zersetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma wenigstens ein Ausgangsstoff zur Bildung wenigstens eines unter den Bedingungen in dem jeweiligen Plasma aktiven Katalysators kontinuierlich zugesetzt, der Katalysator in dem Plasma in situ aus dem Ausgangsstoff gebildet wird und die Schadstoffe und/oder deren Zersetzungsprodukte an dem Katalysator im wesentlichen vollständig zersetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma wenigstens ein Ausgangsstoff zur Bildung wenigstens eines von dem jeweiligen Plasma aktivierbaren Photokatalysators kontinuierlich zugesetzt, der Photokatalysator in dem Plasma in situ aus dem Ausgangsstoff gebildet und aktiviert wird und die Schadstoffe und/oder deren Zersetzungsprodukte an dem Photokatalysator im wesentlichen vollständig zersetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma als Ausgangsstoffe zur Bildung des Photokatalysators Sauerstoff und wenigstens eine metallorganische Verbindung und/oder wenigstens ein Metallalkoholat zugesetzt werden und als Photokatalysator wenigstens ein Metalloxid gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine wenigstens ein Metall aus der Gruppe Titan (Ti), Zink (Zn), Niob (Nb), Wolfram (W), Zinn (Sn), Zirkonium (Zr), Strontium (Sr), Tantal (Ta), Kalium (K) enthaltende metallorganische Verbindung und/oder ein wenigstens ein solches Metall aufweisendes Alkoholat zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma als Ausgangsstoffe zur Bildung des Photokatalysators Schwefel oder eine schwefelhaltige Verbindung und wenigstens eine metallorganische Verbindung und/oder wenigstens ein Metallalkoholat zugesetzt werden und als Photokatalysator wenigstens ein Metallsulfid gebildet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine wenigstens ein Metall aus der Gruppe Cadmium (Cd), Zink (Zn), Selen (Se), Tellur (Te), Molybdän (Mo), Wolfram (W) enthaltende metallorganische Verbindung und/oder ein wenigstens ein solches Metall enthaltendes Alkoholat zugesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schwefel enthaltende metallorganische Verbindung oder wenigstens ein Schwefel enthaltendes Metallalkoholat zugesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein elektromagnetische Strahlung mit einer Frequenz im Bereich der Anregungsfrequenz des Photokatalysators emittierendes Plasma eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma wenigstens ein Zusatzstoff zugesetzt wird, welcher durch Plasmaanregung elektromagnetische Strahlung mit einer Frequenz im Bereich der Anregungsfrequenz des Photokatalysators emittiert.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff aus der Gruppe der Edelgase gewählt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma Hilfsstoffe zugesetzt und die Schadstoffe durch Reaktion mit den Hilfsstoffen zersetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma oxidierende Hilfsstoffe zugesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff zugesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma reduzierende Hilfsstoffe 5 zugesetzt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoff zugesetzt wird. 10
16. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß dem Plasma sowohl oxidativ als auch reduktiv wirkende Hilfsstoffe zugesetzt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser zugesetzt wird. 15
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein stationäres Schüttgut aus einem Dielektrikum mit großer Oberfläche in das Plasma eingebracht und der in situ gebildete Katalysator an dem Dielektrikum kontinuierlich abgeschieden wird. 20
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Schüttgut poröse Keramiken eingesetzt werden. 25
20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Schüttgut mineralische Granulate, wie Tone, Tonminerale, Zeolithe, Korund od. dgl., eingesetzt werden. 30
21. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Schüttgut optisch transparente Materialien, wie Glas-, Quarzwolle od. dgl., eingesetzt werden. 35
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich, semikontinuierlich oder chargenweise durchgeführt wird. 40

45

50

55