

IGF-Forschungsvorhaben Nr.:	17364 N
Bewilligungszeitraum:	01.02.2012 – 31.07.2014
Forschungsstellen:	Forschungsinstitut der Zementindustrie Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, TU Clausthal
Forschungsthema:	Untersuchung und Optimierung katalytischer Ver- fahren zur Minderung von Kohlenmonoxid und or- ganischer Komponenten im Abgas von Drehofenan- lagen der Zementindustrie

1 Einleitung

Der Klinkerbrennprozess in Drehrohrofenanlagen der Zementindustrie ist ein Hochtemperaturprozess, bei dem Emissionen in Form von Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) auftreten. Weiterhin werden Staub und Luftschadstoffe wie z. B. Stickstoffoxide (NO_x), Kohlenstoffmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO_2), Ammoniak (NH_3) und organische Komponenten (TOC, Total Organic Carbon) sowie Spurenelemente in unterschiedlichen Mengen emittiert. Die Errichtung und der Betrieb von Zementwerken unterliegen den Bestimmungen des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Je nach Brennstoffeinsatz werden unterschiedliche Anforderungen an die einzuhaltenden Emissionskonzentrationen gestellt. Falls ausschließlich Regelbrennstoffe eingesetzt werden, sind die Regelungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) [1] maßgeblich. Wird ein Teil der Regelbrennstoffe durch Abfälle als alternative Brennstoffe ersetzt, so gelten zusätzlich die Bestimmungen der 17. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz (17. BImSchV) [2].

Die Abgaskonzentration von CO und organisch gebundenem Kohlenstoff sind bei Energieumwandlungsanlagen, wie z. B. Kraftwerken, ein Maß für den Ausbrand der eingesetzten Brennstoffe. Der Klinkerbrennprozess ist hingegen ein Stoffumwandlungsprozess, der aus Gründen der Klinkerqualität stets mit Luftüberschuss betrieben werden muss. In Verbindung mit langen Verweilzeiten im Hochtemperaturbereich führt dies zu einem vollständigen Brennstoffausbrand. Die auftretenden Emissionen von Kohlenstoffmonoxid und organischem Gesamtkohlenstoff stammen daher üblicherweise nicht oder nur in geringem Maße aus der Verbrennung, sondern überwiegend aus der thermischen Zersetzung organischer Bestandteile des Rohmaterials im Vorwärmer. Je nach Art des eingesetzten Rohmaterials an den verschiedenen Standorten ist das Emissionsniveau sehr verschieden und kann mitunter bis zu 4.000 mg CO/m^3 erreichen [3]. Viele Werke verfügen daher über eine rohmaterialbedingte Ausnahmeregelung hinsichtlich des in der 17. BImSchV festgelegten CO -Grenzwertes (50 mg/m^3 im Tagesmittel). Die Zusammensetzung und Menge der aus den Rohmaterialien beim Brennprozess frei gesetzten organischen Abgasbestandteile sind im Rahmen eines IGF-Vorhabens ausführlich untersucht worden [4]. Bislang existieren keine bewährten sekundären Minderungstechnologien für CO in der Zementindustrie. Damit steht die Zementindustrie vor der Herausforderung, bestehende Verfahren zur weitergehenden Minderung wei-

ter zu optimieren und/oder neue Technologien einzuführen, um langfristig wettbewerbsfähig zu bleiben.

Zur Minderung der NO_x -Emissionen werden in der Zementindustrie seit einigen Jahren verschiedene primäre und sekundäre Minderungsmaßnahmen eingesetzt. Zu den primären Minderungsmaßnahmen zählen beispielsweise NO_x -arme Brenner, Flammenkühlung und gestufte Verbrennungsführung. Als sekundäre Minderungsmaßnahme wird europaweit vor allem das sogenannte SNCR (Selective non-catalytic reduction)-Verfahren angewendet, das in den vergangenen 20 Jahren in zahlreichen Untersuchungen weiter optimiert wurde (siehe auch IGF-Vorhaben Nr. 14032 N: NO_x -Minderung bei Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie durch Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Technik des Forschungsinstituts der Zementindustrie [5]). Das Prinzip der SNCR-Technik basiert auf der Eindüsung eines stickstoffhaltigen Reduktionsmittels in das heiße Ofenabgas unter oxidierenden Bedingungen. Dabei wird Stickstoffmonoxid mit Ammoniak in einem Temperaturfenster von 850 – 1050 °C zu elementarem Stickstoff unter Entstehung von Wasserdampf reduziert. Zum heutigen Zeitpunkt wird die SNCR-Technik an rund 100 Ofenanlagen in Europa eingesetzt, davon allein in Deutschland an 38 von insgesamt 53 Öfen in 2013 [3]. Wenn das NO_x -Ausgangsniveau bereits niedrig ist, kann mit dem SNCR-Verfahren prinzipiell ein Minderungsniveau von 200 mg/m³ erreicht werden. Bei höherem Ausgangsniveau und überstöchiometrischer Eindüsung des Reduktionsmittels resultieren allerdings erhöhte (unerwünschte) Ammoniakemissionen, der sogenannte „ NH_3 -Schlupf“. Darüber hinaus steigen die Betriebsmittelkosten erheblich.

Um zukünftig sicher ein Emissionsniveau von 200 mg/m³ einhalten zu können, stehen der Zementindustrie, je nach Anlagentyp im Wesentlichen zwei Verfahren zur Verfügung. Das (für die Zementbranche neue) SCR-Verfahren (Selective catalytic reduction) an konventionellen Drehofenanlagen mit Zyklonvorwärmer sowie weiterhin das (wirtschaftlich günstigere) SNCR-Verfahren, ggf. in Kombination mit gestufter Verbrennungsführung im Calcinator an den sogenannten Vorcalcinieranlagen (derzeit ein Drittel der Klinker produzierenden Anlagen in Deutschland), welches in einem weiteren IGF-Vorhaben [6] weiter untersucht wurde.

In zweien vom Umweltbundesamt geförderten mehrjährigen Vorhaben wurde die weitergehende NO_x -Minderung mit der SCR-Technologie im großtechnischen Maßstab demonstriert. Ziel dieser Projekte war es, die grundsätzliche Übertragbarkeit der Technologie auf die gesamte Branche aufzuzeigen und die Langzeitstabilität zu dokumentieren.

In den beiden in der deutschen Zementindustrie betriebenen SCR-Anlagen werden ausschließlich Katalysatoren zur Minderung von NO_x - und NH_3 -Emissionen eingesetzt. Spezielle Oxidationskatalysatoren zur Minderung von CO und organischen Komponenten im Drehofenabgas wurden bislang nur im Rahmen weniger begrenzter Vorversuche an zwei Versuchsanlagen in Österreich sowie an einer Versuchsanlage in Deutschland getestet, die allesamt nicht erfolgreich verliefen. Nach nur wenigen Betriebsstunden waren Oxidationskatalysatoren, die zuvor im Labor erfolgreich getestet wurden, zum Teil komplett zerstört. Dies geschah mitunter so schnell, dass es bisher nicht möglich war, die Ursachen hierfür zu erforschen.

Im Rahmen dieses IGF-Vorhabens wurden deshalb gezielte Untersuchungen zur katalytischen Minderung von CO und organischen Komponenten im Drehofenabgas von Zementanlagen durchgeführt. Dabei wurden neben DeNO_x -Standardkatalysatoren insbesondere auch

am Markt verfügbare Oxidationskatalysatoren untersucht und verglichen. Sowohl im Labormaßstab als auch in einer an eine industrielle Ofenanlage angebaute Versuchsanlage wurde systematisch untersucht, welche Abgasrandbedingungen besonders „kritisch“ für den Einsatz sind.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam vom Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) des Vereins Deutscher Zementwerke und dem Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Technischen Universität Clausthal durchgeführt. Die beiden Institute sind seit vielen Jahren in ihren jeweiligen Fachgebieten (Zementverfahrenstechnik bzw. Katalysatortechnik) aktiv. Durch die Zusammenführung dieser Expertise war es möglich, sich den anspruchsvollen Fragen zu stellen.

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Der Schwerpunkt der durch das ICVT durchgeführten Arbeiten lag auf dem Aufbau eines Laborprüfstands und der labortechnischen Untersuchung verschiedener Katalysatormaterialien. Im Rahmen mehrerer Messkampagnen wurden die Katalysatormaterialien durch das FIZ im realen Abgas eines Zementdrehrohrofens untersucht.

2.1 Aufbau eines Laborprüfstandes

Zur labortechnischen Untersuchung der verschiedenen Katalysatoren wurde am ICVT ein Laborprüfstand aufgebaut, der in **Bild 2-1** dargestellt ist.



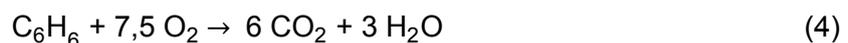
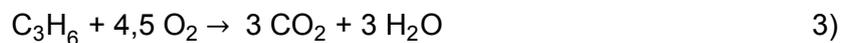
Bild 2-1 Fotografie des Versuchsstandes, rechts: Gasdosiereinheit, mitte: Reaktoreinheit, links: Analytik und Prozesssteuerung

Der Prüfstand ist in drei Bereiche eingeteilt. Im rechten Teil erfolgt die Gasdosierung und -mischung. Hier werden mittels Massendurchflussreglern die gewünschten Gasströme

über die Prozesssteuerung eingestellt. Mit dem CEM-System (Controlled Evaporation and Mixing) und der H₂O-Dosierung mittels eines Coriolis-Durchflussreglers wird die Wasserdampfkonzentration im Abgas vorgegeben. Im mittleren Abschnitt befindet sich der Reaktionsraum. Hier wird der aus Glas gefertigte Reaktor mit dem zu vermessenden Katalysatorelement im Rohrofen positioniert und auf die gewählte Reaktionstemperatur gebracht. Durch die Fertigung aus Glas wird eine mögliche Blindaktivität innerhalb des Reaktors vermieden. Der linke Teil der Anlage setzt sich aus dem Analyseteil und einer Prozesssteuerung mittels PC und der Software LabVIEW zusammen. Für die Analyse stehen ein FTIR-Spektrometer für die Komponenten CH₄, C₃H₆, C₆H₆, NO, NO₂, NH₃, CO, CO₂, SO₂ und H₂O sowie ein Sauerstoffanalysator (Oxymat) für die Detektion von O₂ zur Verfügung.

2.2 Durchgeführte Untersuchungen

Im Labormaßstab wurden jeweils ein DeNO_x- und ein platinbasierter Oxidationskatalysator von zwei Herstellern hinsichtlich ihrer Aktivität bezüglich der Minderung von CO und organischen Abgaskomponenten in einem simulierten Abgas eines Zementdrehrohrofens untersucht. Bei Pt-Katalysator A handelt es sich um einen mit Platin beladenen DeNO_x-Katalysator, während Pt-Katalysator B aus einem mit Platin beladenen reinen Trägermaterial besteht. Bei vollständiger Oxidation der Abgaskomponenten ergeben sich die folgenden Reaktionsgleichungen:



Durch systematische Versuche bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wurde die Kinetik der CO-Oxidationsreaktion an einem ausgewählten Katalysator bestimmt. Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Abgasbedingungen auf die Minderungsaktivität beider Oxidationskatalysatoren hinsichtlich der unterschiedlichen Oxidationsreaktionen von CO und organischen Abgaskomponenten untersucht. Hierzu wurde jeweils eine Referenzmessung der untersuchten Gase in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch durchgeführt und mit der Minderungsaktivität unter Hinzugabe und Variation der Modellabgasparameter verglichen. Es wurde die unerwünschte Oxidation von SO₂ zu SO₃ betrachtet, welche bei Korrosionserscheinungen in Zementdrehrohrofenanlagen eine wichtige Rolle einnimmt, sowie Faktoren bestimmt, welche die Katalysatoraktivität hemmen und unterstützen.

Parallel dazu erfolgten sechs Betriebsversuche im realen Abgas einer Zementdrehrohrofenanlage zur Betrachtung der DeNO_x- und der Oxidationskatalysatoren auf Platinbasis in einer Versuchsanlage, die ursprünglich gebaut wurde, um grundlegende Erfahrungen hinsichtlich der SCR-Technologie im Drehrohrofenabgas eines Zementwerks zu sammeln. Die Versuchsanlage in Reingasschaltung (Tail-End) ist für einen Volumenstrom von ca. 1.500 Nm³/h und einen Temperaturbereich von 250 – 300 °C, bei einer Eintrittstemperatur des Abgases von ca. 160 °C ausgelegt. Durch ein Heizregister können auch höhere Temperaturen eingestellt werden. Die Anlage wird mit einem kleinen Teil des Drehrofenabgases betrieben.

Bei der Drehofenanlage handelt es sich um eine Wärmetauscheranlage mit einem 4-stufigen Zyklonvorwärmer, Drehrohrföfen und Rostkühler. Im Ofeneinlauf wird ein Stickstoffhaltiger Rohstoff zugegeben, der als Ammoniak-Bildner zu einer gewissen NO_x -Minderung beiträgt. Die Versuche wurden bei einer für den Tail-End-Betrieb üblichen Temperatur von 260 °C durchgeführt, der Staubgehalt lag deutlich unter 1 mg/m^3 .

Die eingesetzten Pt-Katalysatoren wurden sowohl vor als auch nach den Betriebsversuchen chemisch analysiert. Die Analysen gaben Aufschluss darüber, ob sich durch den Versuch mit Realabgas Katalysatorgifte wie z. B. Sulfate im Katalysator anlagern und diesen somit inaktiv werden lassen. Durch die aus den Laborversuchen gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich einer möglichen Regeneration der Oxidationskatalysatorelemente wurden die geplanten Betriebsversuche für eine genauere Untersuchung entsprechend angepasst.

3 Ergebnisse

3.1 Laboruntersuchungen von Pt-basierten Oxidationskatalysatoren

Im Rahmen der Laborversuche wurden beide Oxidationskatalysatoren unter Variation der Gaszusammensetzung und der Temperatur hinsichtlich deren Einfluss auf die Minderungsaktivität von CO und organischen Abgasbestandteilen (CH_4 , C_3H_6 , C_6H_6) untersucht. Es wurden deutliche Unterschiede festgestellt, die sich durch die verschiedenen verwendeten Katalysatortypen begründen lassen (**Bild 3-1**).

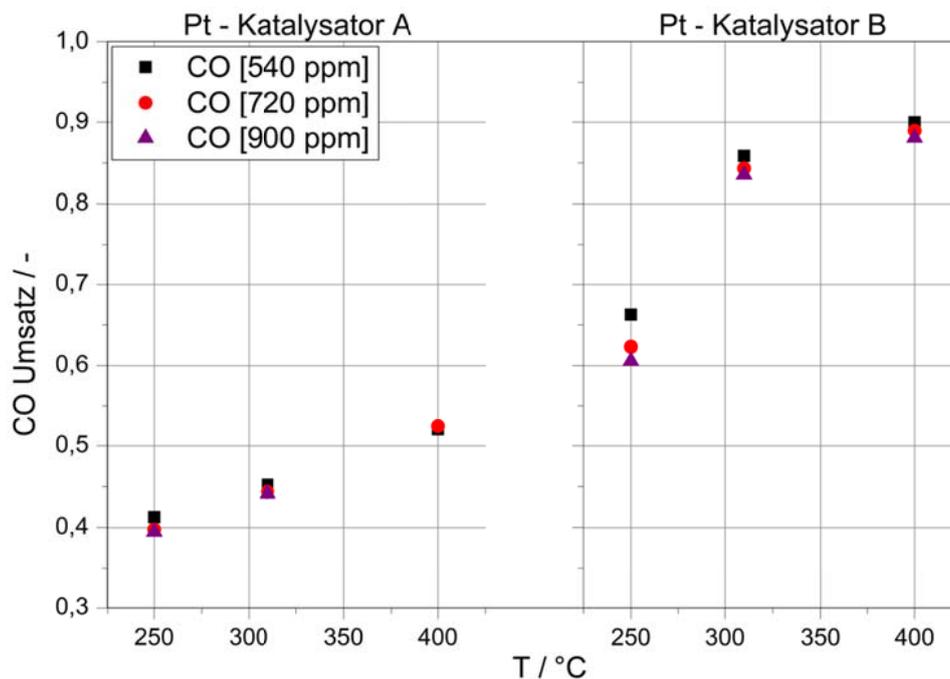


Bild 3-1 CO-Umsatz als Funktion der Temperatur bei verschiedenen CO-Konzentrationen und einer O_2 -Konzentration von 10 Vol.-% für Pt-Kat. A (links) und Pt-Kat. B (rechts) (Referenzmessungen)

Einfluss der Gaszusammensetzung

Als Modellgaszusammensetzung wurde für den Referenzfall eine CO-Konzentration von 810 ppm bei einem O₂-Gehalt von 10 Vol.-% gewählt (Rest N₂). Bei einer Variation der Abgaszusammensetzung (**Tabelle 3-1**) wurde durch die weiteren Abgaskomponenten eine starke Verringerung der CO-Oxidationsaktivität an beiden Katalysatorelementen beobachtet. Durch die Anwesenheit der Komponenten NH₃ bzw. SO₂ im Abgas reduzierte sich der Umsatzgrad um bis zu 83 % im Vergleich zur Referenzmessung (**Bild 3-2**).

Tabelle 3-1 Zusammensetzung der Modellabgase bei der CO-Oxidation

Messreihe	Abgaszusammensetzung							
	CO / ppm	NH ₃ / ppm	NO / ppm	SO ₂ / ppm	C ₃ H ₆ / ppm	H ₂ O / Vol.-%	CO ₂ / Vol.-%	O ₂ / Vol.-%
1 (Referenz)	810	-	-	-	-	-	-	10
2	810	550	495	15	27	-	2,5	10
3	810	550	495	15	27	2,1	2,5	10
4	810	-	495	355	27	2,1	2,5	10
5	810	-	495	355	27	-	2,5	10

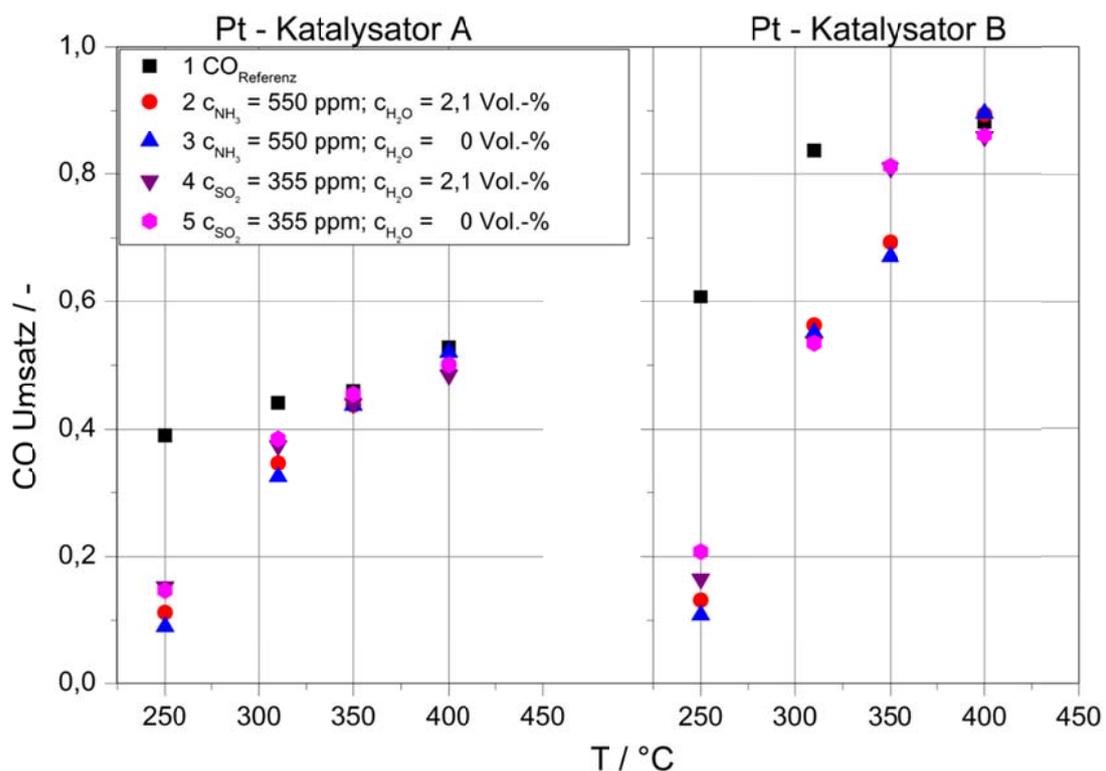


Bild 3-2 CO-Umsatz als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Modellabgaszusammensetzungen und einer O₂-Konzentration von 10 Vol.-% für Pt-Kat. A (links) und Pt-Kat. B (rechts)

Eine Erhöhung der H₂O-Konzentration auf 10 Vol.-% führte an frischen Elementen des Pt-Katalysators B zu einer geringfügigen Verbesserung der CO-Oxidation, die an Pt-Katalysator A nicht beobachtet wurde. Allerdings stieg unter diesen Bedingungen an beiden in den Betriebsversuchen gebrauchten Pt-Katalysatoren der CO-Umsatz bei einer Temperatur von

250 °C deutlich an. Hier wird vermutet, dass die sogenannte Wasser-Gas-Shift-Reaktion abläuft (Reaktion von CO zu CO₂ und H₂ unter Anwesenheit von Wasserdampf), welche jedoch durch die Modellabgaszusammensetzung deutlich gehemmt wird.

Bezüglich der Oxidation von CH₄ wurde an beiden Pt-Katalysatoren keine messbare Aktivität festgestellt. Während bei der Oxidation von C₃H₆ und C₆H₆ bei der Referenzmessung hinsichtlich der Katalysatoraktivität nur geringfügige Abweichungen zwischen den Katalysatorelementen gemessen wurden, waren bei den Versuchen zum Einfluss der Abgaszusammensetzung signifikante Unterschiede zu erkennen. Am Pt-Katalysator B kam es durch das Modellabgas bei einer Temperatur von 250 °C zu einer starken Inhibierung beider Oxidationsreaktionen. Dabei reduzierte sich der C₃H₆-Umsatz von ca. 71 % auf bis zu 0 % bei einer NH₃-Eintrittskonzentration von 550 ppm. Der C₆H₆-Umsatz sank von 45 % auf bis zu 8 % bei einer SO₂-Eintrittskonzentration von 355 ppm. Beim Pt-Katalysator A wurde lediglich eine Abnahme des C₃H₆-Umsatzes von 69 % der Referenzmessung auf ca. 52 % über alle Modellabgaszusammensetzungen detektiert. In Anwesenheit von 2,1 Vol.-% H₂O im Modellabgas wurde am Pt-Katalysator A eine geringfügige Hemmung beobachtet, während am Pt-Katalysator B sogar eine Erhöhung des C_xH_y-Umsatzes gemessen wurde.

Einfluss der Temperatur

Die Versuche zeigten deutlich, dass die Temperatur eine wichtige Einflussgröße ist. Mit steigender Temperatur wurde stets eine Erhöhung des CO-Umsatzes beobachtet, so dass bei einer Temperatur von 400 °C näherungsweise die Umsätze der jeweiligen Referenzmessung erzielt wurden.

SO₂-Oxidation

Bezüglich der SO₂-Oxidation unterscheiden sich beide Katalysatoren deutlich voneinander. Während am Pt-Katalysator A die Oxidation von SO₂ erst ab einer Temperatur von 350 °C einsetzte, wurde am Pt-Katalysator B ein SO₂-Umsatz von 4 % bereits bei 250 °C gemessen.

Vergiftungs- und Desaktivierungserscheinungen

Da in den Laborversuchen keine Desaktivierung der Katalysatoren wie in den Betriebsversuchen auftraten (Kapitel 3.2), konnte die Frage der Vergiftung durch die Anlagerung von Sulfaten im Katalysator nicht abschließend geklärt werden. Allerdings wurde an einem frischen Element von Pt-Katalysator B eine reversible Desaktivierung nach der Vermessung mit Modellabgaszusammensetzungen bei einer Temperatur von 250 °C beobachtet. Durch Aufheizen des Katalysators auf 400 °C wurden dann wiederum die CO-Umsätze der Referenzmessung des frischen Katalysators gemessen.

Laboruntersuchungen von im Werk eingesetzten Pt-Katalysatorelementen zeigten, dass eine Regeneration durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur möglich ist. Während am Pt-Katalysator A eine mit steigender Temperatur über die Versuchsdauer fast stetig zunehmende Minderungsaktivität beobachtet wurde, war am Pt-Katalysator B ab 310 °C eine deutliche Erhöhung festzustellen, die sich im zeitlichen Verlauf mit steigender Temperatur noch geringfügig erhöhte. Das dazugehörige Einfahrverhalten ist in **Bild 3-3** dargestellt.

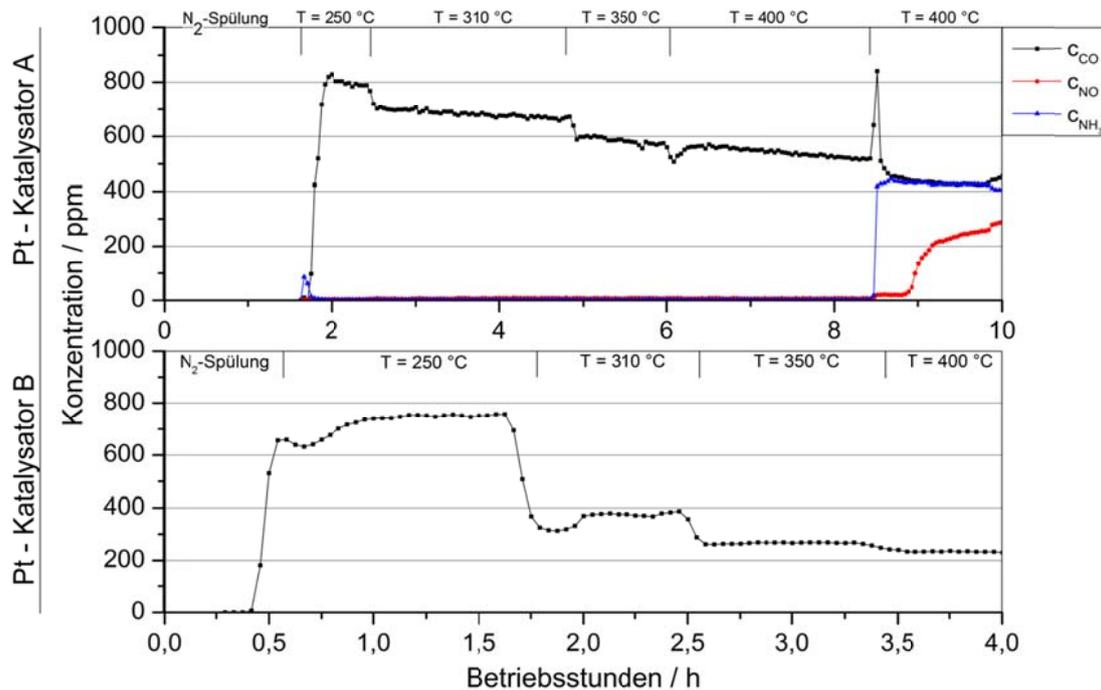


Bild 3-3 CO-Konzentration am Reaktoraustritt bei einer CO-Eingangskonzentration von 810 ppm und einer O₂-Eingangskonzentration von 10 Vol.-% für einen im Zementwerksabgas eingesetzten Pt-Katalysator A (oben) und Pt-Katalysator B (unten)

3.2 Betriebsuntersuchungen von Pt-basierten Oxidationskatalysatoren

Im Rahmen der Betriebsversuche wurden beide Pt-Katalysatoren jeweils zweimal eingesetzt. Es wurde bei beiden Pt-Katalysatoren im ersten Einsatz nach einer anfänglichen Minderungswirkung von CO bereits nach wenigen Stunden eine deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität festgestellt. An Pt-Katalysator A lag die maximale CO-Minderungsrate nach drei Stunden des Betriebs bei etwa 35 %. Sie nahm im Laufe des Versuchszeitraums im Vergleich zu Pt-Katalysator B deutlich langsamer ab. Nach 20 Stunden wurde noch ein geringer CO-Umsatz von wenigen Prozent gemessen. Am Pt-Katalysator B wurde CO zu Beginn um bis zu 90 % gemindert, wobei dieser Katalysator nach 4 Stunden keine Aktivität hinsichtlich des CO-Umsatzes mehr aufwies (**Bild 3-4**). Dieser Unterschied ist vermutlich auf die Struktur der Katalysatoren zurückzuführen.

Hinsichtlich der SCR-Reaktion wurde beim ersten Betriebsversuch nach beiden Pt-Katalysatoren zunächst kein NH₃ mehr detektiert. Der Umsatz von NO_x war über beide Versuchszeiträume deutlich geringer, als der des NH₃. Es ist somit davon auszugehen, dass eine SCR-Reaktion auch an den Pt-Katalysatoren abläuft. Allerdings wurde mehr NH₃ umgesetzt, als für die Reduktion von NO_x erforderlich war. Als weitere Reaktionsprodukte des NH₃ kommen Stickstoff, Wasser, Stickstoffmonoxid sowie Ammoniumsulfat in Frage. Ammoniumsulfat kann mit dem durch die Oxidation von SO₂ gebildeten SO₃ und Wasser entstehen und sich auf Grund von Kapillarkondensation im Porengefüge anlagern. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit der Bildung von Metalloxidsulfaten, die zur Desaktivierung des Kataly-

sators beigetragen haben. Chemische Analysen der eingesetzten Katalysatorelemente zeigten deutlich erhöhte Sulfatgehalte, die diese Annahme unterstreichen. Die Konzentrationen weiterer untersuchter typischer Katalysatorgifte (As, Cd, Co, Cr, Pb, Tl, V, Hg) waren zwar ebenfalls erhöht, lagen jedoch laut Katalysatorherstellern in einem Bereich, der die Aktivität üblicherweise nicht beeinflusst. Dies ist allerdings vor dem Hintergrund der sehr kurzen Versuchszeit zu sehen.

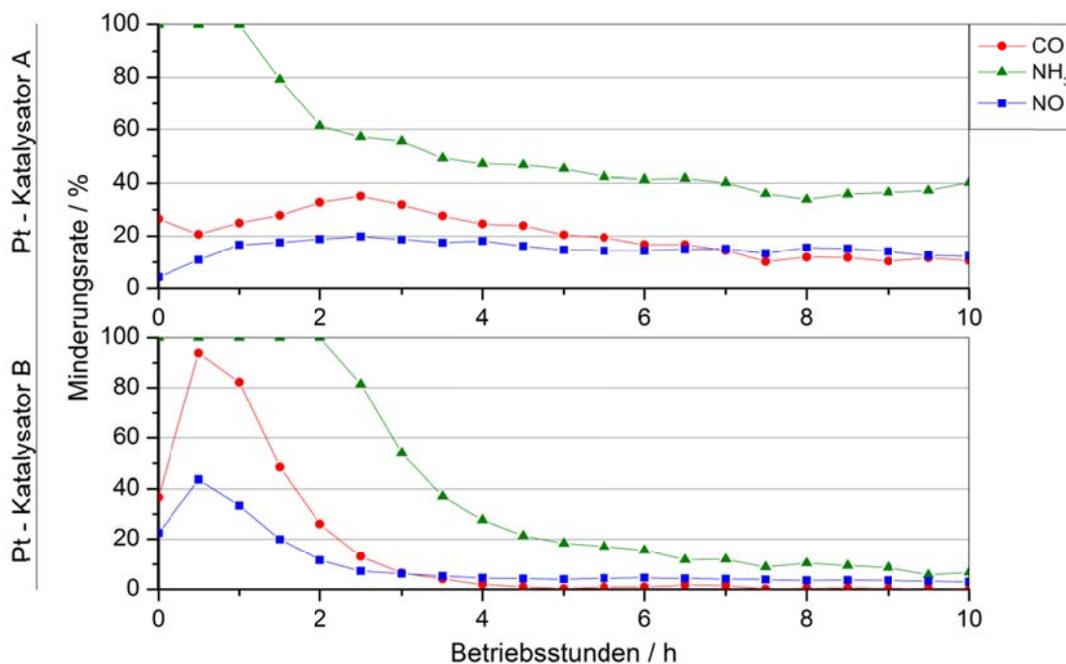


Bild 3-4 CO- NH₃- und NO_x-Minderungsdaten der Pt-Katalysatoren A und B, 1. Einsatz im Betriebsversuch (T = 260 °C)

Die bereits eingesetzten Pt-Katalysatorelemente wurden jeweils in einem weiteren Betriebsversuch erneut eingesetzt, um sie auch in der Praxis auf die Möglichkeit einer Regeneration hin zu untersuchen. Die Temperatur wurde für eine Regenerationsphase zunächst von 8 – 12 Stunden von 260 °C auf 380 °C erhöht. Daraufhin wurden die Katalysatoren wieder bei einer Temperatur von 260 °C untersucht. Für beide Katalysatoren wurde eine Regeneration festgestellt, die allerdings unterschiedlich ausfiel. Für Pt-Katalysator A wurde kurzzeitig ein CO-Umsatz von etwa 30 %, ein NH₃-Umsatz von etwa 50 % und hinsichtlich NO_x keine Aktivität mehr festgestellt. Im Gegensatz dazu wurden für Pt-Katalysator B maximale CO-, NH₃- und NO_x-Umsätze leicht unterhalb derer des ersten Einsatzes gemessen (**Bild 3-5**). Allerdings hielt die wiederhergestellte Aktivität bezüglich der CO-Oxidation nur wenige Stunden an.

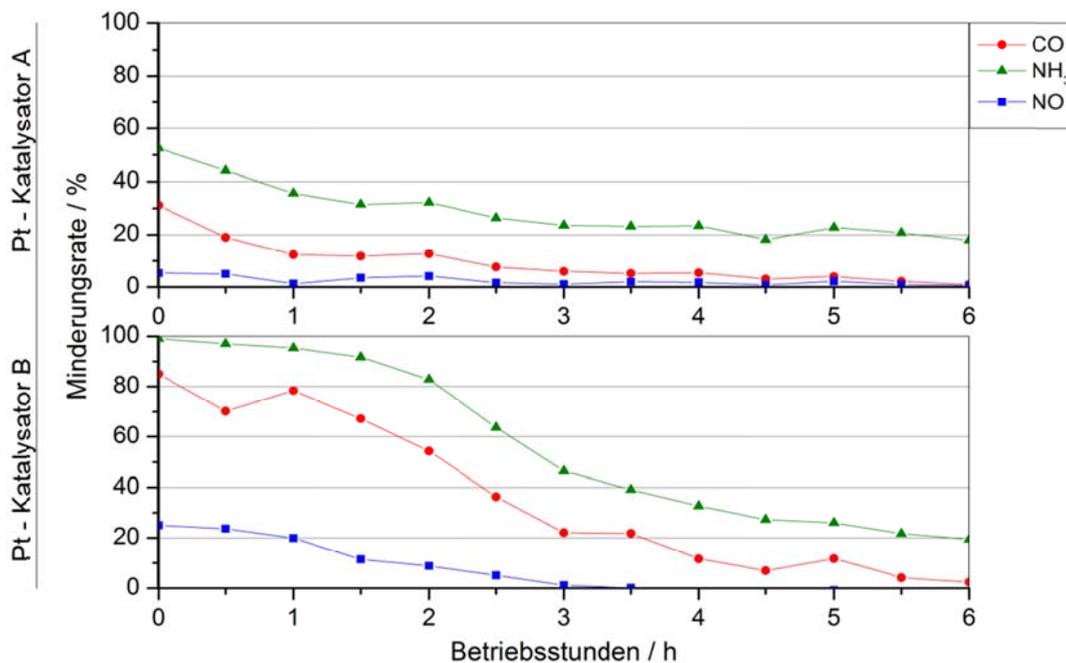


Bild 3-5 CO- NH₃- und NO_x-Minderungsraten der Pt-Katalysatoren A und B, 2. Einsatz im Betriebsversuch (T = 260 °C)

3.3 Laboruntersuchungen von DeNO_x-Katalysatoren

Vergleicht man die Aktivität beider DeNO_x-Katalysatoren bezüglich der CO-Oxidation, wurden ähnliche Ergebnisse mit geringfügigen Unterschieden erzielt.

Einfluss der Gaszusammensetzung

Beim Einsatz verschiedener Modellabgase zeigten beide Katalysatorarten hinsichtlich der CO-Oxidation, den Referenzmessungen entsprechend, vergleichbare Ergebnisse. Die CO-Oxidation wurde in Anwesenheit von NH₃ im Modellgas im Vergleich zu den Modellabgasen mit einer SO₂-Eingangskonzentration von 355 ppm stärker gehemmt. Auch das Zudosieren einer H₂O-Eingangskonzentration von 2,1 % führte zu einer Verringerung des Minderungseffekts von CO an den Katalysatoren.

Bezüglich der organischen Abgasbestandteile wurde bei Variation der Modellabgaszusammensetzung am DeNO_x-Katalysator B stets eine Verringerung des Minderungseffekts beobachtet, während beim DeNO_x-Katalysator A bei einer Temperatur von 350 °C der C₃H₆-Umsatz der Referenzmessung erzielt wurde. Für die C₆H₆-Oxidation an diesem Katalysatorelement wurde bei Modellabgasen mit einer NH₃-Eingangskonzentration von 550 ppm stets eine Hemmung beobachtet. Das Zudosieren von H₂O führte mit Ausnahme der eben beschriebenen C₆H₆-Oxidation am DeNO_x-Katalysator A bei beiden Katalysatorvarianten zu einer Hemmung der Oxidation von Propen und Benzol.

3.4 Betriebsuntersuchungen von DeNO_x-Katalysatoren

In den Betriebsuntersuchungen wurde über den jeweiligen Versuchszeitraum eine Erhöhung der CO-Konzentration festgestellt, die zwischen 15 und 20 % betrug. Gleichzeitig verminderte sich die Konzentration der BTEX-Komponenten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole) um 60 – 80 %. Eine Betrachtung der molaren TOC-Umsätze, die für DeNO_x-Katalysator B durchgeführt wurde, lässt als Ursache eine unvollständige Oxidation der organischen Abgasbestandteile vermuten. Diese Erfahrung hinsichtlich des Abbaus von organischen Verbindungen sowie der Zunahme der gemessenen CO-Konzentration wurde an beiden DeNO_x-Katalysatoren auch in den Laborversuchen beobachtet und deckt sich sowohl mit der Literatur [7] als auch mit den Erfahrungen der Katalysatorhersteller.

Die gemittelten Minderungsraten beider DeNO_x-Katalysatoren für verschiedene Abgaskomponenten sind zusammengefasst in **Bild 3-6** dargestellt.

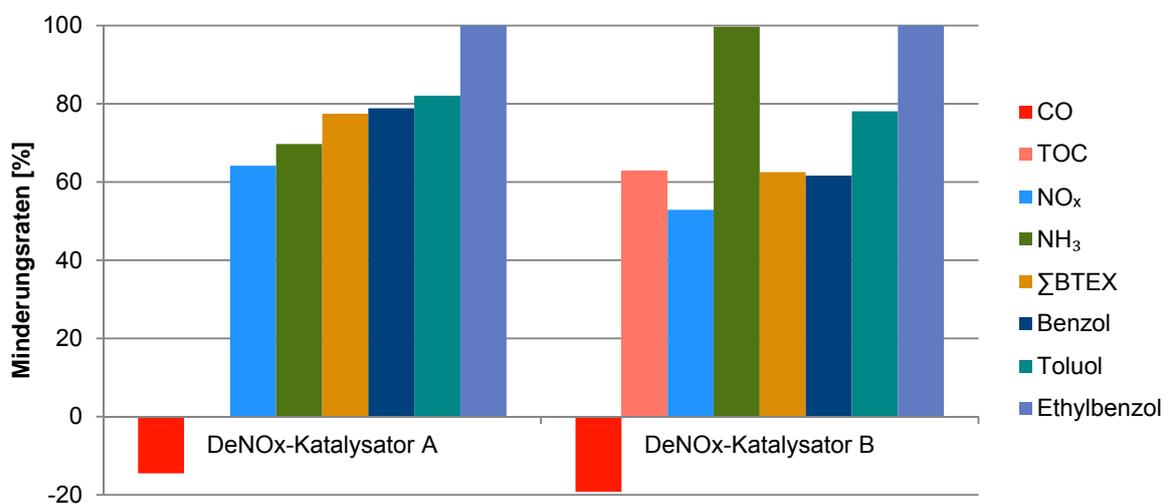


Bild 3-6 Vergleich der gemittelten Minderungsraten, DeNO_x-Katalysatoren A und B, Betriebsversuche

Bezüglich der SCR-Reaktion wurde für beide Katalysatoren über die Versuchszeiträume erwartungsgemäß ein stabiler Umsatz der beiden Komponenten NH₃ und NO_x festgestellt, die unterschiedlichen Minderungsraten lassen sich auf die betriebsbedingt variierenden Ein- und Ausgangsniveaus der Abgasbestandteile und deren Verhältnisse zueinander zurückführen.

4 Zusammenfassung und Diskussion der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden DeNO_x-Katalysatoren sowie Platinbasierte Oxidationskatalysatoren auf ihre Oxidationsaktivität hinsichtlich CO und organischen Abgasbestandteilen in Labor- und Betriebsversuchen untersucht. In der Laboranlage wurden die Einflüsse der Komponenten SO₂, NH₃, NO, H₂O, CO₂ und O₂ auf die Oxidationsaktivität hinsichtlich CO, CH₄, C₃H₆ und C₆H₆ bei Temperaturvariationen von 250 °C – 400 °C betrachtet. In sechs Betriebsversuchen wurden die Katalysatoren bei einer üblichen Tail-End SCR-Betriebstemperatur von 260 °C im industriellen Abgas eingesetzt.

Zu Beginn der Betriebsversuche wurden deutliche Umsätze von CO und NH₃ an beiden Pt-Katalysatoren gemessen, die binnen weniger Stunden erheblich abfielen. Dieser Effekt wurde bei Betrachtung der Aktivität frischer Katalysatorelemente in der Laboranlage im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet. In den Betriebsversuchen eingesetzte Katalysatorelemente konnten im Labor durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur regeneriert werden, was auch bei einem weiteren Einsatz im Zementwerk erreicht wurde. Allerdings fiel die Aktivität der Pt-Katalysatoren erneut binnen weniger Stunden drastisch ab.

Eine mögliche Ursache der Desaktivierung der Pt-Katalysatoren könnte die Bildung von Metalloxidsulfaten durch das am Katalysator zu SO₃ oxidierte SO₂ sein. Chemische Untersuchungen der eingesetzten Katalysatorelemente zeigten eine Erhöhung der Sulfatkonzentration nach dem Einsatz im realen Abgas. Zudem besteht die Möglichkeit, dass das entstehende SO₃ mit adsorbiertem NH₃ durch das im Abgas vorhandene oder durch die Oxidationsreaktionen gebildete H₂O auf Grund von Kapillarkondensation Ammoniumsulfate im Porengefüge des Katalysators bildet und somit der Zugang zu den aktiven Zentren für die CO-Oxidation blockiert wird. Pt-Katalysator B besitzt eine deutlich höhere Aktivität bezüglich der SO₂-Oxidation, was in Verbindung mit der festgestellten Erhöhung der Sulfatgehalte eine Ursache für die an diesem Katalysator beobachtete, deutlich schneller stattfindende vollständige Abnahme der Katalysatoraktivität sein könnte.

Die Untersuchungen der DeNO_x-Katalysatoren bezüglich der Oxidationswirkung auf CO und organische Abgasbestandteile haben gezeigt, dass eine Minderung organischer Abgasbestandteile mit typischerweise in SCR-Anlagen eingesetzten Katalysatoren möglich ist, jedoch eine unvollständige Oxidation zu einer entsprechenden Erhöhung der CO-Konzentration führt.

Aus den Ergebnissen hinsichtlich des Einsatzes von Pt-Katalysatoren im Abgas von Zementdrehrohrofenanlagen konnten wichtige Erkenntnisse bezüglich ihrer Wirkungsweise gewonnen werden. Daraus lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen, die in Zukunft einen dauerhaften Betrieb ermöglichen könnten:

- Der Betrieb der Katalysatoren bei einer Temperatur deutlich höher als 310 °C würde bewirken, dass der Einfluss von im Katalysator gebildeten möglichen Ammonium- oder Sulfatverbindungen auf die Katalysatoraktivität geringer ausfällt.
- Der Betrieb des Katalysators in einem NH₃-freien Abgas, d. h. hinter oder als letzte Lage einer SCR-Anlage könnte insbesondere die Bildung von Ammoniumbisulfat auch bei höheren SO₂-Konzentrationen vermeiden.

Sollte dies einen langfristigen Betrieb von Oxidationskatalysatoren ermöglichen, ist eine detaillierte Untersuchung der langfristigen Auswirkungen anderer Bestandteile des Abgases, wie zum Beispiel von typischen Katalysatorgiften oder des (wenn auch nur sehr geringen) Staubgehaltes im Reingas, erforderlich.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft vom 24. Juli 2002
- [2] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Mai 2013
- [3] Umweltdaten der deutschen Zementindustrie für 2013, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, 2014
- [4] Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 11608 N: Untersuchung der rohmaterialbedingten organischen Emissionen von Drehofenanlagen der Zementindustrie, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 2001
- [5] Schlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 14032 N: NO_x-Minderung bei Vorcalcineranlagen der Zementindustrie durch Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Technik, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 2006
- [6] IGF-Vorhaben Nr. 17189 N: „Entwicklung eines hoch-effizienten SNCR-Verfahrens mit gestufter Verbrennung für reduzierte NO_x- und NH₃-Emissionen an Drehofenanlagen der Zementindustrie mit Vorcalciniertechnik“
- [7] G. Busca, E. Finocchio, V. Sanchez Escribano, *Applied Catalysis B: Environmental* 113-114 (2012) 172-179

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 17364 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.