

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH (Zementwerke)
Forschungseinrichtung 1:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS
IGF-Vorhaben-Nr.:	20817 BG
Bewilligungszeitraum	01.11.2019 – 30.04.2022
Veröffentlicht VDZ-Webseite	https://vdz.info/4k5b1

Forschungsthema:

Untersuchung der katalytischen Minderung kurzketziger organischer Stoffe im Abgas von Zementofenanlagen an Standard SCR- und neuen Katalysatormaterialien

Das Hauptziel des AiF-Forschungsvorhabens „Untersuchung der katalytischen Minderung kurzketziger organischer Stoffe im Abgas von Zementofenanlagen an Standard SCR- und neuen Katalysatormaterialien“ war es, die technisch-wissenschaftlichen Grundlagen für den großtechnischen Einsatz von katalytischen Verfahren zur Minderung von organischen Komponenten, insbesondere den kurzketzigen C₁C₂-Kohlenwasserstoffen im Abgas von Zementdrehofenanlagen zu schaffen.

Das Forschungsvorhaben wurde durch die beiden Forschungsstellen der VDZ Technology gGmbH und dem Fraunhofer IKTS im Zeitraum November 2019 - April 2022 bearbeitet. Während der Schwerpunkt der durch das IKTS durchgeführten Arbeiten auf der Charakterisierung, Synthese und Auswahl verschiedener Katalysatormaterialien lag, wurde am VDZ eine Laboranlage aufgebaut und daran die katalytischen Abbaumessungen an den ausgewählten Katalysatorproben durchgeführt. Weitergehend wurde die Planung und Durchführung der Betriebsversuche durch die VDZ Technology gGmbH ausgeführt. Im Anschluss fand durch das IKTS eine abschließende Untersuchung der Katalysatorproben aus den Betriebsversuchen im Zementwerk statt, um etwaige Alterungserscheinungen wie z.B. die Sulfatablagerung bewerten zu können.

Dazu wurde in Arbeitspaket 1 eine Laboranlage am VDZ, bestehend aus einer Gasmischeinheit, einem Gaserhitzer, Reaktorofen und einem FTIR zur Analyse geplant und realisiert. Parallel dazu fand am IKTS in Arbeitspaket 2 ein Material-Screening von einer Vielzahl von NH₃-SCR-Katalysatormaterialien und Oxidationskatalysatoren in Pulverform, hinsichtlich ihres Abbauverhaltens von kurzketzigen Kohlenwasserstoffen statt.

Basierend auf den Ergebnissen aus AP 2 wurden in AP 3 insgesamt drei SCR-Materialien, drei edelmetallfreie und zwei edelmetallhaltige Oxidationskatalysatormaterialien ausgewählt und auf keramische Wabenkörper aufgebracht und erneut hinsichtlich ihres Abbauverhaltens von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen charakterisiert und bewertet.

Als finales Ergebnis des Material-Screenings wurden neben den zwei kommerziellen Katalysatormaterialien (SCR, Pt-basierte Oxi-Kat Pt) die bereits im Vorgängerprojekt IGF 17364 N untersucht wurden, drei weitere vielversprechende Katalysatormaterialien (FeSCR, Oxi-Kat Pd und FeZeolith) ausgewählt. Die Zuordnung von Katalysatortyp, Stoffgruppe und Bezeichnung ist in Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 1 Übersicht der untersuchten Katalysatorproben

Katalysatortyp	Stoffgruppe	Bezeichnung
NH ₃ -SCR	V ₂ O ₅ , WO ₃ , TiO ₂	SCR
		FeSCR
	Eisen-Zeolithe	FeZeolith
Oxidation	V ₂ O ₅ , WO ₃ , TiO ₂ + Pt	Oxi-Kat Pt
	Pd dotiertes CeZrOx	Oxi-Kat Pd

Diese Katalysatoren wurden anschließend am VDZ unter künstlichen und realen Abgasbedingungen im Labor sowie in Betriebsversuchen auf deren Abbauverhalten von Methan, Ethan, Propen und Benzol getestet. Zunächst wurden alle fünf Katalysatoren bezüglich der Minderung von organischen Abgaskomponenten in unterschiedlichen Atmosphären im Labor untersucht. Dabei zeigte der Oxi-Kat Pd den höchsten katalytischen Abbau an Methan (19 %) in einer Atmosphäre die einer durchschnittlichen Zusammensetzung von Deutschen Zementwerken nachempfunden wurde. Der FeZeolith zeigte in diesem Abgasgemisch im Labor den geringsten Abbau der untersuchten Kohlenwasserstoffe.

Parallel dazu wurden im Rahmen des Arbeitspakets 5 Werksversuche zur Betrachtung des Verhaltens der fünf SCR- und Oxidationskatalysatoren unter Beaufschlagung mit einem realen Abgas einer Zementdrehrohrofenanlage durchgeführt. Anders als in den Laboruntersuchungen am VDZ zeigte der FeZeolith-Katalysator, gefolgt vom FeSCR-Katalysator den höchsten Abbau von Methan. Mithilfe des FeZeolith-Katalysators konnten 22 % Methan gemindert werden. Der FeSCR trug mit 7 % zur Methanminderung bei. Alle anderen Katalysatorproben haben während der Betriebsversuche kein Methan abgebaut. Während der Messung am SCR-Katalysator sowie Oxi-Kat Pt kam es hingegen zur Methanbildung. Als mögliche Ursache wird ein Aufbrechen von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen vermutet. Im Labor war ein solches Verhalten nicht zu beobachten.

Die eingesetzten im Projekt entwickelten Katalysatoren FeSCR, Oxi-Kat Pd und FeZeolith wurden sowohl vor als auch nach dem Werksversuch im Labor vermessen und chemisch analysiert. Die Analyse sollte Aufschluss darüber geben, ob sich durch den Versuch mit Realabgas Katalysatorgifte oder aber auch Sulfate o. Ä. im Katalysator anlagern und diesen somit inaktiv werden lassen. Die Untersuchungen in Form der Abbaumessungen haben

gezeigt, dass es sowohl zu einer Verschlechterung der katalytischen Abbauleistung kommt (FeZeolith, Oxi-Kat Pd) als auch zur Verbesserung (FeSCR) kommen kann. In mikrostrukturellen Untersuchungen aller drei Katalysatoren konnten keine partikulären Ablagerungen von Sulfaten oder Kohlenstoffverbindungen in den Washcoats gefunden werden. Ebenso ließen sich keine Veränderungen der kristallinen Phasenzusammensetzungen der Washcoats detektieren. Jedoch zeigten temperaturprogrammierte Desorptionmessungen die Abspaltung verschiedener gasförmiger Komponenten bei Temperaturerhöhung aus den Washcoats der gelaufenen Katalysatoren, die Rückschlüsse auf mögliche Vergiftungserscheinungen liefern. Während beim FeSCR-Katalysator keine relevante Adsorption von Vergiftungskomponenten festgestellt werden konnte, zeigten die Desorptionmessungen an Oxi-Kat Pd die Abspaltung von Schwefeloxiden und an FeZeolith von Schwefel- und Kohlenstoffverbindungen. Diese Ergebnisse sprechen für eine Adsorption von Schwefeloxiden bzw. Kohlenwasserstoffen an den Katalysatoren während der Betriebsversuche. Außerdem ließen sich bei der chemischen Analyse beider Katalysatoren Schwefel in den Washcoats nachweisen, was auf eine erste Vergiftung hinweisen könnte.

In Arbeitspaket 7 wurden abschließend die Labor- und Betriebsergebnisse miteinander verglichen. Dafür wurden zusätzlich Labormessungen in der nachempfundenen Abgasatmosphäre der Betriebsversuche (spezifisch für das Zementwerk in dem die Betriebsversuche durchgeführt wurden) durchgeführt. Somit konnte neben dem direkten Vergleich von Labor- und Betriebsmessungen auch der Einfluss der SCR-Reaktion getestet werden, da in dieser Atmosphäre keine SCR-Stöchiometrie mehr vorlag. Die fehlende SCR-Stöchiometrie führte für die Katalysatoren SCR sowie Oxi-Kat Pt zu einer verbesserten Abbauleistung, die restlichen Katalysatoren zeigten eine Verschlechterung der Abbauleistung.

Zum anderen wurden zwei unterschiedliche Volumenströme vermessen, sodass ebenfalls der Einfluss der Raumgeschwindigkeit getestet werden konnte. Dabei zeigte sich insgesamt eine verbesserte Abbauleistung durch Erniedrigung der Raumgeschwindigkeit. Allein der FeSCR-Katalysator zeigte keine Abhängigkeit vom Volumenstrom in der getesteten Größenordnung.

Im direkten Vergleich von Labor- und Betriebsmessungen zeigte sich durchweg ein deutlich höherer Abbau der untersuchten Organik während der Betriebsmessungen als im Labor, so dass ein Vergleich bzw. eine Korrelation der Ergebnisse nicht gegeben ist. Grund dafür könnten die, trotz der Konzentrationsanpassung des Laborabgases vorliegenden Unterschiede insbesondere in der SO_2 -Konzentration sein. Weitere Gründe könnten auch die zum Teil unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten sowie die nicht vollständig bekannte Zusammensetzung des Abgases im Zementwerks sein. Trotz der möglichen Erklärungsansätze können die Unterschiede zwischen Labor- und Betriebsversuchen nicht eindeutig geklärt werden.

Die Zusammenarbeit beider Forschungspartner zeigte, dass das Knowhow des IKTS im Bereich Katalysatormaterialien und -charakterisierung sowie die Erfahrungen und Kenntnisse der Forschungsstelle der Zementindustrie im Bereich Zementherstellung und Betriebsmessungen sich optimal ergänzten und es ermöglichten, die Ergebnisse der Grundlagenforschung auf den Anwendungsfall Zementindustrie zu übertragen.

Dennoch besteht weiterhin Forschungsbedarf um die Minderung der C_1C_2 -Kohlenwasserstoffe vollständig und in einer Größenordnung abzubauen, sodass der TOC-Grenzwert von 10 mg/Nm^3 langfristig und sicher eingehalten werden kann. Dazu müssen Wechselwirkungen mit weiteren Abgaskomponenten wie z.B. Formaldehyd untersucht und verstanden werden, um eine Korrelation zwischen den Ergebnissen aus Labor- und Betriebsversuchen herstellen

zu können und somit einen Katalysatortypen übereinstimmend als geeignet zu erklären. Darüber hinaus muss aber auch die Abbauleistung weiter gesteigert werden und zu guter Letzt eine repräsentative Langzeitstabilität untersucht und gewährleistet sein.

Bis dies nicht der Fall ist, müssen in Einzelfällen weiterhin Ausnahmeregelungen getroffen werden, wenn es zu rohmaterialbedingten TOC-Emissionen kommt und der Grenzwert entsprechend nicht eingehalten werden kann.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 20817 BG der VDZ Technology gGmbH, Toulouser Allee 71, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.