

Technische Information

Nr. 6 · Seite 1

Deaktivierung von KATEC-Ganzmetall-Katalysatoren

Ursachen und Maßnahmen zur Beseitigung derselben -

Katalysator-Deaktivierungen machen sich durch Absinken der Verbrennungswirkungsgrade bemerkbar. Besondere Formen der Deaktivierung können zur völligen Unwirksamkeit des Katalysators führen.

Hierbei wird unter Deaktivierung nicht die Zerstörung des Katalysators z. B. durch zu hohe Temperaturen oder sonstige unsachgemäße Behandlung verstanden, sondern eine Unwirksamkeit aufgrund äußerer Einflüsse.

Deaktivierungen können auftreten, wenn folgende Komponenten im Abgasstrom vorhanden sind:

- Aerosole / Kondensate
- Stäube (Oxide, Silikate etc.)
- Kohlenstoff
- permanente Kontaktgifte
- temporäre Kontaktgifte

Die Wiederherstellung der Katalysator-Aktivität nach einer Deaktivierung ist relativ einfach bei mechanischen Abdeckungen (Waschen des Katalysators, Temperaturerhöhung des Abgasstromes etc.) Bei permanenten Vergiftungen ist jedoch eine Reaktivierung d. h. völlige Erneuerung der Katalysatoroberfläche erforderlich.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Katalysator-Deaktivierung und Maßnahmen zur Wiederherstellung der Wirksamkeit werden nachfolgend behandelt.

1. Mechanische Abdeckung der Katalysatoroberfläche

Hierunter versteht man die Abscheidung von Stäuben, Aerosolen/Kondensaten oder eine Ablagerung von Metalloxiden aus metallorganischen Dämpfen auf der Katalysatoroberfläche. Die abgedeckte Oberfläche ist katalytisch nicht wirksam. Somit verliert der Katalysator bei zunehmender Abscheidung dieser Stoffe seine Aktivität, was sich in einem stetigen Abfall der Verbrennungswirkungsgrade für Kohlenwasserstoffe auswirkt.

Technische Information

Nr. 6 · Seite 2

Staub

In den meisten Anwendungsbereichen der katalytischen Abgasreinigung kommt Staub in Abgasen überhaupt nicht oder nur in so geringen Mengen vor, dass hierdurch keine Probleme auftreten. Z. B. wird in der Lackierindustrie (Drahtlackierung etc.) wegen der zu lackierenden Gegenstände größte Sauberkeit der Trocknungsluft gefordert, so dass man hier Staubproblemen nicht begegnet.

Dagegen können Abgase anderer Industriebereiche relativ hohe Staubanteile enthalten. In diesen Fällen muss vor der katalytischen Abgasreinigung eine Staubabscheidung vorgenommen werden, weil sonst der Katalysator zu rasch abgedeckt und die Reinigung in zu kurzen Zeitabständen erforderlich wird.

Wenn eine Staubabscheidung in solchen Fällen nicht durchführbar ist, sollte man auf das katalytische Reinigungsverfahren verzichten und ggf. das thermische Verbrennungsverfahren einsetzen.

Erfahrungsgemäß muss erwartet werden, dass Staubgehalte in Abgasen von mehreren mg/Nm³ eine allzu häufige Reinigung des Katalysators erfordern. In solchen Fällen sollte eine vorherige Staubabscheidung durchgeführt werden.

Beeinflussend auf das Staubproblem wirkt sich die Feinheit und chemische Zusammensetzung des Staubes aus. Grobe und inerte Stäube (Oxide, Silikate etc.) sind weniger problematisch als feine oder korrosive Stäube (Salze etc.).

Kohlenstoff

Katalysatoren können mit Kohlenstoff abgedeckt werden. Die Bildung von Kohlenstoff an Brennern oder auch am Katalysator kann infolge unvollständiger Verbrennung bzw. Krackung von Kohlenwasserstoffen bei ungenügendem Sauerstoffgehalt der Abgase erfolgen.

Ausgeschiedener Kohlenstoff soll durch Waschung und nicht etwa durch Abbrennen bei erhöhter Katalysatortemperatur entfernt werden. Das Abbrennen des Kohlenstoffs könnte so stark exotherm verlaufen, dass infolge zu hoher Temperatur die aktive Komponente des Katalysators beschädigt bzw. zerstört wird.

Technische Information

Nr. 6 · Seite 3

Metalloxide

Abscheidungen von Metalloxiden auf der Katalysatoroberfläche können auftreten, wenn z. B. bei Lackierungen zusammen mit den Lösungsmitteln metallorganische Komponenten als Bestandteile der Bindemittel verflüchtigt werden.

Als Beispiel sei Butyltitanat erwähnt, welches den Lacken als Härtebeschleuniger zugesetzt wird und in einigen Fällen möglicherweise bei zu rascher Verdampfung der Lösemittel in geringen Anteilen in der Abluft zu finden ist. Am Katalysator wird die organische Komponente dieser Verbindung oxidiert, während das Metall in Form seines Oxides (TiO_2) auf der Katalysatoroberfläche zurückbleibt. Dabei ähnelt die oxidische Abscheidung aus der Gasphase im Prinzip dem Ausfällen eines Niederschlages aus einer Flüssigkeit.

Im allgemeinen sitzt diese Abscheidung relativ locker auf der Katalysatoroberfläche auf und kann zum größten Teil abgeklopft werden.

Normalerweise kommt zur Beseitigung von mechanischen Abdeckungen (abgesehen von organischen Kondensaten) von der Katalysatoroberfläche eine Waschung mit Wasser in Betracht. Hierbei wird die Abdeckung weggeschwemmt und die Oberfläche wieder frei. Die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wird wieder erreicht.

Für schwierige Fälle, bei welchen die Abdeckung z. B. wegen versäumter frühzeitiger Waschung in die Katalysatoroberfläche eingebrannt ist, kommen Waschungen mit verdünnten Säuren in Betracht (vor allem verdünnte Salpetersäure, Oxalsäure u.a..).

Säurewaschungen sollten zweckmäßig vom Katalysator-Hersteller oder vom Benutzer - nach Rücksprache und ausführlicher Instruktion durch den Hersteller - ausgeführt werden. (Siehe „Technische Information“ Nr. 10).

Die Methode der Katalysatorwaschung wird in der „Technischen Information“ Nr. 9 – Anleitung zur Wasserwaschung von KATEC-Ganzmetall-Katalysatoren – beschrieben.

Bei mechanischen Abdeckungen durch Metalloxide, welche normalerweise nicht oft vorkommen, ist eine turnusmäßige Waschung mit Wasser - etwa vierteljährlich einmal - erforderlich z. B. ist bei Anwendung des katalytischen Verfahrens in der Lackindustrie (Elektro-Isolierdrähte, Bleche etc.) kein Fall bekannt, bei welchem eine Waschung in kürzeren Zeiträumen erforderlich gewesen wäre.

Technische Information

Nr. 6 · Seite 4

Sollte sich eine Waschung in kürzeren Abständen als notwendig erweisen, so muss geprüft werden, ob nicht durch Variation der Trocknungsverhältnisse die Flüchtigkeit der betreffenden metallorganischen Komponente herabgesetzt werden kann. Gegebenenfalls kann seitens des Lackherstellers ein Austausch des metallorganischen Zusatzes in dem betreffenden Lack durch eine weniger flüchtige Verbindung erwogen werden.

Kondensate

Vorwiegend polymere organische Verbindungen mit höheren Siedepunkten können bei zu niedrigen Abgastemperaturen in Form von Aerosolen vorliegen. Aerosole erfordern zur Verbrennung höhere Temperaturen. Wird dies nicht berücksichtigt, so kann dies zur Abscheidung von organischem Kondensat am Katalysator führen.

Auch wenn aus Gründen der Unachtsamkeit der Katalysator kalt mit Abgas belastet wird, kommt es zur Abscheidung von Kondensaten auf der Katalysatoroberfläche.

Alle Kondensatabscheidungen führen zu mechanischen Abdeckungen der Oberfläche unter gleichzeitigem Absinken der Wirksamkeit des Katalysators für die Kohlenwasserstoffverbrennung.

Kondensatabscheidungen können durch langsame Steigerung der Abgastemperatur verdampft werden (ohne Ausbau der Katalysatorelemente aus dem Abgaskanal). Dieses Verfahren ist jedoch wegen eventueller Schädigungen der Katalysatoroberfläche infolge Abbrandes nicht zu empfehlen.

Ausgehend von irgendeiner freien, aktiven Stelle des Katalysators kann bei Temperatursteigerung des Abgases eine langsame Vergrößerung der Brennzone erfolgen. Dieser Vorgang kann unter langsamer Verdampfung und Verbrennung der Kondensate verlaufen, wobei keine nachteilige Wirkung auf die Katalysatoraktivität entsteht.

Es kann aber auch zu einem raschen Abbrand der Kondensate kommen. Infolge der hierbei auftretenden höheren Temperaturen sind Schädigungen am Katalysator-Material möglich, so dass eine frühe Reaktivierung erforderlich wird. Bei besonders schweren Fällen kann es zu Schmelzvorgängen kommen, welche meist in besonderen Nestern auftreten und zu Löchern in der Trägerstruktur führen. Diese Katalysatoren müssen dann vollständig ersetzt werden.

Technische Information

Nr. 6 · Seite 5

Bei kompletten Kondensatabdeckungen ist der Katalysator vollkommen unwirksam. Dieser Zustand kann, wie alle Formen der Kondensatabscheidung, zweckmäßig beseitigt werden, indem man die Katalysator-Elemente ausbaut und das Kondensat in einem Heißluftstrom langsam abdampft, ohne dass hierbei ein Abbrand erfolgt. Selbstverständlich müssen diese Kondensatabdämpfe über ein Ventilationssystem aus dem betreffenden Arbeitsraum abgesaugt werden. Das Abdampfen von Kondensat erfolgt am besten im Herstellerwerk. Bei Anschaffung einer geeigneten Heißluftbox kann diese Prozedur unter Einhaltung der nötigen Sorgfalt vom Benutzer selbst vorgenommen werden.

2. Permanente Katalysatorvergiftung

Es gibt eine Reihe von Elementen bzw. deren Verbindungen, welche als potentielle, permanente Kontaktgifte wirken können. Der Vorgang einer permanenten Katalysatorvergiftung besteht darin, dass die vergifteten Komponenten mit dem aktiven Katalysatormetall Verbindungen eingehen, welche als solche katalytisch nicht mehr wirksam sind. Es ist nur eine Frage der Konzentration solcher Kontaktgifte in den Abgasen und der Zeit, bis die Oberfläche des Katalysators soweit umgesetzt ist, dass die Verbrennungsausbeuten für Kohlenwasserstoffe nicht mehr akzeptabel sind. Es kann gesagt werden, dass die irreversible Umbildung der Katalysatoroberfläche einen Additionseffekt darstellt.

Permanente Katalysator-Gifte sind Phosphor-Verbindungen (z. B. als Phosphorsäure oder deren Ester), Silicium-Verbindungen (z. B. als Silikone), sowie vorwiegend in Form metallischer Dämpfe die Elemente Zink, Zinn, Blei etc.. Aber auch eine Reihe bestimmter organischer Verbindungen dieser Elemente sowie von Quecksilber und Arsen können potentielle Kontaktgifte darstellen.

Als Maßnahmen zur Wiederinstandsetzung eines permanent deaktivierten Katalysatorelementes kommt nur eine Reaktivierung in Betracht.

Sollte sich der Fall einer Deaktivierung eines Katalysators ergeben, so muss zusammen mit den Lackherstellern geprüft werden, ob man das betreffende Kontaktgift gegen einen nicht deaktivierenden Zusatz des Lackes austauschen kann. Sollte dies nicht möglich sein, so muss man auf den Einsatz des katalytischen Verfahrens verzichten und eventuell den thermischen Verbrennungsprozess verwenden.

Technische Information

Nr. 6 · Seite 6

3. Temporäre Katalysatorvergiftung

Sogenannte Inhibitoren oder aktivitätshemmende Stoffe können zu einer teilweisen oder, in besonders hohen Konzentrationen dieser Stoffe im Abgas, zur vollständigen Inaktivität der Katalysatoren führen.

Diese Art der Deaktivierung beruht auf einer bevorzugten Adsorption der betreffenden Inhibitoren an der aktiven Oberfläche des Katalysators, also einer Blockierung der Oberfläche gegen die gewünschte Sauerstoffadsorption, welche zur katalytischen Oxidation der Kohlenwasserstoffe notwendig ist. Je höher die Konzentration dieser Inhibitoren ist, um so kritischer wirkt sich dies auf die katalytische Reaktion bzw. auf den Umsatz bei der Kohlenwasserstoff-Verbrennung aus.

Sobald jedoch der Abgasstrom wieder frei von Inhibitoren wird, steigt die Aktivität des Katalysators wieder an, und die Umsätze bei der Verbrennung werden auf den normalen Betrag angehoben. Darin besteht der Unterschied zur permanenten Deaktivierung eines Katalysators. Bei der permanenten Vergiftung ist in jedem Fall eine Reaktivierung des Katalysators erforderlich, um die Wirksamkeit wieder herzustellen. Bei der temporären Vergiftung ist dagegen nur eine Entfernung des aktivitätshemmenden Stoffes aus dem Abgasstrom erforderlich, um dem Katalysator seine Aktivität wiederzugeben.

Zu den Inhibitoren zählen die Halogene Chlor, Fluor, Brom und Jod und einige ihrer Verbindungen, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff etc. Eine gewisse Verträglichkeit des Katalysators gegenüber Halogenen, Schwefeldioxyd u. a. ist gegeben. Als maximale Konzentration sind für Halogene etwa 100 mg/Nm³ und für SO₂ ca. 400 mg/Nm³ zulässig.

Bei höheren Konzentrationen muss mit zunehmender Deaktivierung gerechnet werden.

Bei Anwendung des katalytischen Verfahrens in der Lackrocknung (Drahtlackierung etc.) sind z. B. nur wenige Fälle bekannt, wo es etwa durch Anwendung flammenhemmender Lösungsmittel (z. B. Chlor-Kohlenwasserstoffe) zu Aktivitätsverlusten gekommen ist.

Grundsätzlich kommt als Maßnahme zur Beseitigung solcher temporären Vergiftungen entweder die vollständige Entfernung der betreffenden Inhibitoren oder deren Ersatz, oder aber die Verringerung der Anteile auf ein verträgliches Maß in Frage.