

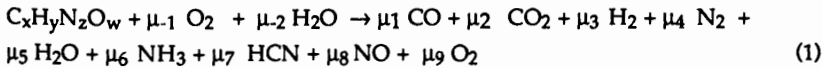
## Stickoxidarme Verbrennung N-haltiger Ströme – Eine Kombination aus katalytischer Spaltung und Verbrennung

Dr.-Ing. Th. Domschke, Ludwigshafen, C. Becker, Stuttgart,  
J. G. Wüning, Renningen

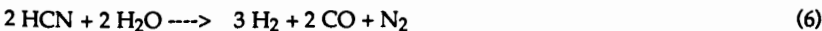
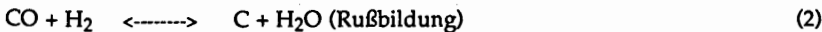
### 1 Einleitung

In einigen chemischen Produktionsprozessen entstehen als Nebenprodukt Abgase, die gebundenen Stickstoff, oft in Form von Ammoniak, enthalten. Scheiden stoffliche Nutzungsmöglichkeiten aus, bleibt nur die energetische Nutzung solcher Nebenprodukte. Die einstufige Verbrennung von Abgasen oder Dämpfen, die gebundenen Stickstoff enthalten, führt zu  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Rauchgas, die weit über den Grenzwerten liegen. Daher wird meist eine luftgestufte Verbrennung und/oder eine katalytische Entstickung vorgesehen. In dieser Arbeit wird eine Alternative vorgestellt, die für bestimmte Anwendungsfälle zu einer effektiveren und kostengünstigeren Lösung führen kann.

Eine wirkungsvolle Unterdrückung der  $\text{NO}_x$ -Bildung aus im Brennstoff gebundenen Stickstoff kann erreicht werden, wenn dieser Stickstoff bereits vor der Totaloxidation in  $\text{N}_2$  überführt wird. Unter vergasenden Bedingungen werden N-Spezies zunächst, homogen kinetisch kontrolliert, gemäß



umgesetzt. Die wichtigsten weiteren Folge- und Parallelreaktionen sind



Gelingt es im Vergasungsreaktor, z. B. durch eine Katalysierung der Reaktionen (5), (6), (7) und (8) in die Nähe des chemischen Gleichgewichtes zu gelangen, sind kaum noch N-Spezies neben  $\text{N}_2$  im Gasgemisch enthalten.

Die im weiteren vorgestellten Messungen sollen demonstrieren, daß es mit sehr einfachen apparativen Mitteln gelingt, die oben aufgeführten Reaktionen zu katalysieren und das Spaltgas anschließend flammenlos, mit einem FLOX®-Brenner /1/, zu oxidieren. Als Ver-

gasungs- und Spaltreaktor wurde eine Kombination aus Sprayverdampfer und Leerrohrreaktor eingesetzt. Die Reaktoren wurden direkt in die Brennkammer eingebaut. Bei Brennkammertemperaturen von ca. 1000 °C fungiert der metallische Leerrohrreaktor als katalytischer  $\text{NH}_3$ -Spalter, NO-Reduktionskatalysator und HCN-Vergaser.

## 2 Beschreibung der Versuchsanlage

In Bild 1 ist das Schema des Versuchsaufbaus dargestellt (s. a. /2/). Kernstück der Anlage ist eine liegende, ausgekleidete und wassergekühlte Brennkammer, die durch einen erdgasbefeuchten FLOX®-Brenner (Typ Luvomat 1.3) mit einer maximalen Feuerungsleistung von 250 kW beheizt wird. Direkt hinter der Brennkammerstirnwand befindet sich der Leerrohrreaktor. Dieser Reaktor besteht aus einem 45 m langen Rohr ( $\varnothing_1 = 29,7$  mm, Wandstärke 2 mm), das zu einer Spirale mit einem Durchmesser von 1,05 m und einer Länge von ca. 0,5 m aufgewickelt wurde. Das Spaltgas wird radial in das Rückstromgebiet des FLOX®-Brenners zugegeben. Um auch flüssige Stickstoffträger zugeben zu können, ist im hinteren Brennkammerteil, quer zur Strömungsrichtung der Rauchgase, ein metallischer Behälter eingebaut, in den der flüssige Stickstoffträger, sowie bei Bedarf Wasser, über zwei Zweistoffzerstäuberdüsen zugeführt werden können. Außerdem kann an zwei Zugabestellen Luft oder Stickstoff in den Verdampfer/Vergaser zugeführt werden. Der Ausgang des Verdampfers ist über eine Rohrleitung mit dem Eingang des Leerrohrreaktors verbunden. Zur Analyse des Spaltgases sind drei Zapfstellen, am Beginn des Rohrreaktors, nach der halben Rohrlänge und kurz vor Ende des Reaktors angebracht, auf die wahlweise umgeschaltet werden kann. Das Spaltgas wird kontinuierlich auf  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ , CO,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{O}_2$  analysiert. HCN und  $\text{NH}_3$  wurden diskontinuierlich naßchemisch bestimmt. Das Rauchgas der Brennkammer wurde kontinuierlich auf die Gasbestandteile  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}_x$  analysiert.

## 3 Versuchsergebnisse

Im Rahmen der Versuche wurden Abgasmischungen aus den Komponenten  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , NO und Luft sowie Dämpfen von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , Nitobenzol, Acrylnitril und Acetonitril mit der beschriebenen Anlage umgesetzt. Die Versuche wurden bei einer konstanten Gesamtfeuerungsleistung von 130 kW und einen Restsauerstoffanteil im trockenen Rauchgas von 3 - 5 % durchgeführt. Über die Brennkammerwände werden ca. 40 % der Feuerungsleistung abgegeben, so daß sich im Brennraum eine Temperatur von 1000 °C ( $\pm 50$  °C) einstellt. Die Temperatur des Spaltreaktors ist ungefähr identisch der Brennkammertemperatur, die aufgrund des flammenlosen Brenners sehr homogen ist.

### 3.1 Ammoniakhaltige Ströme

Zur unkatalysierten homogenen thermischen Spaltung von Ammoniak in sauerstoffreicher Atmosphäre werden bei üblichen Brennkammerverweilzeiten Temperaturen deutlich über 1400 °C benötigt. Benutzt man einen geeigneten Ni-Trägerkatalysator werden bei entsprechenden Raumgeschwindigkeiten (ca. 1000 1/h) Temperaturen zwischen 650 und 900 °C benötigt.

In Bild 2 sind die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Rauchgas über dem Mengenstromverhältnis Ammoniak zu Erdgas, für die Verbrennung von  $\text{N}_2$ - $\text{NH}_3$ -Mischungen in der oben beschriebenen Apparatur dargestellt. Bei Zugabe des Ammoniaks gemeinsam mit dem Erdgas über die Brenngasdüse des FLOX®-Brenners ("konventionelle Verbrennung"), steigen die  $\text{NO}_x$ -Werte schon bei geringen  $\text{NH}_3$ -Zugaben steil an und erreichen Spitzenwerte von mehr als 3000  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Wird dagegen das beschriebene Verfahren eingesetzt, ergeben sich die unteren beiden Kurven, wobei einerseits mit einem Nickelkatalysator gefüllte Rohrreaktoren und andererseits der bereits beschriebene Leerrohrreaktor eingesetzt wurde. Die  $\text{NO}_x$ -Werte bleiben unter 100  $\text{mg}/\text{m}^3$ , solange der Reaktor im Rahmen seiner Auslegung belastet wird. Die Reaktionsbedingungen für die  $\text{NH}_3$ -Spaltung im Leerrohrreaktor sind:  $T = 1000$  °C, Flächenbedarf weniger als 0,5  $\text{m}^2/\text{h}/\text{m}^3$  (geometrische Stahlfläche pro Ammoniakstrom). Voraussetzung für eine weitgehende Spaltung ist neben einer ausreichenden Vermischung (z.B. Reynoldszahl  $> 10^4$ ), eine ausreichende örtliche Bereitstellung der Spaltenergie. Bei Erfüllung dieser Voraussetzungen läuft die Spaltung bis nah an das Gleichgewicht. An der Universität Stuttgart, im Institut für Chemische Verfahrenstechnik (Prof. Eigenberger) wurden Untersuchungen zur Ermittlung der kinetischen Daten der heterogenen  $\text{NH}_3$ -Spaltung an 2 hochlegierten Stählen und einer Ni-Legierungen durchgeführt und ein Reaktormodell erstellt. Mit diesem Rechenmodell können technische Reaktoren ausgelegt werden.

Befinden sich neben  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  auch Kohlenwasserstoffe im Abgas, kommt es unter den pyrolytischen Bedingungen im Rohrreaktor zur Rußbildung. Diese Rußbildung kann durch eine geringe Luft- und Wasserzugabe ausreichend unterdrückt werden. Der dennoch entstehende Ruß ist sehr reaktiv und brennt in der Brennkammer aus.

### 3.2 NO-haltige Abgase

Da bei der Vergasung N-haltiger Kohlenwasserstoffe genügend  $\text{H}_2$  gebildet wird, ist ein Reduktionsmittel zur Reduktion des Zwischenproduktes NO bereits vorhanden. Eine ausreichende Reduktion bei 1000 °C ist aber nur bei einer katalytischen Unterstützung möglich. Bild 3 dokumentiert den entsprechenden Versuch. Es ist die  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Rauchgas bei verschiedenen Reaktorbeaufschlagungen dargestellt. In Phase 1 wurde der Reaktor mit 5  $\text{m}^3/\text{h}$   $\text{NH}_3$  und 10  $\text{m}^3/\text{h}$   $\text{N}_2$  beschickt. Die  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Rauchgas betrug 20  $\text{mg}/\text{m}^3$ . In Phase 2 wurde dem Reaktor-Feed zunächst 1 und dann, in Phase 3, 2  $\text{m}^3/\text{h}$

reines NO zugemischt (14 % NO im Feed). Ein Anstieg der  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Rauchgas war nicht zu beobachten, d. h. das NO kann im Reaktor vollständig reduziert werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Reduktion des NO nicht direkt mit dem Ammoniak, sondern mit dem Spalt- $\text{H}_2$  aus der  $\text{NH}_3$ -Spaltung vollzogen wird. Um diese These zu bestätigen, wurde nun die Ammoniakdosierung abgeschaltet (Phase 4). Die  $\text{NO}_x$ -Konzentration steigt sofort auf ca.  $9000 \text{ mg/m}^3$  an. In Phase 5, 6 und 7 wurde in zunehmender Menge  $\text{H}_2$  dem Reaktor-Feed zugegeben. Bei  $1 \text{ m}^3/\text{h}$   $\text{H}_2$  betrug die  $\text{NO}_x$ -Konzentration noch  $4600 \text{ mg/m}^3$ , bei  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  noch  $550 \text{ mg/m}^3$  und bei  $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ , also bei einem stöchiometrischen Verhältnis von  $1,25 \text{ mol H}_2$  pro mol NO, war wieder ein quantitativer NO-Umsatz zu beobachten.

Dieser Versuch zeigt, daß mit dem vorgestellten Verfahren grundsätzlich auch  $\text{NO}_x$ - oder  $\text{N}_2\text{O}$ -haltige Abgase, sowie N-Species umgesetzt werden können, deren Abbaumechanismus über das Zwischenprodukt NO führt.

### 3.3 Abbau von HCN

Die dritte wesentliche N-Spezies, die beim Abbau N-haltiger Verbindungen entsteht oder die direkt im Abgasstrom enthalten sein kann, ist HCN. Um das Vergasungsverhalten von HCN in dem metallischen Reaktor zu untersuchen, wurden Versuche mit Acetonitril ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ) durchgeführt, da dieser Stoff beim Abbau unter reduzierenden Bedingungen erhebliche Mengen HCN bildet. In Bild 4 ist der Verlauf der Konzentrationen für Restkohlenwasserstoff, HCN, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , und  $\text{NO}_x$  längs der Reaktorachse und damit der Verweilzeit, dargestellt. Bei dem Versuch wurden  $4,4 \text{ kg/h}$  Acetonitril +  $5 \text{ kg/h}$  Wasser in den Verdampfer eingespritzt. Außerdem wurden  $9,9 \text{ m}^3/\text{h}$  Luft als zusätzliches Vergasungsmedium zugegeben. An der ersten Gasentnahmestelle (Eintritt in den Rohrreaktor) sind die homogenen Vergasungsreaktionen bereits weit fortgeschritten ( $8000 \text{ ppm}$  Rest-KW), die HCN-Konzentration und die  $\text{NO}_x$ -Konzentration sind aber noch sehr hoch (HCN:  $1,2 \%$ ,  $\text{NO}_x$ :  $740 \text{ ppm}$ ). Bereits nach der halben Reaktorlänge (Verweilzeit ca.  $0,4 \text{ s}$ ) sind diese Stickstoffverbindungen bis an die Nachweisbarkeitsgrenze abgebaut. Es wird daher eine  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Rauchgas von weniger als  $70 \text{ mg/m}^3$  erreicht. Dies entspricht einem  $\text{NO}_x$ -Bildungsgrad (bezogen auf den Stickstoff des Acetonitrils) von  $4 \times 10^{-4}$ .

### 4 Zusammenfassung

Das vorgestellte Verfahren soll für bestimmte Abgase und Dämpfe zu einer Alternative zur mehrstufigen Verbrennung bzw. zur katalytischen Rauchgasentstickung weiterentwickelt werden. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand gelten für den Einsatzstoff die Beschränkungen: keine Halogene, kein Schwefel und keine korrosiven oder desaktivierenden Aschebestandteile.

Vor einer technischen Umsetzung müssen noch folgende Arbeiten durchgeführt werden: Optimierung der Auswahl des Reaktorwerkstoffes, Verbesserung der Modelle zur Dimensionierung der Reaktoren, Entwicklung von Regelungskonzepten für die Reaktortemperatur (thermische Kopplung mit der Energienutzung, externe Rauchgasrückführung, Wassereindüsung in den Reaktor usw.).

Das hier vorgestellte Verfahren bietet einige deutliche Vorteile gegenüber mehrstufigen Verbrennungsverfahren mit nachgeschalteter katalytischer NO-Reduktion. Der Anlagenaufbau ist deutlich einfacher, die problematischen hohen Temperaturen in der ersten Verbrennungsstufe entfallen und die Betriebskosten sind deutlich geringer.

Die Tauglichkeit des Verfahrens wurde mit mehreren synthetischen Abgasen und Flüssigkeiten im Technikumsmaßstab demonstriert.

Die Kombination des katalytischen Verfahrens mit einem flammenlosen Verbrennungskonzept (FLOX®) erweist sich als besonders vorteilhaft, da hier gleichzeitig die thermische  $\text{NO}_x$ -Bildung vermindert werden kann.

#### Literatur

- /1/ Wünnig, J. Brenner für hohe Luftvorwärmung, Gaswärme Internat. 40 (1991), Nr. 7/8
- /2/ Domschke, T. Thermal Use of Off-Gases with high Ammonia-Content.. Eigenberger, G. Wünnig, J.G. Vortrag auf der 4th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, (1997), Porto

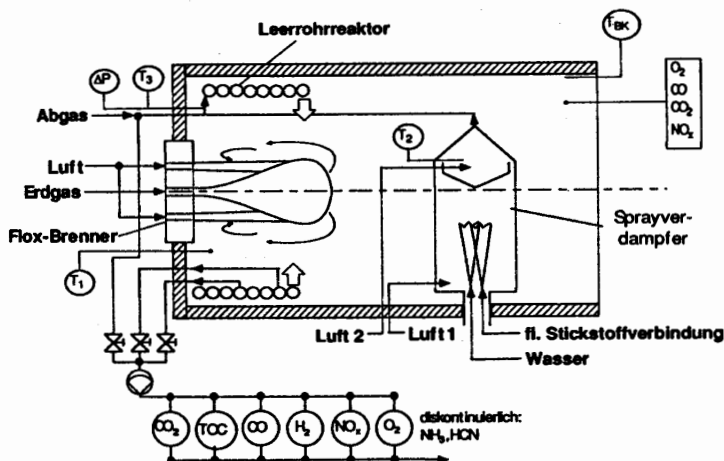


Bild 1 Versuchsaufbau

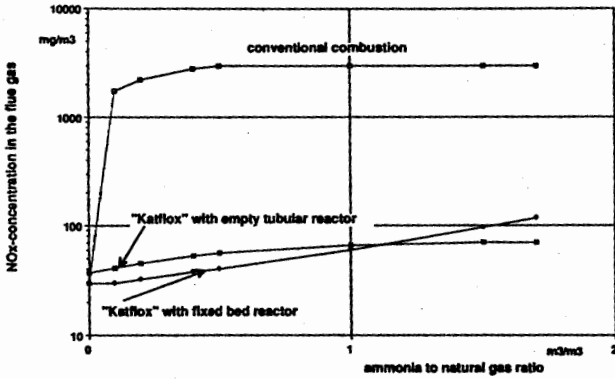


Bild 2 Combustion of ammonia: NO<sub>x</sub>-emissions in the flue gas

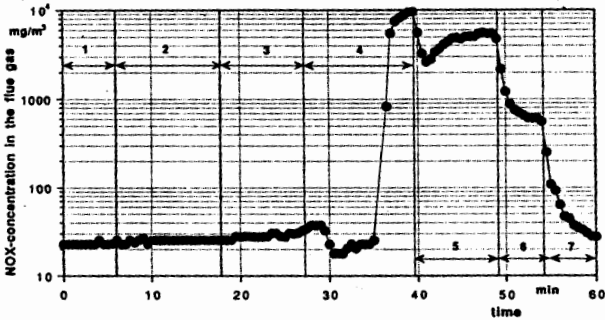


Bild 3 Ammonia-Cracking with simultaneous NO-Reduction

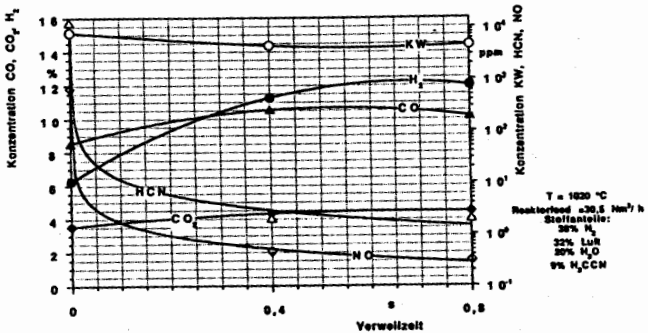


Bild 4 Umsetzung von Acetonitril