

Dominik Otrin, BSc

Untersuchungen der prozesstechnischen Möglichkeiten zur NO_x-Abscheidung von Rauchgasen aus „Recovery Boiler“

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Gernot Krammer

Institut für Prozess- und Partikeltechnik

Graz, Oktober 2018

Masterarbeit
für
Herrn Dominik Otrin

Aufgabenstellung

Stickstoffoxide entstehen als Nebenprodukte bei der Verbrennung. Um die erzeugten Stickstoffoxid-Emissionen auf unter 10% zu reduzieren, gibt es verschiedene Verfahren wie beispielsweise das Selectiv(Non)CatalyticReduction (S(N)CR) Verfahren. Abgase aus Recovery Boiler können Feststoffpartikel und/oder Schadstoffe enthalten, welche die Effizienz des Verfahrens drastisch verschlechtern und somit die Reduktion von NO_x erschweren, da es zur einer (ir)reversiblen Katalysatorvergiftung oder Belegung kommt. Aufgabe ist, die Entwicklung eines Verfahrens, damit trotz Vorliegen von Aschepartikeln und/oder Katalysatorgiften aus RecBo-Abgasen die NO_x Abscheidung nicht beeinträchtigt wird. Das Ziel dieser Arbeit ist, dass ein bis zwei Verfahrenskonzepte zur verbesserten NO_x Abscheidung vorliegen, die eine Basis für eine Prozessentwicklung darstellen.

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

.....

date

(signature)

Kurzfassung

Abgase aus Recovery Boiler können Feststoffpartikel und Schadstoffe enthalten, welche die Effizienz eines DeNO_x Verfahrens drastisch verschlechtern und somit die Reduktion von NO_x erschweren. Das Ziel dieser Arbeit ist, dass ein bis zwei Verfahrenskonzepte zur verbesserten NO_x Abscheidung vorliegen, die eine Basis für eine Prozessentwicklung darstellen. Im ersten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse einer ausführlichen Literaturrecherche vorgestellt. So werden Grundlagen zur Stickoxid Entstehung, sowie zu Recovery Boiler erläutert. Weiters werden die wichtigsten Verfahren zur Stickoxid Reduktion vorgestellt und diskutiert. Im Anschluss wird die Katalysatorthematik behandelt. Hierzu werden der Aufbau eines Katalysators, sowie die Vielzahl an Katalysatormaterialien und die Mechanismen der Katalysatordeaktivierung beleuchtet. Zuletzt wird der Einsatz von nicht-katalytischen Materialien in DeNO_x-Verfahren diskutiert. Im zweiten Teil der Arbeit werden prozesstechnische Überlegungen zur konkreten Problemstellung vorgenommen. Dazu wird ein neues Verfahrenskonzept dargestellt und mit einem bestehenden System verglichen. In einem Auslegungsprogramm werden beide Systeme ausgelegt und berechnet. Durch den Vergleich werden Erkenntnisse für einen möglichen Einsatz des neuen Systems gewonnen.

Die Ergebnisse sind vielsprechend. Das neue SCR-Konzept besteht aus einem Flugstromreaktor mit einer anschließenden Schlauchfiltereinheit. Ein großer Vorteil ist die Möglichkeit der kontinuierlichen Regeneration der Katalysatormasse, wodurch eine Stillzeit im Betrieb vermieden werden kann und das Potential besteht, dass die Aktivität des Katalysators erhalten bleibt. Das neue Konzept benötigt im Vergleich zu einem herkömmlichen Wabenkatalysator eine erhebliche Mehrmenge an Katalysatormaterial. Eine besondere Bedeutung wird hierbei der Filtereinheit zugeschrieben. Die Abreinigung der Filtereinheit ist maßgebend für die nötige Katalysatormasse im System.

Abstract

Exhaust fumes from recovery boilers can contain solid particles and pollutants, that drastically degrade the efficiency of a DeNO_x process and make it difficult to reduce NO_x. The aim of this work is to develop one or two process concepts, which have an improved ability to reduce NO_x. In the first part of the work, the results of a detailed literature research will be presented. The basics of nitric oxide formation and of Recovery Boilers are explained. Furthermore, important processes for nitrogen oxide reduction are presented and discussed. Afterwards, the catalyst topic is amplified. For this purpose, topics like the structure of a catalyst, the large number of catalyst materials and the mechanism of catalyst deactivation will be discussed. Finally, the use of non-catalytic materials in DeNO_x process will be reviewed. In the second part of the thesis, process-technical research according to the given problem statement is made. For this purpose, a new process concept is presented and compared with an existing system. In a design program, both systems will be designed and calculated. The comparison will provide scientific findings for a possible use of the new system.

The results are promising. The new SCR concept consists of a flow reactor with a subsequent bag filter unit. A great advantage is the possibility of continuous regeneration of the catalyst mass. So it is possible to avoid shut-down periods necessary for catalyst replacement and cleaning and also the activity of the catalyst could be maintained. The new concept requires a considerable amount of catalyst compared to a conventional honeycomb catalyst. The cleaning of the filter unit is decisive for the necessary catalyst mass in the system.

Inhalt

Definition und Problematik von Luftschadstoffen und technische Möglichkeiten zu ihrer Verminderung	1
1 Stickoxide NO _x	5
1.1 Definition.....	5
1.2 Quellen	5
1.3 Kennzahlen.....	6
2 Recovery Boiler.....	9
2.1 Definition.....	9
2.2 Kraft Prozess	9
2.3 Verbrennungsvorgang in RecBo's	10
2.4 NO _x Entstehung	13
3 Verfahren zur NO _x -Reduktion (DeNO _x - Verfahren).....	15
3.1 SCR-Verfahren	15
3.1.1 NH ₃ -SCR.....	15
3.1.2 Chemismus	15
3.1.3 Betriebsbedingung & Effizienz	17
3.1.4 HC-SCR	18
3.1.5 Problematik / Leistungsgrenze SCR-Verfahren.....	19
3.1.6 Ausführungen.....	21
3.2 SNCR-Verfahren.....	24
3.2.1 Beschreibung des Verfahrens.....	24
3.2.2 Betriebsbedingungen & Effizienz	25
3.2.3 Problematik / Leistungsgrenze SNCR-Verfahren	26
3.2.4 Vergleich Vor- und Nachteile zwischen SCR und SNCR	27
3.3 Weitere Verfahren.....	28
3.3.1 NSR (NO _x storage reduction)	28
3.3.2 ERC-Plus	28
3.3.3 3-Wege-Katalysator	29
3.3.4 Direkte Zersetzung von NO.....	29
3.3.5 EC-DeNO _x Verfahren	29
3.3.6 Photokatalytische Stickoxid Reduktion.....	30
3.3.7 Alkalische Wäsche	31
4 Katalysator	33
4.1 Allgemein	33
4.1.1 Eigenschaften	33
4.1.2 Aufbau.....	34

4.2	Katalysatormaterial	34
4.2.1	DeNOx Katalysatoren	34
4.2.2	Aktive Komponenten	35
4.2.3	Trägermaterial	36
4.2.4	Promotoren/Verstärker	38
4.3	Katalysatordeaktivierung	39
4.3.1	Mechanische Deaktivierung	40
4.3.2	Thermische Deaktivierung	41
4.3.3	Chemische Deaktivierung/ Vergiftung	41
5	Nicht-katalytisch wirkende Materialien	47
6	Prozesstechnische Überlegungen	51
6.1	DeNOx System	51
6.2	Prozessausführung	51
6.2.1	Aufbau	51
6.2.2	Katalysatormaterial	52
6.2.3	Filterreinigung	53
6.3	Patentrecherche	54
7	Gleichungen zur Kinetik und Reaktorauslegung	55
7.1	Wabenkatalysator	56
7.2	Flugstromreaktor und Filter	59
7.2.1	Filterreinigung	60
8	Ergebnisse & Diskussion	61
8.1	Temperaturabhängigkeit	61
8.2	Katalysatormasse	63
8.3	Katalysatorregeneration	68
9	Schlussfolgerung & Ausblick	71
	Symbolverzeichnis	75
	Literaturverzeichnis	79
	Abbildungsverzeichnis	85
	Tabellenverzeichnis	86
	Anhang	87
	Bedienungsanleitung Excel-Berechnungsfile	87
	Wabenkatalysator	87
	Flugstromreaktor & Filter	90
	Liste der Zusatzinformationen zur Patentrecherche	93
	Patente	94

Definition und Problematik von Luftschadstoffen und technische Möglichkeiten zu ihrer Verminderung

Die Luftqualität spielt in vielen Europäischen Städten eine wichtige Rolle. Luftschadstoffe haben schädliche Auswirkungen sowohl auf die menschliche Gesundheit, als auch auf die Umwelt. Werden Schadstoffe in die Luft freigesetzt, bezeichnet man dies als Luftverschmutzung. Stickoxide, Feinstaub, Ozon, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid oder Ammoniak sind nur einige Beispiele, die als Luftschadstoffe bekannt sind [1].

Der Fokus dieser Arbeit liegt hauptsächlich auf Stickoxidemissionen wie Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂). Die stärksten Stickoxid-Quellen sind die im Verkehrssektor verwendeten Verbrennungsmotoren. Besonders bei Dieselmotoren ist die Abgasreinigung schwieriger zu bewerkstelligen als bei Benzinmotoren [1]. Der Abgasskandal eines Automobilherstellers und die daraus folgende Diesel-Debatte sind beinahe eine tägliche Thematik in den Medien. Als Konsequenz der nicht eingehaltenen Stickoxid-Grenzwerte drohen nun in vielen Großstädten Fahrverbote für ältere Dieselfahrzeuge, oder ein totales Fahrverbot für alle Kraftfahrzeuge. Betrachtet man die letzten Jahre, so gingen die Stickoxid-Emissionen deutlich zurück. In Abbildung 1 ist der Rückgang von 1994 bis 2016 ersichtlich.

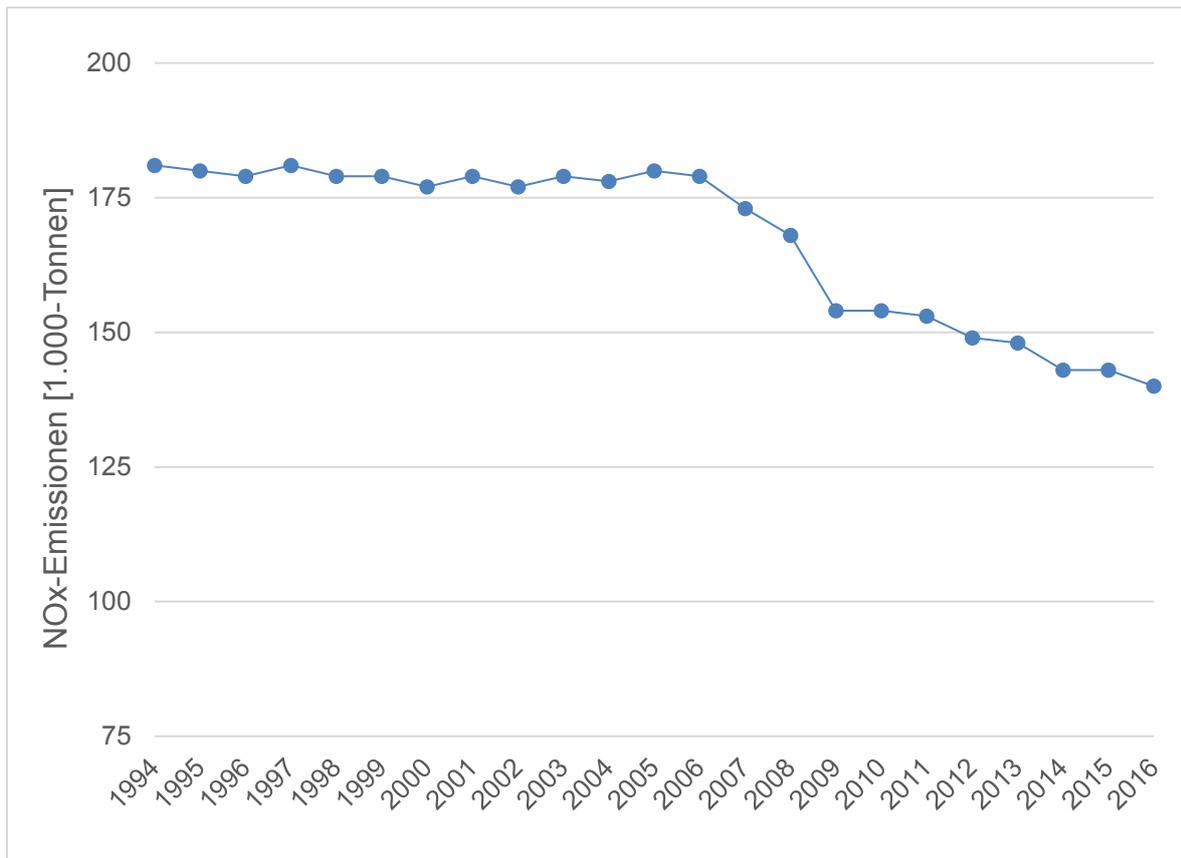


Abbildung 1: NO_x Emissionen der letzten 23 Jahre [2]

Es fand zwar ein deutlicher Rückgang in den letzten 23 Jahren statt, die vorgegebene Emissionshöchstmenge für NO_x von 103.000 Tonnen wurde jedoch nicht erreicht [2]. Dies liegt unter anderem daran, dass Richtlinien der EU oder der Länder selbst, immer wieder erneuert und verschärft wurden. Um gegebene und zukünftiger Grenzwerte einzuhalten, sind Verfahren im Einsatz, die eine Reduktion von Stickoxid-Emissionen in Abgasen ermöglichen. Solche Verfahren werden in primäre und sekundäre Verfahren eingeteilt. Primäre Methoden basieren auf einer stufenweisen Verbrennung. Hierbei kann durch die kontrollierte stufenweise Zuführung der Luft eine Stickoxidreduktion von bis zu 50 % erreicht werden. Eine zweite Möglichkeit basiert auf die stufenweise Zuführung des Brennstoffs in den Verbrennungsreaktor (Boiler), wodurch eine Reduktion von bis zu 78% erreicht werden kann [15]. Sekundäre Verfahren hingegen werden dem Verbrennungsprozess nachgelagert eingesetzt. Die am zahlreichsten eingesetzten sekundären Verfahren sind die sogenannten SCR- (selektive katalytische Reduktion) und SNCR- (selektive nicht katalytische Reduktion) Verfahren. Der Ausstoß von Stickoxiden kann mit diesen Techniken heutzutage um etwa 80-90% reduziert werden [15] [20] [22].

Emission von Stickoxiden spielen jedoch auch in anderen Branchen eine große Rolle. Vor allem die Industrie kämpft stetig mit der Einhaltung von Grenzwerten bei verschiedensten Prozessen. So wurde 2017 von der EU das Dokument „Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants“ verabschiedet [3]. In diesem Dokument wurden verschärfte Emissionsgrenzwerten von Großfeuerungsanlagen festgelegt.

Großfeuerungsanlagen erzeugen Energie durch die Verbrennung fossiler Stoffe oder durch Biomasse. Ein Beispiel für diese Anlagen sind die sogenannten Recovery Boiler. Sie sind Teil des Kraft Prozesses (Sulfatverfahren). Dieser Prozess ermöglicht die Herstellung von Cellulose, durch den chemischen Aufschluss von Holz. Recovery Boiler werden zur Energieerzeugung und Chemikalienrückgewinnung für den Kraft Prozess eingesetzt. Abgase aus diesen Recovery Boiler können jedoch Feststoffpartikel und/oder Schadstoffe enthalten, welche die Effizienz des Entstickungsprozesses drastisch verschlechtern und somit die Reduktion von NO_x erschweren [9] [12] [14]. Somit sind gängige Verfahren zur NO_x -Abscheidung nur bedingt einsetzbar.

Aufgabe ist, die Entwicklung eines oder mehrerer Verfahren, damit trotz Vorliegen von Aschepartikeln und/oder Katalysatorgiften aus Recovery Boiler - Abgasen, die NO_x Abscheidung nicht beeinträchtigt wird.

Im folgenden Kapitel wird der Schadstoff Stickoxid etwas genauer unter die Lupe genommen. Neben der Definition werden die wichtigsten Quellen und auch die Auswirkung der Stickoxide näher beschrieben.

1 Stickoxide NO_x

1.1 Definition

Stickstoffoxide entstehen durch Verbrennungsvorgänge aus den Elementen Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2). Der Stickstoff kann sowohl über die Verbrennungsluft zugeführt werden, als auch im Brennstoff chemisch gebunden vorliegen. Die beiden wichtigsten Verbindungen sind Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) [1] [13].

1.2 Quellen

Beinahe die Hälfte aller anthropogenen NO_x -Emissionen kommt von mobilen Quellen wie dem Verkehr, während die andere Hälfte von stationären Quellen wie Power Stations oder Industrial Boilers kommt [4].

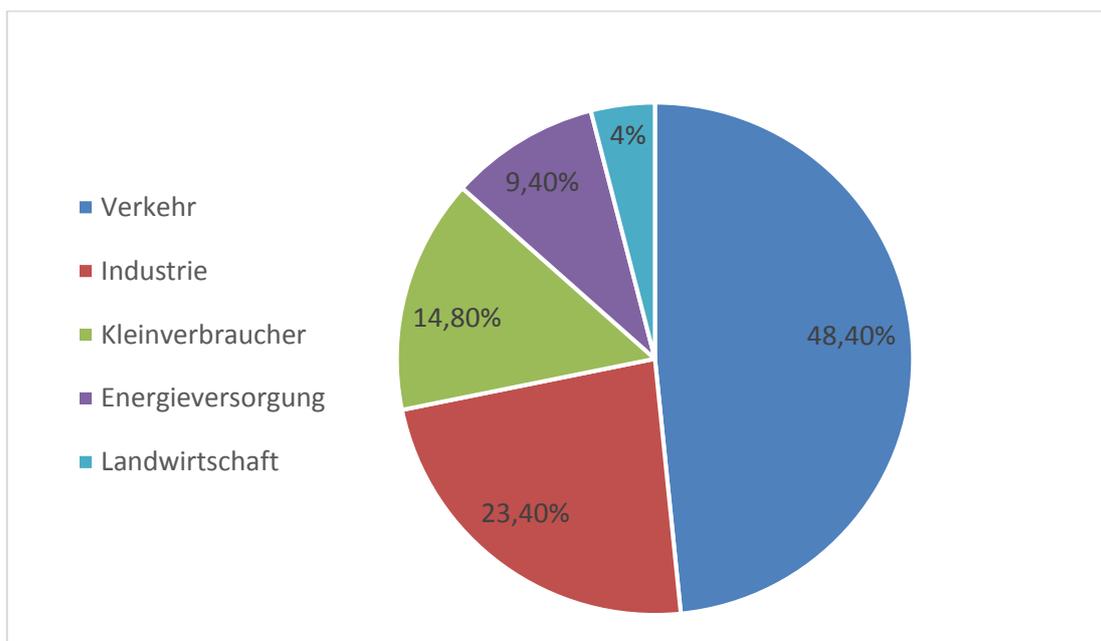


Abbildung 2: Verursacher von Stickoxiden Österreich 2011 [20]

Stickoxide können aber auch aufgrund von natürlichen Vorgängen entstehen. Price und Penner erforschten 1997, dass Blitze ebenso in der Lage sind, erhebliche Mengen an Stickoxiden in der Atmosphäre zu erzeugen [8].

Bei der NO_x -Bildung kann man zwischen Brennstoff-, thermisch gebildeten und spontan gebildetem NO_x unterscheiden. Als Brennstoff NO_x bezeichnet man Stickoxide, die bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Brennstoffe gebildet werden. Die Stickstoffmenge hängt vom verwendeten Brennstoff ab [5]. Beim thermischen NO_x ist

der Stickstoff in der Verbrennungsluft die Stickstoffquelle. Die Bildung wird hauptsächlich durch die Temperatur und die Verweilzeit beeinflusst. Bei der spontanen NO_x -Bildung erfolgt der Mechanismus über Kohlenwasserstoff-Radikale. Diese Radikale werden vom Stickstoff der Verbrennungsluft zusammen mit dem Brennstoff gebildet [5] [7]. Stickoxide bestehen aus ungefähr 95% NO und 5% NO_2 [11] [13].

Wichtigste zu nennende Auswirkungen von Stickoxiden [6] [20]:

- Erkrankungen der Atmungsorgane
- Entstehung von saurem Regen
- Bildung von Smog
- Bildung von Ozon

Zur Einhaltung der Grenzwertemissionen sind Verfahren zur NO_x -Reduktion unerlässlich. In Kapitel 3 werden diese näher beschrieben.

1.3 Kennzahlen

NO_x Emissionen können in verschiedenen Einheiten angegeben werden.

Wichtig ist dabei die Angabe des Bezugssauerstoffgehalts [O_2 vol%]. Häufig werden gasförmige und flüssige Brennstoffe mit einem Bezugssauerstoffgehalt von 3% und feste Brennstoffe bei 6% angegeben [5].

Angegebene Emissionswerte können auch einfach in eine andere Einheit bzw. zu einem anderen Sauerstoffgehalt umgerechnet werden:

$$ppm \rightarrow \frac{mg}{m^3}$$

$$\frac{ppm (NO_x) * 46}{22.4} = NO_x \frac{mg}{m^3} \quad (1)$$

Um auf einen niedrigeren Sauerstoffgehalt umzurechnen, muss ein Anteil an Sauerstoff aus der Luft entnommen werden (Sauerstoffgehalt = 21 vol%). Die Schadgaskomponente verbleibt jedoch im restlichen Abgas [5].

$$V_1 * MS - V_2 * 21 = (V_1 - V_2) * BS \quad (2)$$

Durch Umformung von Gleichung (2) entsteht folgendes Verhältnis:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{21-BS}{21-MS} \quad (3)$$

Mit $V_1 * c_{MS} = V_2 * c_{BS}$ kann Gleichung (4) folgendermaßen angegeben werden

$$c_{BS} = c_{MS} * \frac{(21-BS)}{(21-MS)} \quad (4)$$

Wie der Titel bereits verrät, wird in dieser Arbeit die NO_x -Reduktion von Abgasen aus Recovery Boilern untersucht. Dazu werden im folgenden Kapitel grundlegende Punkte der RecBo`s erläutert.

2 Recovery Boiler

2.1 Definition

Kraft Recovery Boiler sind die größten Produzenten von Dampf aus Biomasse. Sie sind Teil des Kraft Prozesses (Sulfatverfahren), welcher durch den chemischen Aufschluss von Holz, die Herstellung von Cellulose ermöglicht [9] [14].

2.2 Kraft Prozess

Zerkleinerte Holz-, oder Pflanzenstücke werden drei bis sechs Stunden lang bei erhöhtem Druck (7 - 10 bar) mit dem sogenannten White Liquor versetzt. Dieser White Liquor besteht hauptsächlich aus Natriumsulfit, Natriumsulfat und Natronlauge. Dadurch ist eine Spaltung des Lignins möglich. Es entsteht die sogenannte Schwarzlauge (Black Liquor), welche vom Zellstoff anschließend abgetrennt wird. Die Schwarzlauge besteht somit neben Wasser, hauptsächlich aus den gelösten Holz-, oder Pflanzenrückständen und den eingesetzten Chemikalien [10].

Aufgaben der Recovery Boiler [10]:

- Erzeugen von Strom aus Dampf
- Rückgewinnung der eingesetzten „cooking“ Chemikalien

Die Rückgewinnung der eingesetzten Chemikalien des White Liquor, wird durch die Verbrennung der Schwarzlauge ermöglicht. Durch die Verbrennung wird außerdem Heißdampf erzeugt, welcher für die Stromerzeugung verwendet wird. In modernen Zellstofffabriken ist diese Energie für den internen Gebrauch des Prozesses ausreichend [10] [15].

Zusammensetzung des Black Liquor

Stickstoffoxid-Emissionen aus Recovery Boiler entstehen durch Verbrennung der Schwarzlauge. Die Zusammensetzung der Schwarzlauge kann unterschiedlich sein, besteht jedoch aus ungefähr 65% Feststoffe und 35% Wasser. Das trockene Produkt besteht aus ungefähr 50% gelösten Holzfasern und 50% anorganischen Stoffen [11][12][15].

In Tabelle 1 ist die beispielhafte Zusammensetzung eines Black Liquors gegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung Black Liquor [15]

Element	wt.% trocken
C	38.2
H	3.4
O	31.1
N	0.1
S	5.2
Na	19.8
K	1.9
Cl	0.1
(Ca, Si, Fe, Mg, Al, Mn)	0.2

2.3 Verbrennungsvorgang in RecBo`s

Die vier Stufen bei der Schwarzlaugen-Verbrennung sind Trocknung, Entgasung, Abbrennung und die Schmelz-Koaleszenz, wie auch in Abbildung 3 dargestellt [7][15].

Die Trocknung beginnt, sobald die Schwarzlauge in den Ofen (Boiler) gesprüht wird. Den Tropfen wird durch die Umgebung so viel Wärme zugeführt, sodass Wasser verdampft und Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden. Der Tropfendurchmesser nimmt zu (um Faktor 1.5) und in Folge entgast das Partikel. Anschließend erfolgt die Verbrennung der volatilen Gase. Zu diesem Zeitpunkt nimmt der Durchmesser des

Partikels stark zu (20-50-Fache). Diese Tropfen-Schwellung ist ein charakteristisches Merkmal im Gegensatz zur Verbrennung fester Biomasse. Die entstandenen Feststoffe, welche nun als Ascherückstand absinken, sind poröse Partikel, welche hauptsächlich aus Kohlenstoff und anorganischen Natriumsalzen bestehen. Im unteren Teil des Ofens kommt es dann zur sogenannten Asche-Verbrennung. Sauerstoff gelangt zur Asche-Oberfläche und ermöglicht so ein Abbrennen des vorhandenen Kohlenstoffs. Aufgrund der Verflüchtigung des Natriums, entsteht außerdem ein Asche-Qualm (fume). Während des Abbrennens sind die Temperaturen so hoch, dass sie ein Schmelzen der Natriumsalze im Partikel ermöglichen. Am Ende des „char-burning“ fallen die geschmolzenen Partikel in das Schmelzbett und es findet die sogenannte Schmelz-Koaleszenz statt. Das bedeutet, dass sich die Partikel (Tropfen) zu immer größeren Tropfen zusammenschließen und schließlich eine große Schmelzschicht bilden. Die Schmelze besteht aus Natriumkarbonat, Natriumsulfid und aus kleinen Mengen von Natriumsulfat. Die Schmelze ist sozusagen das Produkt anorganischer Reaktionen im Recovery Ofen. Hauptaufgabe der Schmelze ist die Reduktion von Natriumsulfat zu Natriumsulfid. Je höher die Reduktion, desto kleiner ist die Menge an Natriumsulfat, die den oberen Teil des Ofens erreicht. Es können Reduktionsverhältnisse von 95-98% auftreten. Die Oxidation zu Natriumsulfat sollte vermieden werden. Die Schmelze inklusive der „cooking“ Chemikalien, Natriumsulfid und Natriumkarbonat, verlässt den Recovery Boiler über mehrere Abflussrohre bei 850-900°C [7] [10] [12] [15].

In Abbildung 4 ist ein Recovery Boiler mit den jeweiligen Schritten und chemischen Vorgängen dargestellt. Wird die Schmelze in Wasser gelöst, entsteht sogenannter Green Liquor, welcher in weiter Folge weiterverarbeitet wird, um die frischen Chemikalien für den Wiedereinsatz als White Liquor zu generieren [12].

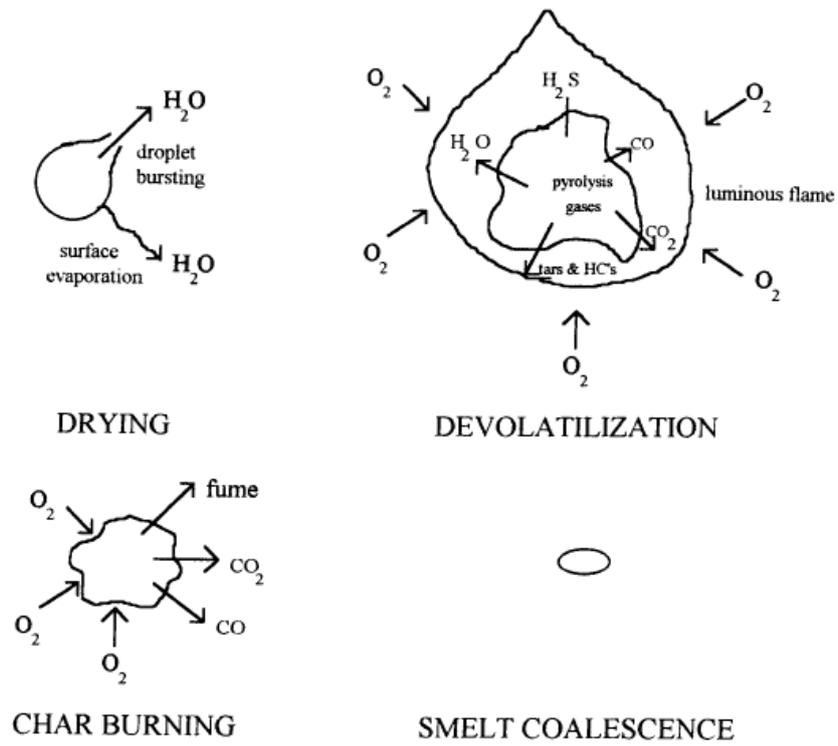


Abbildung 3: Mechanismen der Schwarzlauge Verbrennung [7]

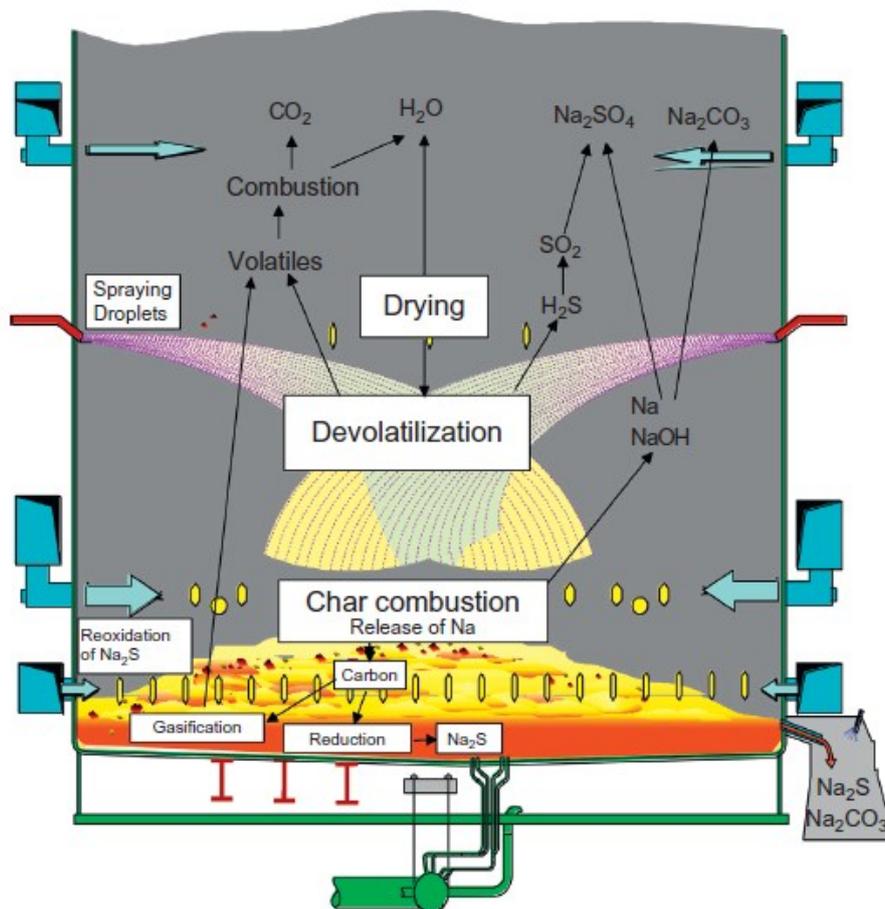


Abbildung 4: Recovery Boiler [10]

2.4 NO_x Entstehung

Abbildung 5 zeigt die entstehenden Produkte bei der Verbrennung des Stickstoffs der Schwarzlauge. Die Dicke der Pfeile deutet die Wichtigkeit bzw. die Menge des anfallenden Produktes an. Die Freisetzung von Stickstoff und die Bildung der Stickoxide ist abhängig von mehreren Faktoren, wie beispielsweise von der Brennstoffzusammensetzung, dem Stickstoffgehalt im Brennstoff, der Verbrennungstemperatur und von der zugeführten Luft (air staging) [11] [15].

Wie bereits erwähnt, beträgt der Stickstoffgehalt in der Schwarzlauge um die 0.06- 0.2 %. Dieser organisch-gebundene Stickstoff ist die Ursache von NO_x-Emissionen [15]. Studien von Nichols und Lien zeigten [zitiert in 7], dass N₂ in der Verbrennungsluft zu keiner Bildung von NO_x beiträgt. Dies liegt an den zu geringen Temperaturen im Recovery Boiler. Thermische NO_x Bildung kann somit vernachlässigt werden. Die Hauptquelle der Stickoxide sind die Brennstoff-Stickoxide.

Während der Pyrolyse werden 60-80% des Brennstoffes gebundenem Stickstoff als NH₃ und N₂ freigelassen. Der erzeugte Ammoniak NH₃ wird zu NO_x oxidiert. Unter gewissen Bedingungen kann ein Teil des NH₃ auch zu N₂ reduziert werden. Gut ein Drittel des Brennstoffes-Stickstoffs bleibt in der Asche zurück. Dieser Asche-Stickstoff kann wiederum während der Oxidation der Ascherückstände zu NO_x oxidiert werden. Dazu sind jedoch oxidierende Bedingungen von Nöten. Bei normalen „lower furnace“ Bedingungen, wird jedoch der Großteil des Aschestickstoffs mit Kohlenstoff zu anorganischen Salzen umgewandelt (Cyanate) und verbleibt in der Schmelze. Bei Kontakt mit Sauerstoff kann ein kleiner Teil des Schmelz-Stickstoffs wieder zu NO_x oxidiert werden. Bleibt sie jedoch unter reduzierenden Bedingungen, verlässt die Schmelze mit dem enthaltenen Stickstoff den Boiler durch Ofen-Abflussrohre (Green Liquor) [11] [15].

Ungefähr 25-30 % des Brennstoff-Stickstoffs werden zu Stickoxid-Emissionen umgewandelt. Davon sind 95% NO & 5% NO₂ [13]. Davon entstehen wiederum ungefähr 60% bei der Entgasung und 40 % bei der Abbrennung [15].

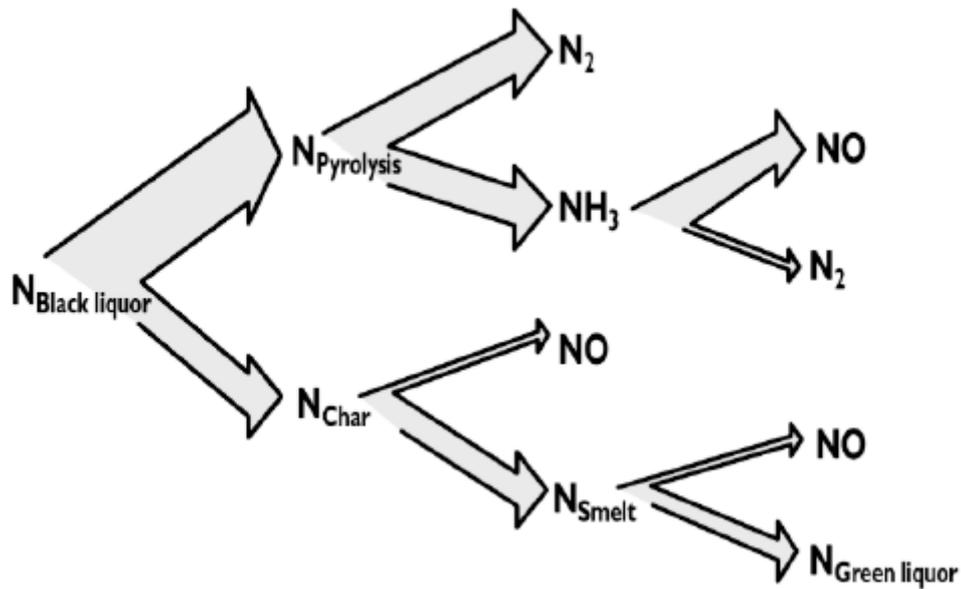


Abbildung 5: NO_x Entstehung [15]

Stickstoffoxid-Emissionen aus Recovery Boiler variieren zwischen 30-120 ppm (8% O_2 , dry) [11] [12] [13]. Höhere Feststoffkonzentrationen führen auch zu höheren NO_x -Emissionen. Nichols et al. zeigten, dass eine Erhöhung des Feststoffgehaltes von 65% auf 80%, eine Erhöhung der NO_x -Emission von 30 ppm auf 90 ppm zur Folge hat (8% O_2) [13]. Hauptverursacher der Stickoxide sind wie bereits erwähnt, die sogenannten Brennstoff-Stickoxide, während die thermischen Stickoxide eher eine kleinere Rolle spielen, da relativ geringe Temperaturen in den Rückgewinnungsöfen herrschen [7] [11] [12] [13].

Um Stickoxid Emissionen im Abgas der Recovery Boiler folglich gering zu halten, müssen Verfahren angewendet werden, die eine effiziente Reduktion ermöglichen. Im nächsten Kapitel werden deshalb unterschiedliche zum Einsatz kommende DeNO_x-Verfahren diskutiert.

3 Verfahren zur NO_x-Reduktion (DeNO_x- Verfahren)

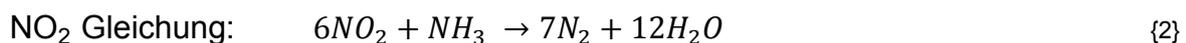
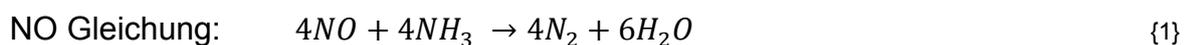
Im folgenden Kapitel werden gängige und nicht gängige Verfahren zur Rauchgasentstickung vorgestellt und diskutiert. Dabei handelt es sich um sekundäre Verfahren, also um den Verbrennungsprozess nachgelagerte Verfahren, die zur Reduktion von Stickstoffoxiden (NO & NO₂) aus industriell erzeugten Rauchgasen eingesetzt werden.

3.1 SCR-Verfahren

3.1.1 NH₃-SCR

Das selektive katalytische Reduktionsverfahren ist das am häufigsten verwendete Verfahren, das zur NO_x-Reduktion eingesetzt wird. In diesem Zusammenhang bedeutet selektiv, dass die Stickoxide bevorzugt reduziert werden und es zu keinen unerwünschten Nebenreaktionen kommt. Dabei wird Ammoniak dem Rauchgas beigemischt. An der Oberfläche der eingesetzten Katalysatoren kommt es zur Reaktion und in weiterer Folge zur Umsetzung der Stickoxide zu N₂, wie in Gleichung {1} und {2} zu sehen ist [18] [22] [23].

3.1.2 Chemismus



Aufgrund des geringeren Rauchgasanteils des NO₂ spielt Gleichung {2} in weiterer Betrachtung eine eher untergeordnete Rolle [18]. Es gibt verschiedene Arten von Katalysatoren. Häufig bestehen sie aus Titanoxid, Vanadiumpentoxid, Wolframdioxid, oder Zeolithen. In diesem Zusammenhang gibt es jedoch auch neue Materialien wie Eisenoxide, die getestet wurden und als Katalysator in Frage kommen. Diese Thematik wird in Kapitel 4 genauer behandelt.

In Abbildung 6 und 7 ist die beispielhafte Reduktion von NO am Katalysator (V₂O₅ mit TiO₂ als Trägermaterial) vereinfacht dargestellt.

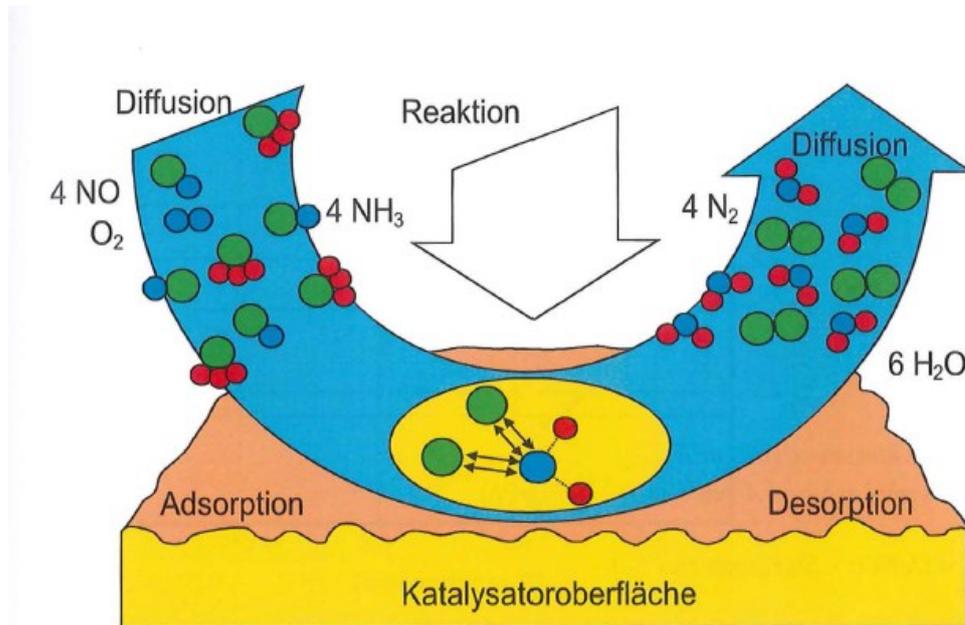


Abbildung 6: Vorgänge an der Katalysatoroberfläche [18]

Die Reaktanden NO , NH_3 und O_2 diffundieren durch die laminare Grenzschicht (Abbildung 6). Anschließend wird NH_3 an den aktiven Zentren des Katalysators chemisorbiert. Die Stickoxide aus der Gasphase reagieren anschließend mit NH_3 in einer sogenannten Reduktionsreaktion. Durch das eingebaute aktive Vanadiumpentoxid (V_2O_5) im Katalysator wird NH_3 gleichzeitig oxidiert. Es bildet sich ein Oberflächenkomplex der folglich zerfällt und N_2 und H_2O abspaltet. Diese Komponenten müssen durch die Grenzschicht des Katalysators diffundieren [4] [18].

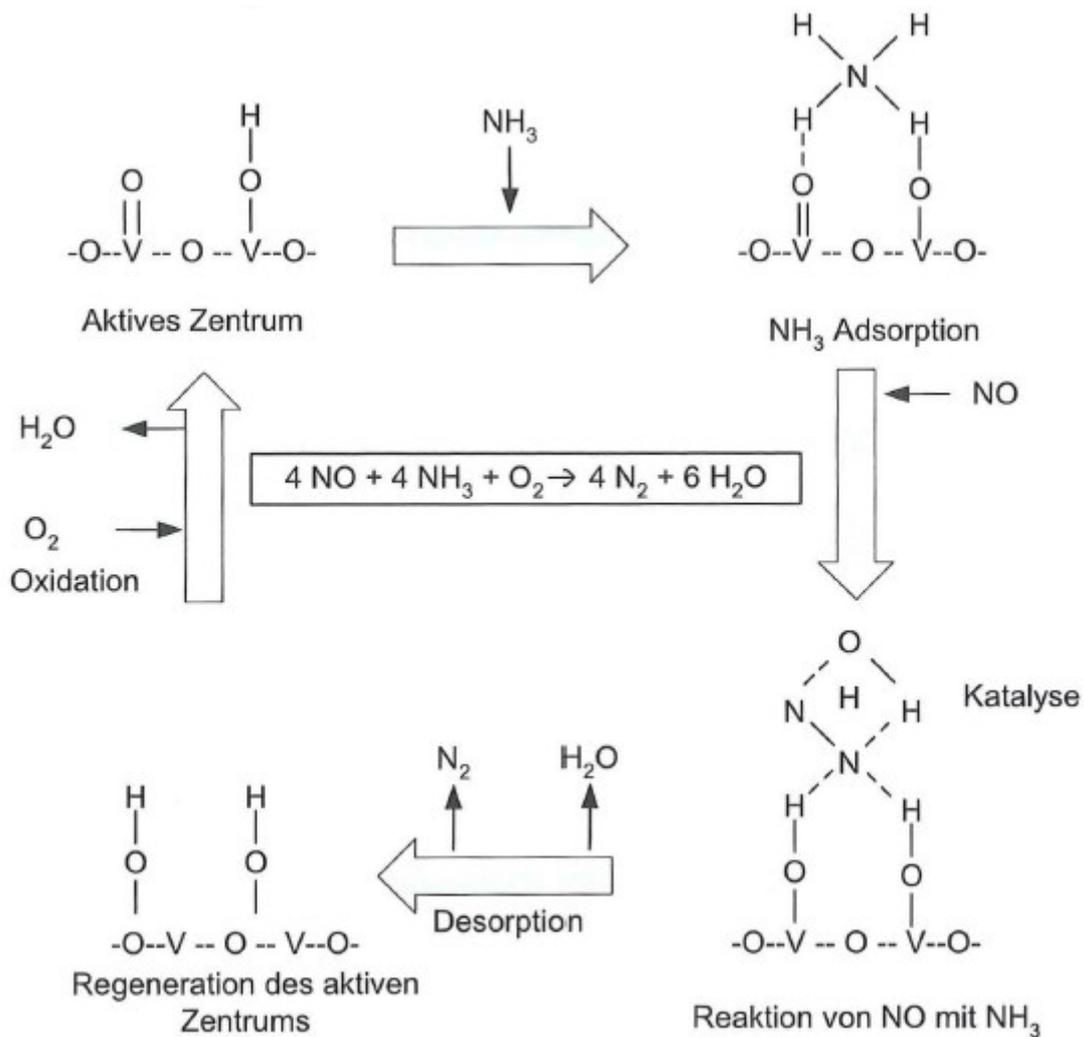


Abbildung 7: Übersicht der ablaufenden Reaktionen am $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ Katalysator [18]

3.1.3 Betriebsbedingung & Effizienz

Die Temperaturen betragen bei diesem Verfahren häufig um 200 bis 400 °C, abhängig vom verwendeten Katalysator. Beispielsweise werden Zeolithe eher bei höheren Temperaturen eingesetzt (350-600°C), während Metalle wie Platin oder Palladium bei eher niedrigeren Temperaturen verwendet werden (170 -300°C) [4] [18].

In Abbildung 8 ist der Wirkungsbereich verschiedener Katalysatoren (hier bezeichnet als A, B und C), der Umsatzgrad an NO_x sowie die Konversion von SO_2 zu SO_3 , in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt [18].

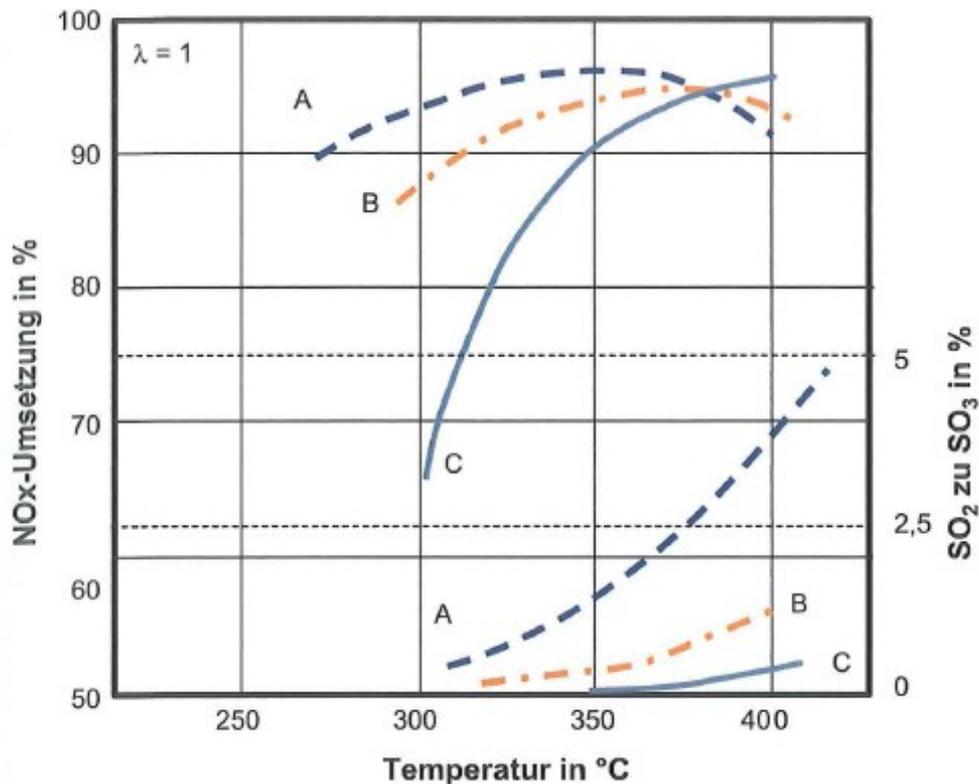


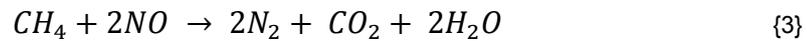
Abbildung 8: Wirkungsbereich verschiedener Katalysatormaterialien [18] (die drei Kurven in der oberen Bildhälfte, beschreiben die NO_x-Umsetzung)

Wie man erkennen kann, ist je nach Katalysator und Temperatur eine Reduzierung der Stickoxide von 70-90 % erreichbar. Doch Material und Temperatur haben auch Einfluss auf unerwünschte Nebenreaktionen. So kann es auch zur verstärkten Umsetzung von SO₂ zu SO₃ kommen, was wiederum negative Auswirkungen auf die Katalysatoraktivität haben kann [4] [18]. Auf dieses und weitere bekannte Probleme, die bei SCR-Verfahren und den verwendeten Katalysatoren entstehen können, wird in Kapitel 3.1.5 und weiters in Kapitel 4.3 genauer eingegangen.

3.1.4 HC-SCR

Neben dem bereits vorgestellten SCR Verfahren mit Ammoniak als Reduktionsmittel, gibt es auch Verfahren, die andere Reduktionsmittel verwenden. Eines davon ist das sogenannte HC-SCR-Verfahren (Hydrocarbon-selective catalytic reduction), das hier kurz näher beschrieben wird. Bei diesem SCR-Verfahren, werden anstatt des Ammoniaks, Kohlenwasserstoffe wie Methan, Propan, n-Butan, Propen etc. als

Reduktionsmittel verwendet. Studien zeigten, dass diese Reduktionsmittel die beste Alternative für einen SCR Prozess darstellen könnten [22] [23]. Die Hauptreaktion lautet:



Versuche mit Metalloxid-, Zeolith- und Edelmetallkatalysatoren lieferten vielversprechende Ergebnisse. Weitere Untersuchungen in diesem Gebiet sind jedoch unerlässlich, denn Probleme wie nicht reagierte Kohlenwasserstoffe, CO-Emissionen und Katalysatordeaktivierung sind weiter gegeben [22].

3.1.5 Problematik / Leistungsgrenze SCR-Verfahren

Emissionen im Abgas

- NH₃-Schlupf

Emissionen von nicht reagiertem Ammoniak können sowohl geruchsbelästigend als auch gesundheitsschädlich wirken. Bei der katalytischen Reduktion ist ein Ammoniak schlupf von kleiner als 5 ppm zu erwarten. Bei optimalen Bedingungen können sogar Emissionswerte von 0.5-2 ppm erreicht werden. Bei diesem Emissionslevel sind keine umweltschädlichen Auswirkungen zu erwarten [4].

- N₂O-Emissionen

Bei hohen Temperaturen können aufgrund von NH₃-Oxidation Lachgas Emissionen entstehen [4].

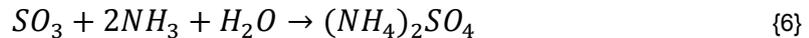


Edelmetall-Katalysatoren sind ebenso im Stande den Überschuss an NH₃ zu N₂O umzuwandeln. N₂O-Emissionen können durch eine vorsichtige Temperaturregelung reduziert werden [4].

Leistungsgrenze

Nimmt die Aktivität des Katalysators ab, so wirkt sich das auch auf die Effizienz der Stickoxid-Reduktion aus. Faktoren, welche die Aktivität verschlechtern sind:

- Asche oder Partikel im Abgas können sich auf der Katalysatoroberfläche ablagern und dessen Aktivität beeinträchtigen [4].
- Vergiftungen des Katalysators durch Schwermetalle wie Arsen, oder Alkalimetall-Komponenten wie MgO, CaO, Na₂O oder K₂O [4] [22].
- Bei Vorhandensein einer ausreichenden Menge SO₂ im Abgas, kann es zur Oxidation zu SO₃ kommen. Dieses SO₃ kann wiederum in weiterer Folge mit NH₃ zu den unerwünschten Ammoniumsulfat-Salzen reagieren. (Gleichung {5} - {7}) Diese Salze können den Katalysator „vergiften“ und das Equipment korrodieren lassen [4] [22].



3.1.6 Ausführungen

Das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion kann mit einem Festbettkatalysator ausgeführt werden. Dieses Festbett kann die Form eines Waben- oder auch eines Plattenkörpers haben [18].

Neben der Verwendung eines Festbettreaktors, ist es ebenso denkbar, diesen durch einen Wirbelschichtreaktor zu ersetzen. In Abbildung 9 ist ein solcher „fluidized bed“-Reaktor dargestellt.

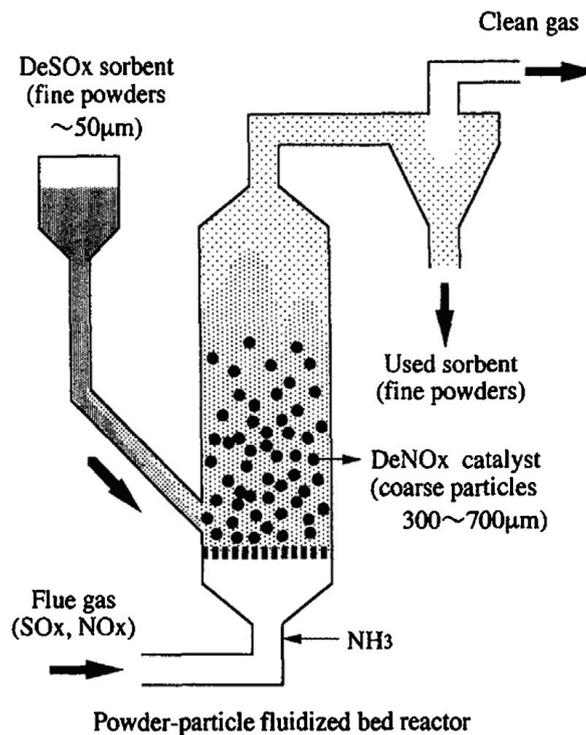


Abbildung 9: SCR Wirbelschichtreaktor [22]

Für das SCR-Verfahren gibt es verschiedene Schaltungsvarianten, die unterschiedliche Vor- und Nachteile aufweisen. Die häufigsten Anwendungskonzepte sind die folgenden drei Varianten [18] [24]:

- High-Dust
- Low-Dust
- Tail-End

High-Dust SCR

Die Anlagen zur Staubfilterung befinden sich in diesem Konzept hinter der Entstickung. Der Vorteil einer High-Dust SCR besteht darin, dass die Abgastemperaturen am Kesselaustritt 300 bis 400 °C betragen. Bei der Low-Dust- und Tail-End-Variante sind diese Temperaturen niedriger und es wird eine Wiederaufheizung benötigt. Nachteilig ist allerdings die hohe Staubbelastung, welche die Lebensdauer des Katalysators aufgrund der erosiven Bestandteile merklich verringert. Weiterhin wurde dem Rauchgas in dieser Schaltung das enthaltene Schwefeldioxid (SO_2) noch nicht entzogen (Rauchgasentschwefelung), welches somit zu Schwefeltrioxid weiter reagieren kann. Mit dem eingespritzten NH_3 , kann es zur unerwünschten Reaktion des SO_3 zu Ammoniumsulfat kommen. Dies kann wiederum zu einer Verstopfung des Katalysators führen [18] [24].

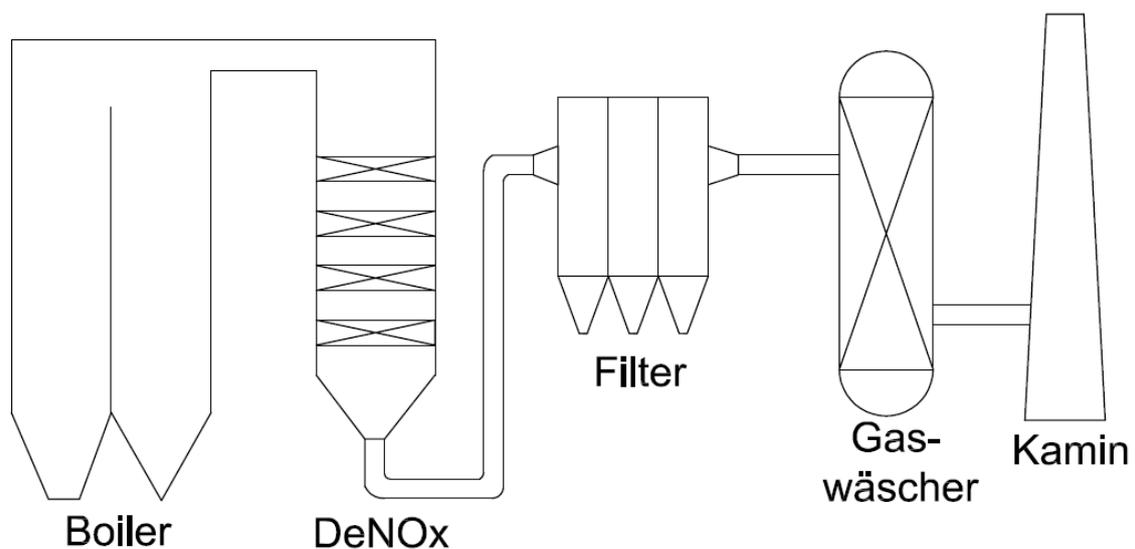


Abbildung 10: SCR Anlage „High-Dust“

Tail-End SCR

Bedingt durch den niedrigen Staubgehalt und den niedrigeren Schadstoffgehalt, liegt der Vorteil bei der Tail-End Variante darin, dass die Katalysatoren viel seltener ausgetauscht werden müssen. Die Temperaturen liegen bei dieser Variante nur mehr bei ungefähr 50 bis 100 °C bei nasser und 140°C bei trockener Rauchgasreinigung. Für das SCR-Verfahren sind jedoch höhere Temperaturen nötig, weshalb das Gas vorgewärmt werden muss [18] [24].

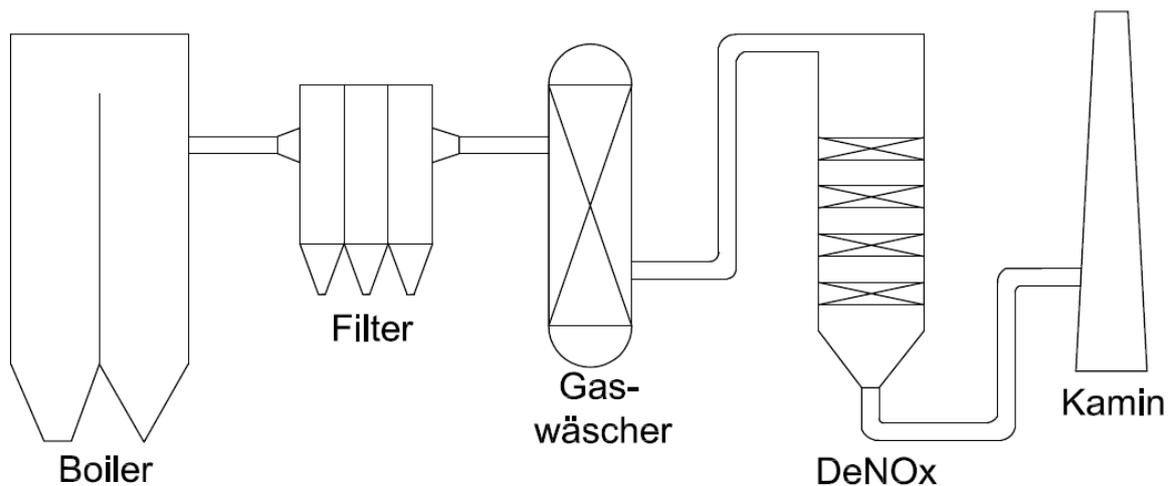


Abbildung 11: SCR Anlage „Tail-End“

Low-Dust SCR

Bei der sogenannten Low-Dust-Schaltung erfolgt zuerst die Staubabscheidung (Elektrofilter oder Schlauchfilter). Dadurch werden erosive Bestandteile entfernt und die mechanische Lebensdauer des Katalysators verlängert. Sind die Temperaturen des Abgases für die katalytische Reduktion zu niedrig, muss es wieder vorgewärmt werden. Ein weiterer Nachteil ist, dass es zur Ammoniumsulfat-Bildung kommen kann, da der Entschwefelungsschritt erst im Anschluss an die katalytische Reduktion kommt [18] [24].

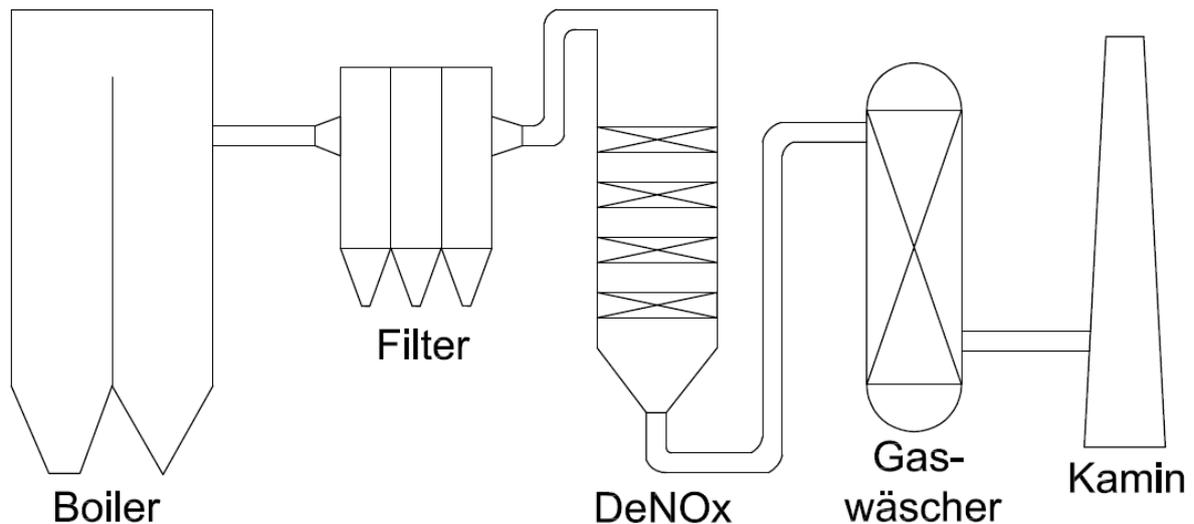
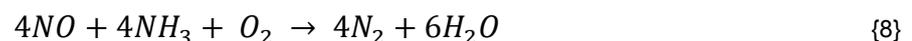


Abbildung 12: SCR Anlage „Low-Dust“

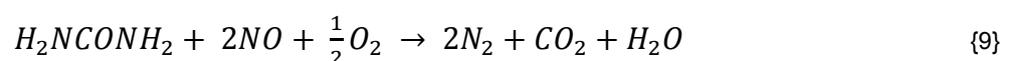
3.2 SNCR-Verfahren

3.2.1 Beschreibung des Verfahrens

Das SNCR-Verfahren (selektive nicht-katalytische Reduktion), oder auch thermische DeNO_x-Verfahren, wird neben dem SCR-Verfahren am öftesten in der industriellen Abgasreinigung eingesetzt. Die chemischen Reaktionen sind die gleichen wie beim SCR-Verfahren. Der große Unterschied liegt darin, dass hier kein Katalysator verwendet wird. Deshalb muss die Reaktion des Stickoxids mit dem eingedüsten Ammoniak bei viel höheren Temperaturen (900-1000°C) stattfinden [18].

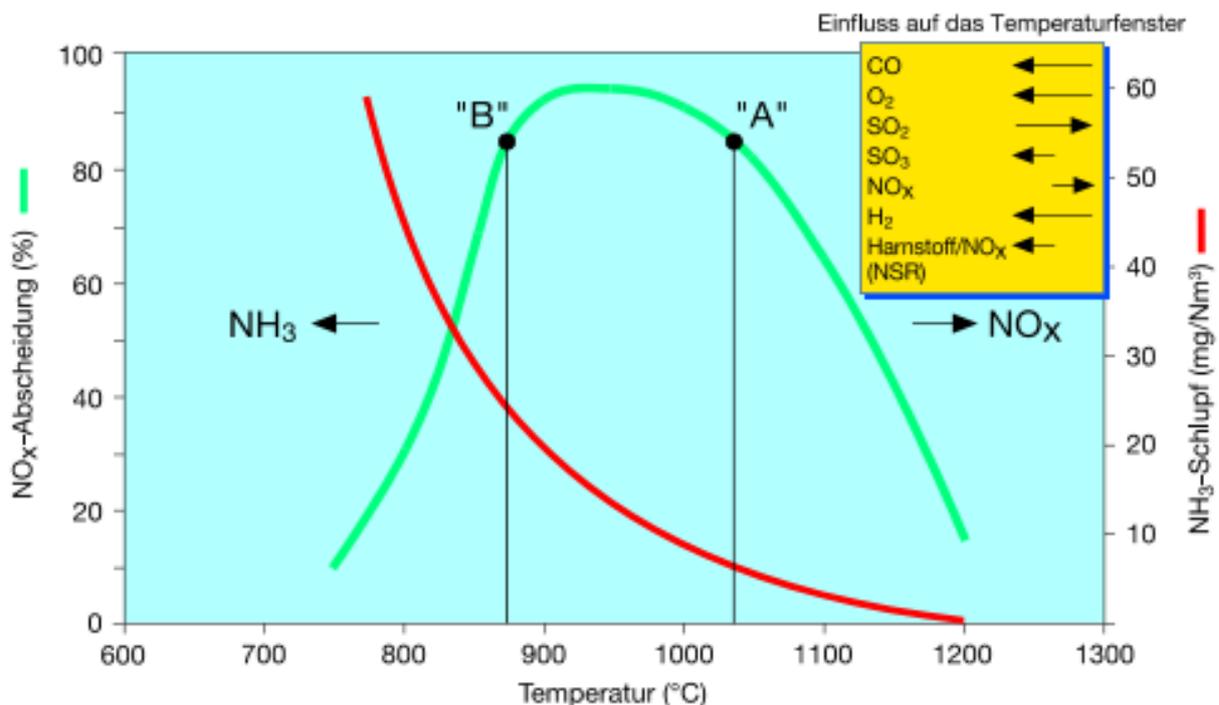


Statt Ammoniak kann auch Harnstoff (H₂NCONH₂) eingedüst werden. Harnstofflösungen haben den Vorteil, dass die Handhabung gefahrloser ist, da sie nicht ätzend sind. Bei der Reaktion wird zusätzlich Kohlendioxid frei. Der Unterschied zu reinem Ammoniak ist, dass das Wasser, in welchem der Harnstoff gelöst ist, erst verdampfen muss, um reaktionsfähige Radikale zu spalten. Nachteilig wirkt sich die starke Korrosivität des Harnstoffes aus [19].



3.2.2 Betriebsbedingungen & Effizienz

Die Effizienz eines SNCR Prozesses hängt von Parametern wie von der Temperatur, vom verwendeten Reduktionsmittel, von der Durchmischung des Ammoniaks/Harnstoffs mit dem Rauchgas, dem NH_3/NO_x -Verhältnis und von der Reaktionszeit ab [18]. Das Reduktionsmittel sollte mit den Rauchgasen gut durchgemischt werden. Nur so ist eine optimale Stickoxid-Abscheidung bei minimalen NH_3 -Schlupf möglich. Außerdem ist die Reduktions- und Ammoniak-schlupfrate stark von der Temperatur abhängig, wie in Abbildung 13 zu sehen ist. Oberhalb der Temperaturen von 900-1100°C, findet eine zunehmende Oxidierung des Ammoniaks statt. Daher kommt es zur stärkeren Bildung von Stickoxiden [18].



"A"- Optimale Temperatur für SNCR alleine (niedriger Ammoniak Schlupf)

"B"- Optimale Temperatur für SNCR + SCR (hoher Ammoniak Schlupf)

Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit NO_x & NH_3 -Schlupf [18]

Bei Temperaturen unterhalb des Temperaturbereiches von 900-1100°C entsteht hingegen ein zunehmend größer werdender Ammoniak-Schlupf, da die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert wird. Dies begünstigt wiederum die Bildung von Ammoniaksalzen. Um Sekundärprobleme zu vermeiden, sollte der Ammoniak-Schlupf so gering wie möglich gehalten werden. Im Vergleich zum SCR Verfahren ist die NO_x -Abscheidungsrate geringer und beträgt 40-60% [18] [19].

Grundsätzlich sind beim SNCR-System die gleichen Ausführungsvarianten wie in Kapitel 3.1.6 möglich.

3.2.3 Problematik / Leistungsgrenze SNCR-Verfahren

Einige der möglich auftretenden Probleme sind dem SCR-Verfahren ähnlich [4].

- **NH₃-Schlupf**
Der NH₃ Schlupf ist bei diesem Verfahren höher und liegt um die < 25 ppm [4].
- **N₂O-Emissionen**
Auch beim SNCR Verfahren kann es zur Emission von N₂O kommen, wobei beim Einsatz von Harnstofflösungen die Bildung von N₂O größer ist als bei der Verwendung von Ammoniak [4].
- **Ammoniumsulfat-Salze**
Auch hier kann es durch Oxidation von SO₂ zu SO₃, zur Bildung von Ammoniumsulfat-Salzen kommen, die sowohl das Equipment korrodieren lassen, als auch verstopfen (belegen) [4].

3.2.4 Vergleich Vor- und Nachteile zwischen SCR und SNCR

Tabelle 2: Direkter Vergleich einiger Parameter bei SCR und SNCR

	SCR	SNCR
NO _x -Umsatz [%]	70 - 90	40 - 60
Temperatur [°C]	200-500	800-1100
NH ₃ -Schlupf [ppm]	< 5	5-20
Investitionskosten	Hoch	Klein
Operative Kosten	Moderat	Moderat
Katalysator	Ja	Nein
Katalysatordeaktivierung	Ja	Nein

3.3 Weitere Verfahren

Neben den klassischen Verfahren zur NO_x -Entstickung gibt es auch noch weitere Verfahrenskonzepte, die in der Praxis eingesetzt werden. Einige dieser Verfahren werden zur Vervollständigung kurz erläutert. Für die weitere Betrachtung in dieser Arbeit spielen diese Konzepte aber keine Rolle, da sie zur Lösung der Problematiken dieser Arbeit nicht einsetzbar sind.

3.3.1 NSR (NO_x storage reduction)

Das NSR-Verfahren, auch bekannt unter dem Namen LNT (Lean NO_x trap), wurde für Verbrennungsmotoren entwickelt. Es besteht aus einem Katalysator der als Speicher fungiert und aus einem Edelmetall in Kombination mit Aluminium. Die Reaktion findet in zwei Zyklen statt. Im ersten Zyklus (lean cycle) kann der NSR-Katalysator Stickoxide adsorbieren und speichern. Im zweiten Zyklus (rich cycle) werden die adsorbierten NO_x freigelassen und durch HC, CO und H_2 zu N_2 reduziert. Grundsätzlich wird die NSR nicht zu den SCR-Verfahren gezählt, es hat jedoch eine sehr große Ähnlichkeit speziell in Bezug auf die verwendeten Katalysatoren und der Reaktionskinetik. Deaktivierungserscheinungen der Katalysatoren sind auch bei diesem Verfahren gegeben. Eine Kombination beider Technologien für die Rauchgasentstickung von Verbrennungsmotoren ist ebenso möglich und liegt auch im Trend (Dual Layer SCR-LNT) [22] [23].

3.3.2 ERC-Plus

Das ERC-Plus Verfahren ist ein Kombiverfahren, das aus einer nichtkatalytischen und einer katalytischen Reaktionsstufe besteht. Das Verfahren eignet sich für die Anwendung bei Temperaturen unter 900°C . Der NH_3 -Schlupf, der in der nicht-katalytischen Stufe entsteht, wird in der katalytischen Stufe zur weiteren Reduktion von NO_x genutzt. Somit ist eine deutliche Verbesserung des Abscheidegrades möglich. In der katalytischen Stufe kann der NH_3 -Schlupf so auf etwa 5 ppm reduziert werden. Die SO_3 -Konzentration im Abgas bestimmt die erforderliche Betriebstemperatur für die katalytische Stufe. Hat bereits in der nicht-katalytischen Stufe die Bildung von Ammoniumsulfat stattgefunden (durch die Reaktion von SO_3 mit Ammoniak), kann es folglich in der katalytischen Stufe nicht mehr zur Belegung der Katalysatorporen kommen. So ist es möglich, dass die katalytische Stufe bei geringeren Temperaturen

(um 180 °C) betrieben werden kann, als dies beim herkömmlichen SCR-Verfahren üblich ist [21] [24].

3.3.3 3-Wege-Katalysator

Der 3-Wege-Katalysator kommt im Bereich mobiler Quellen zum Einsatz. So wird es häufig für die NO_x-Entfernung von Abgasen aus Ottomotoren verwendet. Der Name dieses Verfahrens beruht darauf, dass neben der Stickoxid-Entfernung noch zwei weitere Reaktionen vorkommen. Einerseits die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und andererseits die Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Als Katalysatoren kommen Edelmetalle wie Palladium, Rhodium oder Platin zum Einsatz, die als aktive Komponenten wirken. Neben dem Trägermaterial Aluminiumoxid, werden noch weitere Komponenten hinzugefügt, um die chemische Stabilität zu gewährleisten [27] [28].

3.3.4 Direkte Zersetzung von NO

Die direkte Zersetzung stellt eine kostengünstige Methode zur Stickstoffmonoxid-Reinigung dar. Hierbei werden keine zusätzlichen Reduktionsmittel wie Ammoniak benötigt.



Nachteilig ist jedoch, dass die Reaktion durch Anwesenheit von Sauerstoff stark inhibiert wird. Weiters ist der Einsatz von Katalysatoren notwendig, um die Aktivierungsenergie herabzusetzen. Durch die Verwendung eines Kupfer-Zeolithen als Katalysator können sehr hohe Umsätze erreicht werden. Aufgrund der zu geringen Reaktionsgeschwindigkeiten ist dieses Verfahren für die kommerzielle Nutzung jedoch uninteressant [27] [28].

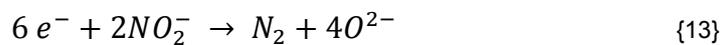
3.3.5 EC-DeNOx Verfahren

Das elektrochemische DeNO_x-Verfahren ist ein reduktionsmittelfreies und kontinuierliches Verfahren zur Entstickung. Es beinhaltet einen porösen Absorber, in dem Elektroden paarweise zur chemischen Zersetzung angeordnet sind. Stickoxide werden aus dem Abgas absorbiert und durch eine Absorptionsreaktion (Gleichung {11})

zu Nitriten und Nitraten umgewandelt. Dies erfolgt aufgrund eines alkalischen, flüssigen Salzes, mit dem der Absorber getränkt wird [25] [29].



Anschließend wird das gebildete Nitrat oder Nitrit an der Kathode elektrochemisch zu elementarem Stickstoff reduziert. In Gleichung {12} und {13} sind diese Reaktionsgleichungen dargestellt.



Wie bereits erwähnt, bestehen diese Salzschnmelzen aus Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonaten. Dies hat den Nachteil, dass relativ hohe Abgastemperaturen gefordert sind, da diese eine Schmelztemperatur von 400°C aufweisen. Für Abgastemperaturen von Otto- und Dieselmotoren kann das somit problematisch sein, da hier niedrigere Temperaturen vorherrschen. Aus diesem Grund sind weitere Forschungen dazu betrieben worden, welche den Einsatz bei Temperaturen unter 400°C ermöglichen. Durch das Ersetzen der Anionen von der alkalischen Schmelze durch Halogenid-Ionen, Hydroxid-Ionen und/oder Oxid-Ionen kann der Schmelzpunkt deutlich reduziert werden. Dies macht den Einsatz auch für Abgase unter 400°C interessant [25] [29].

3.3.6 Photokatalytische Stickoxid Reduktion

Neueste Studien zeigen, dass die photolytische Halbleitertechnologie eine interessante Möglichkeit zur Stickoxid Reinigung darstellt. Besonders bei geringeren Konzentrationen an Schadstoffen zeigen Verfahren wie das SCR oder das SNCR Verfahren keine gute Effizienz. Diese Technologie basiert auf der Verwendung von Halbleitern, welche durch UV-Strahlung oder einer anderen sichtbaren Strahlung aktiviert werden und es somit zu einer photolytischen Reaktion kommt, um so Verunreinigungen in Luft oder Wasser zu entfernen. Bei diesem Prozess wandern photogenerierte Elektronen und Elektronenlöcher zur Oberfläche des Photokatalysators und erzeugen dort eine reaktive Spezies. Durch Redox-Reaktionen dieser reaktiven Komponenten können Stickoxide effizient umgesetzt werden. In

Zukunft sind jedoch weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet nötig, denn die Mechanismen der Stickoxid-Entfernung bleiben in der Literatur unklar [30] [31].

3.3.7 Alkalische Wäsche

NO_x -haltige Abgase können auch in einem Wäscher gereinigt werden. Dazu werden alkalische Mittel wie beispielsweise Kalilaugen oder Natronlaugen verwendet. Das zu reinigende Abgas und die Waschlösung strömen im Gegenstromprinzip zueinander. Bei diesem Trennverfahren (Strippen), geht die Schadstoffkomponente aus dem Abgas in die Waschlösung über. Die belastete Waschlösung muss jedoch häufig weiterbehandelt werden [5].

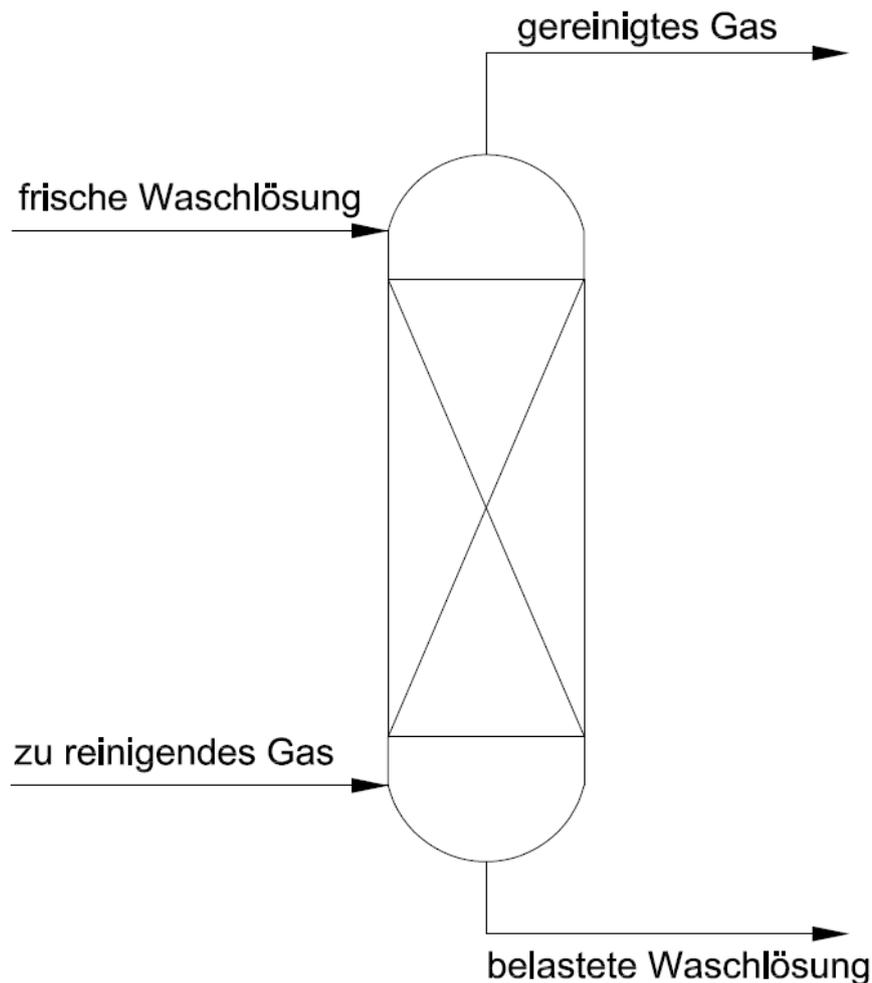


Abbildung 14: Alkalische Wäsche

In Tabelle 3 sind die in Kapitel 3 vorgestellten Verfahren zum besseren Vergleich nochmals aufgelistet.

Tabelle 3: Übersicht Verfahren

Verfahren	Katalytisch ja/nein	Anwendung	Vor-/Nachteile
NSR	Ja	Verbrennungsmotoren	Kat Deaktivierung v.a. bei Anwesen- heit von $\text{SO}_2 \rightarrow$ Sulfat in Speicher- medium
ERC-Plus	Kombi	Abfallverbrennungsanlag en Niedrigtemperatur- Kessel	Katalytische Stufe bei niedrigeren Temp. möglich (180°C)
Alkalische Wäsche	Nein	Raffinerien, petrochemische Anlagen, Erdgas-, Biogasaufbereitung	Lösungsmittel notwendig + Wiederaufbereitung des LM;
3-Wege-Kat	Ja	Verbrennungsmotoren	Optimales Luftverhältnis nötig \rightarrow sonst unverbrannte Kohlenwasserstoffe oder unvollständige NO_x -Reduktion
Direkte Zersetzung von NO	Ja	-	Einfach, jedoch für kommerzielle Verwendung problematisch
EC-De NO_x Verfahren	Nein	-	Weitere Forschung nötig, problematisch bei niedrigeren Temp.
Photokatalytisches Verfahren	ja	-	Entwicklungsphase

4 Katalysator

4.1 Allgemein

Ein Katalysator ändert die Kinetik chemischer Reaktionen, er beeinflusst somit deren Reaktionsgeschwindigkeit. Häufig ist es erwünscht, die Aktivierungsenergie von Reaktionen herabzusetzen um diese zu erleichtern. Diese Typen werden als positive Katalysatoren bezeichnet. Es gibt aber auch Katalysatoren, welche die Aktivierungsenergie einer Reaktion erhöhen. Diese werden als negative Katalysatoren bezeichnet. In der Katalyse ist grundsätzlich zwischen homogener und heterogener Katalyse zu unterscheiden. Dies hängt davon ab, ob die Reaktanden und der Katalysator in der gleichen Phase vorliegen. Katalysatoren, die bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen zum Einsatz kommen, fallen daher in die Gruppe der heterogenen Katalyse [32] [33].

4.1.1 Eigenschaften

- Katalysator wird während der Reaktion nicht verbraucht
- beschleunigt oder verlangsamt eine Reaktion
- erhöht oder verringert die Aktivierungsenergie
- besitzt eine selektive Wirkung

Damit ein Katalysator wirtschaftlich und technisch nutzbar ist, sollte er weiters folgende Eigenschaften aufweisen [32] [33]:

- hohe Aktivität
- hohe Selektivität
- thermische Stabilität
- mechanische Stabilität
- chemische Beständigkeit
- geringer Preis & kostengünstige Regenerierung

4.1.2 Aufbau

Für Katalysatoren gibt es verschiedene Ausführungsmöglichkeiten. Die industrielle katalytische Reduktion von NO_x wird vorwiegend mit Wabenkatalysatoren durchgeführt. Durch das Wabenteilungsverhältnis wird eine hohe spezifische Katalysatoroberfläche erzeugt. Durch Aufbringen der aktiven Komponente auf das monolithische Trägermaterial (häufig TiO_2) wird die katalytische Wirkung erzeugt [5].

Eine weitere Ausführungsmöglichkeit stellen Plattenkatalysatoren dar. Sie kommen dort zum Einsatz, wo Wabenkatalysatoren aus technischer Sicht nicht geeignet sind, wie zum Beispiel in Kraftwerken mit aschehaltigen Brennstoffen [18] [34].

Neben diesen monolithischen Katalysatorsystemen ist ebenso die Verwendung von Katalysatorpartikeln entweder als Schüttgut, oder in einem Wirbelschichtreaktor möglich. Werden Katalysatorpartikel in den Abgasstrom geleitet, müssen die Feststoffe im Anschluss vom gereinigten Gas wieder entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch einen Filter erfolgen. Das Katalysatorgut kann dadurch wieder zurückgeführt werden. Ist ein erheblicher Aktivitätsverlust eingetreten, kann ebenso eine Regeneration durchgeführt werden. Auf dieses Konzept wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

4.2 Katalysatormaterial

4.2.1 DeNO_x Katalysatoren

Aufgrund des steigenden Interesses an SCR-Verfahren, steht die Entwicklung neuer Katalysatoren im Vordergrund. Erwünscht sind Katalysatoren, die über einen weiten Temperaturbereich zum Einsatz kommen können. Wie viele Studien zeigen, sind Übergangsmetalloxide geeignete aktive Komponenten. Häufig werden auch durch das Aufbringen der Aktivkomponente auf ein Trägermaterial die katalytischen Eigenschaften verbessert [38]. Im folgenden Kapitel werden die bekanntesten im Einsatz befindlichen Materialien diskutiert. Im Anschluss werden auch neuere Materialien, die für die Zukunft interessant sein könnten, vorgestellt und miteinander verglichen.

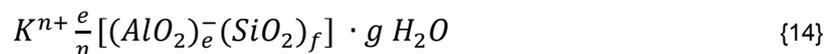
4.2.2 Aktive Komponenten

4.2.2.1 Vanadiumpentoxid V_2O_5

Eines der bekanntesten Katalysatormaterialien ist Vanadiumpentoxid (V_2O_5) basierend auf Titandioxid (TiO_2) als Trägermaterial. Sowohl bezüglich der Aktivität als auch der Selektivität zeigt es gute Eigenschaften als Katalysator [36] [38]. Die Aktivität des V_2O_5 ermöglicht einerseits die Reduktion der Stickoxide, andererseits wird auch die Oxidation von SO_2 zu SO_3 gefördert [36] [37]. Dies kann, wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben, negative Auswirkungen auf das Langzeitverhalten des Katalysators und somit auf dessen Aktivität haben. Um die chemischen Eigenschaften zu verbessern, werden häufig sogenannte Verstärker (Promotoren) dem Katalysator hinzugefügt [36]. Diese Promotoren und deren Auswirkungen werden in Kapitel 4.2.4 näher beschrieben.

4.2.2.2 Zeolithe

Zeolithe sind Alumosilikate, welche sowohl natürlich vorkommen, als auch synthetisch hergestellt werden. Sie bestehen aus Kationen und Anionen. Die Anionen bestehen aus einer Aluminosilikat-Struktur, welche aus Aluminium, Silizium und Sauerstoff aufgebaut ist [39] [40]. Die allgemein gültige Formel für diese Zeolithe lautet [39] [40]:



In der SCR-Katalysatortechnik spielen die sogenannten kupfer- und eisenhaltigen Zeolithe eine interessante Rolle. Mit Kupfer beschichtete Zeolithe zeigen bei tieferen Temperaturen eine höhere Aktivität, als eisenbeschichtete Zeolithe. Der Nachteil ist jedoch die hohe N_2O -Selektivität. Deshalb werden eisenbasierte-Katalysatoren häufig bevorzugt. Trotz verschlechterter Aktivität, weisen sie eine deutlich verbesserte N_2 -Selektivität auf [40].

4.2.2.3 Edelmetalle

Bei der selektiven katalytischen Reduktion können ebenso Edelmetalle als Katalysatoren verwendet werden. Ähnlich wie bei den Metalloxiden sind diese auf ein Trägermaterial gelagert. Beispiele für verwendete Edelmetalle sind Platin, Palladium, Rhodium, Gold oder Ruthenium. Trägermaterialien für diese Edelmetalle sind häufig TiO_2 oder Al_2O_3 . Sie finden Anwendung im Niedrig-Temperaturbereich. Edelmetalle werden jedoch häufig bei mobilen Abgasquellen eingesetzt. Bei stationären

Abluftreinigungsanlagen werden andere Katalysatoren bevorzugt, da Edelmetalle zu teuer sind, anfällig auf SO_2 und andere Gase [50].

4.2.2.4 Übergangsmetalle

Neben den Edelmetallen als Niedrig-Temperatur Katalysatoren, haben sich die Übergangsmetalloxide vor allem bei stationären Abluftreinigungsanlagen als geeignete Aktivkomponente erwiesen. Übergangsmetalle sind Elemente wie beispielsweise Mn, Fe, Ni, Cr, V, Co, Cu, und Ce. Besonders auf Mangan basierende Katalysatoren bieten sich als hervorragende Niedrig-Temperatur Katalysatoren an [50].

- MnO_x
- Mn-Ce-O_x
- Mn-FeO_x
- $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$
- Mn/ZSM-5 (Zeolith)

Leider sind diese Katalysatoren anfällig auf Vergiftungen gegenüber H_2O und SO_2 bzw. SO_3 . Vor allem bei hohen Konzentrationen dieser Stoffe im Abgas, stellt sich schnell eine Verschlechterung der Aktivität ein [50].

4.2.3 Trägermaterial

Das Trägermaterial selbst liefert keine katalytische Aktivität, jedoch beeinflusst es die aktive Komponente und ist somit von großer Bedeutung. Weiters liefert das Trägermaterial eine ausreichend große Oberfläche für die aktive Spezies [36] [38]. Während Vanadium ohne Trägermaterial eine Oberfläche von 3-5 m^2/g aufweist, ist es durch beispielsweise TiO_2 möglich, eine viel größere Oberfläche zu generieren. Titan hat eine Oberfläche von ungefähr 50-150 m^2/g . Die aktiven Komponenten werden entweder durch Imprägnierung auf das Trägermaterial aufgebracht, oder sie werden mit diesem vermengt [36].

4.2.3.1 Titandioxid TiO_2

Das häufigste Trägermaterial ist TiO_2 . Es handelt sich hierbei um die Anatas Modifikation des Titaniumoxids. Das Aufbringen der aktiven Komponente verbessert

die katalytische Aktivität deutlich. Zwischen V_2O_5 und TiO_2 herrscht eine enge strukturelle Ähnlichkeit, was zur Folge hat, dass Wechselwirkungen von Trägermaterial und der Aktivkomponente verstärkt werden. Ein wichtiger Faktor bei der katalytischen Aktivität ist eine möglichst homogene und feine Verteilung der aktiven Spezies (Bsp. V_2O_5) auf der TiO_2 -Oberfläche [36] [37] [38].

4.2.3.2 Zirconiumdioxid ZrO_2

Neben Titanoxid kann auch Zirconiumdioxid bei Katalysatoren eingesetzt werden. Eine der ersten Zirconium-Katalysatoren war der Eisen-Zirconium-Katalysator (Eisen als Trägermaterial). Später wurden ebenso Kupfer, Eisen oder Vanadium in Verbindung mit Zirconiumsulfat als Trägermaterial verwendet [36].

In Abbildung 15 ist die Temperaturabhängigkeit verschiedener Katalysatorkombinationen zu sehen. Es ist zu erkennen, dass ab einer gewissen Temperatur, der Schwefel einen verstärkenden Effekt auf die Aktivität des Vanadium-Zirconium-Katalysators zur Folge hat [36] [41].

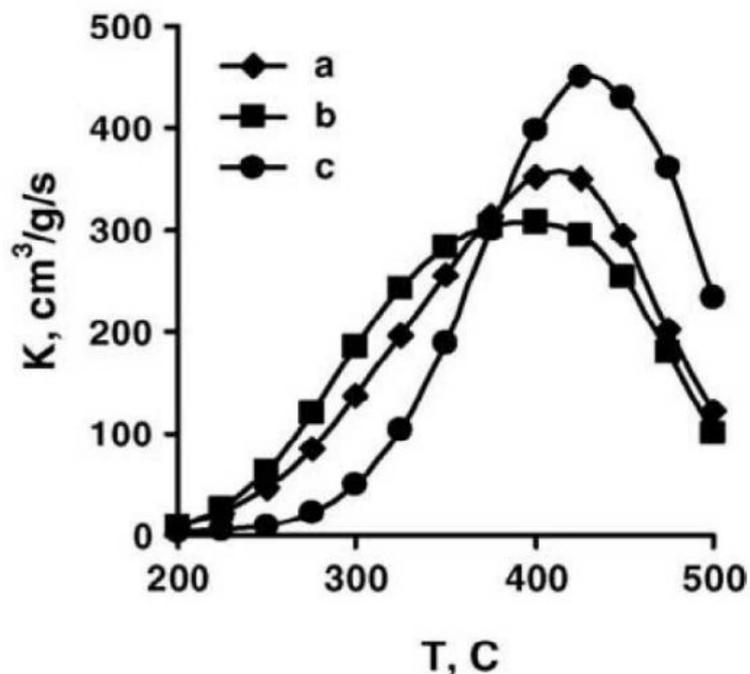


Abbildung 15: T- Abhängigkeit von: a) V_2O_5/TiO_2 , b) V_2O_5/ZrO_2 , c) V_2O_5 /sulphated- ZrO_2 . (1000 ppm NO, Reduktionsmittel NH_3) [41]

Neben den bereits erwähnten Trägermaterialien TiO_2 und ZrO_2 , kommen ebenso Al_2O_3 , SiO_2 und CeO_2 in Frage. Shikdada et al. [zitiert in 38] stellt folgende Aktivitätsreihe dazu auf: $TiO_2 > \gamma-Al_2O_3, > SiO_2$.

4.2.4 Promotoren/Verstärker

Bis jetzt war öfters von binären Metall Katalysatoren wie V_2O_5/TiO_2 oder V_2O_5/ZrO_2 , die Rede. Katalysatoren, die in der Industrie in Einsatz kommen, haben jedoch häufig eine viel komplexere Materialzusammensetzung. Durch den Zusatz von anderen Elementen können die Selektivität und Aktivität stark beeinflusst werden. Promotoren können in strukturelle und elektrische Promotoren unterteilt werden. Ein Beispiel für einen strukturellen Promotor ist Wolframtrioxid (WO_3), welcher das Sintern der Trägermaterial Matrix von TiO_2 verhindert [36]. Durch WO_3 modifizierte Katalysatoren sind bei höheren Temperaturen stabil (oberhalb $650^\circ C$), als beispielsweise reine V_2O_5/TiO_2 Katalysatoren (oberhalb von $500^\circ C$ irreversible Schädigung). Weiters zeigen jene Katalysatoren eine erhöhte Resistenz gegen SO_2 [38]. Weitere Promotoren, die einen ähnlichen Einfluss ausüben und häufig bei Vanadium -Titan-Katalysatoren zum Einsatz kommen, sind MoO_3 und wie bereits erwähnt ZrO_2 . Elektronische Promotoren wie beispielsweise Ba oder Cs, (Alkali & Erdalkalimetall) verbessern die katalytische Aktivität durch Änderungen der Oberfläche. Der Promotor neigt dazu, stark polarisiert zu werden, wenn er an der Oberfläche adsorbiert wird. Er erzeugt ein Dipol-Feld, welches mit den anderen adsorbierten Stoffen interagiert. Interessant ist, dass Erdalkalimetalle ebenso als Katalysatorgifte bekannt sind [36].

In der folgenden Tabelle sind verschiedene Katalysatoren angegeben, um die Vielfalt der eingesetzten Materialien zu veranschaulichen. Diese Materialien wurden aus den angegebenen Literaturstellen entnommen.

Tabelle 4: Katalysatoren

Name	Beschreibung
$V_2O_5-TiO_2-WO_3$ [47]	Kommerzieller SCR-DeNOx Katalysator mit Wolfram als Promotor
Fe-, Cu-, Ce-, Mn-ZSM-5 [50]	ZSM-5: Zeolith
Cu-, Fe_2O_3 -, Pt- Al_2O_3 [49]	Trägermaterial: Aluminiumoxid
Mn- FeO_x [50]	Trägermaterial: Eisenoxid

Name	Beschreibung
Fe/Al-MCM-41 [48]	MCM: mesoporöses Material silikatisch/alumosilikatischer Feststoff
Fe/Al-HMS [48]	HMS: anderer Typ eines mesoporöses silikatischen Feststoffs

Im folgenden Kapitel werden verschiedenste Vergiftungsmechanismen von Katalysatoren und deren Vermeidung bzw. Problemlösung aufgezeigt.

4.3 Katalysatordeaktivierung

Als Katalysatordeaktivierung wird die Verringerung der Katalysatoraktivität bezeichnet. Die häufigsten Deaktivierungsmechanismen sind [33] [42]:

- Chemische Vergiftung / Deaktivierung
- Thermisch Vergiftung / Deaktivierung
- Mechanische Vergiftung / Deaktivierung

Des Weiteren kann man zwischen selektiver und nicht-selektiver Vergiftung unterscheiden. Bei der nicht-selektiven Vergiftung sind unterschiedlichste Verunreinigungen am Trägermaterial dafür verantwortlich, dass die aktiven Zentren schwerer zugänglich sind und es folglich zu einer Abnahme der Leistung kommt. Bei der selektiven Vergiftung hingegen findet eine Reaktion mit den aktiven Zentren am Katalysator statt. Durch die Reaktion können chemische Verbindungen entstehen, die zur einer permanenten Aktivitätsabnahme führen [43] [44].

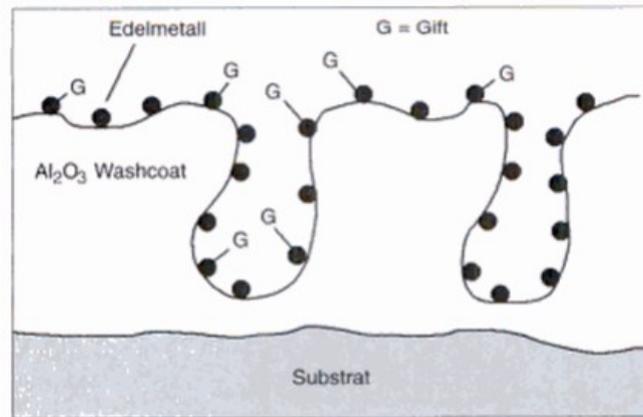


Abbildung 16: Selektive Vergiftung [44]

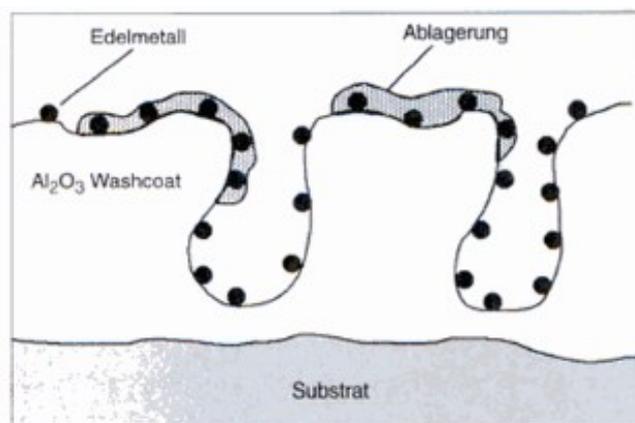


Abbildung 17: Nicht-selektive Vergiftung [44]

Sowohl aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Brennstoffe, als auch aufgrund der großen Menge an Katalysatoren, gibt es eine Vielzahl an Ursachen, die zur Katalysatordeaktivierung bei katalytischen Prozessen führen. Aus diesem Grund werden hier nur die wichtigsten Faktoren genannt, die bei der katalytischen Stickoxid-Reduktion der Abgase aus der Schwarzlaugenverbrennung vorkommen.

4.3.1 Mechanische Deaktivierung

Staub/Flugasche

Problematik

Abgase können unterschiedlichste Stäube oder Flugasche enthalten. Diese können jedoch die Katalysatoroberfläche belegen und reduzieren dessen Aktivität. Außerdem sind Katalysatorschäden durch Abrieb möglich [33] [42] [45].

Lösung/Entgegenwirken

Um das Belegen der Katalysatoroberfläche, sowie das Verstopfen der Poren im Katalysator zu vermeiden, kann bei sehr staubhaltigen Abgasen eine Staubabscheidung vorgenommen werden. Ein Verfahren mit Low-Dust oder Tail-End Schaltung sollte hierbei eingesetzt werden, um dieser Problematik vorzubeugen [4]. Die Feinheit des Staubes, sowie die chemische Zusammensetzung sind dabei ebenso zu berücksichtigen. Während feine und korrosive Stäube einen starken Einfluss auf eine mögliche Desaktivierung haben, sind grobe und inerte Stäube wie beispielsweise Oxide weniger problematisch [45].

Reinigung

Der Katalysator kann beispielsweise durch Druckluft vollständig gereinigt werden. Man spricht daher von einer reversiblen Katalysatordeaktivierung. Häufig zu reinigenden Katalysatoren sind nicht wünschenswert. Um einen längeren Stillstand zu vermeiden, werden kontinuierliche Verfahren bevorzugt.

Weitere mechanische Einflüsse, die auf die Aktivität des Katalysators einwirken, sind der Abrieb, welcher beispielsweise im Betrieb durch Druckstöße hervorgerufen werden kann, und der Bruch, hervorgerufen durch thermische oder mechanische Spannungen [33].

4.3.2 Thermische Deaktivierung

Die thermische Deaktivierung tritt besonders bei hohen Abgastemperaturen auf. Dadurch kann es zu Gefügeveränderungen des Katalysators kommen. Die zulässigen Temperaturbereiche sind durch den Katalysatorhersteller festgelegt und dürfen keinesfalls überschritten werden [33].

4.3.3 Chemische Deaktivierung/ Vergiftung

Der Aktivitätsverlust durch die chemische Vergiftung entsteht im Gegensatz zur thermischen Vergiftung eher bei niedrigeren Abgastemperaturen und wird durch eine Reihe von möglichen Vergiftungskomponenten im Abgas der verbrannten Schwarzlauge verursacht [43].

Es ist zwischen reversibler (temporär) und irreversibler (permanent) Vergiftung zu unterscheiden. Eine reversible Vergiftung tritt beispielsweise dann auf, wenn Verbindungen an den aktiven Zentren des Katalysators adsorbieren und sie somit für weitere Reaktionen blockieren. Die Stärke der Bindung durch die Adsorption ist relativ gering. Durch Wärmezufuhr, waschen oder einfach durch Entfernen der schädlichen Komponente aus dem Prozessstrom, kommt es zur Desorption und die katalytische Aktivität ist wiederhergestellt [33] [43] [45].

Beispiele für temporäre Katalysator-Gifte [33] [43] [45]:

- Halogene (Chlor, Fluor, Brom und Iod) & Halogenverbindungen
- Schwefeldioxid
- Schwefeltrioxid
- Schwefelwasserstoff

Wenn das adsorbierte Material jedoch stark an die aktiven Zentren gebunden ist, bezeichnet man die Vergiftung als irreversible oder permanent [33] [43] [45]. Im Falle eines Wabenkatalysators, muss dieser ausgebaut und regeneriert werden. Kann keine vollständige Herstellung der Aktivität erreicht werden, muss der Katalysator gegeben falls erneuert werden.

Beispiele für permanente Katalysator-Gifte [33] [43] [45]:

- Phosphor-Verbindungen (Phosphorsäure)
- Silicium-Verbindungen
- Zink, Zinn, Blei
- Quecksilber, Thallium und Arsen

4.3.3.1 Phosphor

Der organisch gebundene Phosphor im Brennstoff geht während der Verbrennung in den gasförmigen Zustand über. In der Gas-Phase reagiert der Phosphor zu Polyphosphorsäure, welcher während der Abkühlung in die Poren des Katalysators kondensiert und diese belegt bzw. verstopft. Weiters können durch Reaktionen mit

Calcium oder Alkalimetallen feine Partikel aus Pyro- oder Polyphosphate entstehen, welche sich an der Katalysatoroberfläche ablagern, die Poren blockieren und somit einen Verlust von Katalysatoraktivität bedeuten [46].

4.3.3.2 Arsen

Wird Arsen als gasförmiges Oxid (As_2O_3) bei der Verbrennung freigelassen, kann es anschließend ebenso im Porensystem des Katalysators kondensieren. Dies verhindert den Zugang zu den aktiven Zentren des Katalysators und vermindert so wiederum dessen Aktivität. Die Anfälligkeit von Katalysatoren zur Arsenvergiftung hängt stark von der Porenstruktur des Katalysatormaterials ab. Ein Katalysator mit einer unterschiedlich verteilten Porenstruktur hat eine höhere Resistenz gegenüber einer Arsenvergiftung. Aufgrund der größeren Poren wird weiterhin ein Zugang zu den aktiven Zentren des Katalysators gewährleistet, auch wenn die Mikro-Poren durch Arsen belegt sind [46].

4.3.3.3 Schwefeldioxid

Ist Schwefeldioxid im Abgas der Verbrennung vorhanden, ist es möglich, dass es zu SO_3 oxidiert. Das ist insofern ein Problem, da verschiedene Katalysatoren auf diese Oxidation einen verstärkten Einfluss haben. Eine Reaktion von SO_3 zu Schwefelsäure ist ebenso möglich. Durch Reaktion des SO_3 mit dem NH_3 , kann vor allem bei niedrigeren Temperaturniveaus eine Ammoniumsulfat-Salz Bildung eintreten. Diese Salze verstopfen Poren und können das Equipment zu korrodieren lassen beginnen. Diese Salzbildung ist jedoch eine reversible Vergiftung, da durch Temperaturerhöhung die Zersetzung des Salzes zu Ammoniak und SO_3 (bzw. Schwefelsäure) stattfindet [36]. Es ist möglich dem Abgas einen Entschwefelungsprozess vorzuschalten, um diese Nebenreaktionen zu vermeiden.

4.3.3.4 Alkali- und Erdalkalimetalle

Auch Alkali- und Erdalkalimetalle sind bekannt, einen negativen Einfluss auf die selektive katalytische Reduktion zu haben. Studien zeigten, dass der Vergiftungsmechanismus aufgrund der chemischen Bindung des Alkalimetalls zu den V-OH Zentren des Katalysators (den sogenannten Brönsted-acid Stellen, welche das Ammoniak absorbieren und aktivieren) entsteht. Mikropartikel gelangen zu den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche und blockieren den katalytischen Zyklus [41] [46].

4.3.3.5 Kondensate

Durch Kondensatabscheidungen kann es zur mechanischen Abdeckung der aktiven Oberfläche des Katalysators kommen. Dies ist häufig bei zu niedrigen Abgastemperaturen der Fall. Um die verlorene Aktivität wiederherzustellen, gibt es zwei Möglichkeiten. Durch Erhöhen der Abgastemperatur kann die Verdampfung der Kondensate erreicht werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass es zu einem raschen Abbrand der Kondensate kommen kann. Folgen davon können schwere Schäden am Katalysator sein, wodurch diese dann vollständig ersetzt werden müssen. Die zweite Möglichkeit wird häufig bei totaler Kondensatabdeckung durchgeführt. Hierbei werden die Katalysator Elemente ausgebaut und das Kondensat wird in einem Heißluftstrom langsam abgedampft. Durch dieses Vorgehen kann ein Abbrand vermieden werden [45].

Die Daten aus Tabelle 5 sind beispielhafte Angaben eines Katalysatorherstellers [35]. Sie beziehen sich auf einen Wabenkatalysator, mit hier unbekannter Zusammensetzung. Um eine gewisse Lebensdauer zu gewährleisten, sind unterschiedliche Grenzwerte für Katalysatorgifte einzuhalten.

Tabelle 5: Katalysatorgifte [35]

Komponente	Max. Konzentration
Phosphor (gasförmig & P-Verbindungen)	0,01 mg/Nm ³
Arsen (gasförmig & As-Verbindungen)	0,01 mg/Nm ³
Blei	0,005 mg/Nm ³
Chrom	0,005 mg/Nm ³
organische Siliziumverbindungen	0,01 mg/Nm ³
Cadmium	0,005 mg/Nm ³
Fluor	0,5 mg/Nm ³
Chlor	100 mg/Nm ³
Nickel	0,01 mg/Nm ³
Quecksilber	0,005 mg/Nm ³

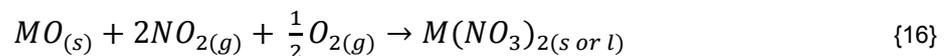
Nachdem in diesem Kapitel die Thematik der katalytischen Seite behandelt wurde, wird im folgenden Kapitel der Einsatz von nicht-katalytischen Materialien zur Rauchgasentstickung untersucht.

5 Nicht-katalytisch wirkende Materialien

Neben dem Einsatz von unterschiedlichsten Katalysatoren ist es ebenso denkbar, nicht-katalytische Materialien zu verwenden. Im Unterschied zum katalytischen Verfahren, bei dem das chemische Gleichgewicht nicht verändert wird, reagiert der eingesetzte nicht-katalytische Stoff direkt mit den Stickoxiden und erzeugt ein neues Produkt.

In weiterer Folge werden einige mögliche Reaktionen von Stoffen diskutiert, die eventuell für den Einsatz als nicht-katalytisches Material in einem DeNOx Prozess in Frage kommen. Problematisch ist hierbei, dass der Stickstoff aufgrund der unpolaren Dreifachbindung grundsätzlich sehr reaktionsträge ist.

Laut Gimzewski und Hawkins kommen Reaktionen von verschiedensten Metalloxiden als Reaktionspartner für Stickoxide in Frage [51]. Hierzu wurde die Reaktion von 16 Metalloxiden und zwei Metallhydroxide untersucht. Die Metalloxide reagieren mit NO₂ und O₂ zu den zugehörigen Metallnitraten. Folgende Gleichung wurde dazu aufgestellt:

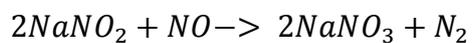


Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. In der folgenden Tabelle sind die Komponenten aufgelistet. Einige der Stoffe zeigten gar keine Reaktion. Andere wie beispielsweise Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid und Zinkoxid reagierten unvollständig, manche sogar vollständig. Ob diese Metalloxide (Metallhydroxide) für die Verwendung in DeNOx Prozessen eingesetzt werden können, muss in Versuchen geprüft werden. Hier sind vor allem Untersuchungen in einem höheren Temperaturbereich nötig. Andere Metalloxide wie Uranoxid reagieren zwar ebenso vollständig, sind aber für den Gebrauch als nicht-katalytisches DeNOx Material vor allem aufgrund der Radioaktivität nicht zu gebrauchen. Interessant ist jedoch die Reaktion von Calciumoxid zu Calciumnitrat (Mauersalz). Mauersalz kann vielseitig eingesetzt werden, wird aber hauptsächlich als Düngemittel, oder als Ausgangsmaterial zur Herstellung andere Calciumverbindungen verwendet [51].

Tabelle 6: Umsätze der Metalloxide & Metallhydroxide bei Raumtemperatur [51]

Feststoff	Umsatz [%]
Al ₂ O ₃	0
Bi ₂ O ₃	10
CaO	78
Ca(OH) ₂	100
Cu ₂ O	60
CuO	0
Fe ₂ O ₃	0
MgO	49
Mg(OH) ₂	100
NiO	0
PbO	37
SnO ₂	0
TiO ₂	0
WO ₃	0
ZnO	75
UO ₂	0
U ₃ O ₈	100
UO ₃	100

Eine weitere interessante Alternative zur Reaktion mit Stickoxiden stellen die Verbindungen des chemischen Elements Natrium dar. Natriumnitrit ist das Natriumsalz der salpetrigen Säure. Stickoxide reagieren mit Natriumnitrit im Temperaturbereich von 330°C und 400°C zu Natriumnitrat und Stickstoff. Oberhalb von 600°C zerfällt das Natriumnitrat wiederum zu Natriumnitrit und Sauerstoff [54].



{17}

Eine weitere interessante Verbindung ist Aluminiumnatriumdioxid $[\text{NaAlO}_2]$. Das NaAlO_2 -Granulat reagiert mit Schwefeldioxid und Stickoxiden zu Natriumsulfat und Natriumnitrat, Wasser und Aluminiumoxid. Diese Reaktion findet beim sogenannten NO_xSO_2 -Verfahren statt, welches zur simultanen Abscheidung von NO_x und SO_2 zum Einsatz kommt [52].

Die Reaktion von metallischem Natrium mit Stickoxid-Gas zu Natriumnitrit wurde ebenso bereits mehrmalig untersucht. Das Problem hierbei ist, dass man trotz unterschiedlicher Versuchsbedingungen zu keiner einheitlichen Deutung des Reaktionsgeschehens kommt. Neben Natrium und Calcium ist ebenso Lithium in der Lage mit NO zu reagieren [53].

Wie man erkennen kann sind Alkali- bzw. Erdalkalimetalle für den Einsatz als nicht-katalytische De NO_x Materialien besonders interessant. Da zu dieser Thematik sehr wenig Literatur vorhanden ist, werden in Zukunft weitere Forschungen und Versuche mit unterschiedlichsten Materialien nötig sein. Abgesehen von der Reaktion selbst, ist natürlich auch die Verfügbarkeit der Materialien zu prüfen.

6 Prozesstechnische Überlegungen

Im folgenden Kapitel soll ein neues Konzept zur NO_x -Reinigung diskutiert werden. Bei diesem Konzept soll trotz Vorliegen von Aschepartikeln und/oder Katalysatorgiften, die NO_x -Abscheidung nicht beeinträchtigt werden.

6.1 DeNOx System

Nach Vergleich der Vor- und Nachteile, der in Kapitel 3.1 und 3.2 vorgestellten Verfahren, wird das selektive katalytische Reduktionsverfahren für die Reinigung der Abgase aus Recovery Boiler ausgewählt. Aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus gegenüber SNCR-Verfahren stellt dieses Verfahren die bessere Variante dar.

6.2 Prozessausführung

Die häufigste Ausführungsvariante der selektiven katalytischen Reduktion ist die monolithische Festkörperstruktur. Aufgrund der Spezifikationen des zu reinigenden Prozessgases sind dem monolithischen Katalysator bezüglich Vergiftungserscheinungen Grenzen gesetzt. Jene Vergiftungsmechanismen wurden in Kapitel 4.3 bereits näher beschrieben. Deshalb ist es von Interesse, ein neues Verfahrenskonzept auszuarbeiten, welches im Hinblick auf Katalysatorvergiftung und des einhergehenden Aktivitätsverlustes eine interessante Alternative darstellen soll. Infolgedessen wurde ein Konzept entworfen, welches in den folgenden Unterkapiteln näher beschrieben wird.

6.2.1 Aufbau

Wie in Abbildung 18 zu sehen wird anstelle einer monolithischen Bauweise ein, ein Flugstromreaktor verwendet, den der zu reinigende Abluftstrom und die eingebrachte Katalysatormasse durchströmen. Der Katalysator ist in diesem Fall nicht mehr monolithisch aufgebaut, sondern er besteht aus kleinen Katalysatorpartikeln, die den Reaktor mit dem Gasstrom durchqueren. Wie beim Wabenkatalysator, bestehen diese Partikel aus dem Trägermaterial und dem aktiven katalytischen Material. Im Anschluss wird der Filter erreicht. Dieser dient zur Abscheidung der Katalysatorpartikeln vom Gasstrom. Die Filtereinheit besteht aus einer gewissen Anzahl an Filterschläuchen, die nebeneinander angeordnet sind und quer vom Gasstrom durchströmt werden. So ist es einerseits möglich, dass die gereinigte Abluft die Filtereinheit partikelfrei

verlassen kann und andererseits, dass die gesamte Katalysatormasse in einem Behälter aufgefangen wird und anschließend für weitere Verfahrensschritte verwendet werden kann. Der große Vorteil gegenüber dem Wabenkatalysator ist hierbei die Möglichkeit der durchgehend kontinuierlichen Betriebsweise.

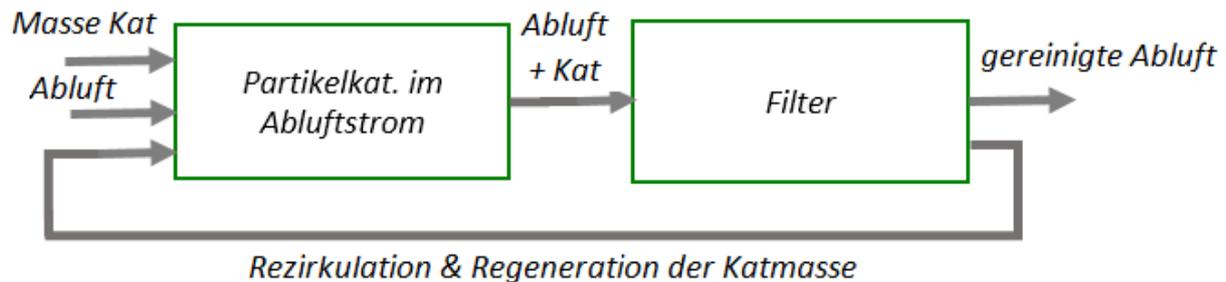


Abbildung 18: Flugstromreaktor & Filter

Zur besseren Übersicht, wird folglich das Konzept der katalytischen Reduktion mittels monolithischen Wabenkatalysator als Verfahren A und das neue Konzept mit Flugstromreaktor und Filter als Verfahren B bezeichnet.

6.2.2 Katalysatormaterialial

Wie in Abbildung 18 ebenso erkennbar ist, kann bei Verfahren B eine Regenerationsstufe integriert werden. Damit ist es möglich, kontinuierlich die Aktivität der Katalysatorpartikel aufrecht zu erhalten. Der Aufwand des Regenerationsschrittes hängt unter anderem von der Art der eintretenden Katalysatorvergiftung ab und ist nur dann sinnvoll, wenn eine reversible Deaktivierung vorherrscht. Prinzipiell sind dieselben Schritte zur Regenerierung denkbar, die auch beim monolithischen Wabenkörper zum Einsatz kommen. In Kapitel 4.3 sind die verschiedenen Vergiftungserscheinungen und Maßnahmen zur Regeneration diskutiert. Ein Vorteil gegenüber Verfahren A, ist jedoch die einfachere Zugänglichkeit zu den aktiven Stellen des Partikelkatalysators, wodurch eine einfachere und schnellere Regeneration möglich ist.

Es ist ebenso denkbar, keine Regenerationsstufe einzubauen und das entfernte Katalysatorgut vom Filter wieder in den Flugstromreaktor rückzuführen. Wie beim Wabenkatalysator wird die Aktivität zu einem bestimmten Zeitpunkt so gering sein, sodass eine Regeneration unerlässlich ist.

Anstatt die verwendeten Katalysatorpartikel wieder rückzuführen, ist es auch möglich, immer wieder neues Katalysatormaterial in den Reaktor zu geben. Dieses „One-Through“ Prinzip hängt jedoch stark vom verwendeten Katalysatormaterial und dessen Preis ab. Bei teuren Materialien ist diese Fahrweise aus wirtschaftlichen Gründen schlichtweg undenkbar. Bei Vorhandensein von sehr billigen Materialien wäre dies eine denkbare Option. Wobei hier nicht nur von katalytischen Materialien die Rede ist, sondern ebenso von nicht-katalytischen Feststoffen, wie in Kapitel 5 beschrieben.

6.2.3 Filterreinigung

Zur Entfernung der Partikel aus dem Gasstrom, kommen wie bereits erwähnt, sogenannte Filterschläuche zum Einsatz. Das Fasermaterial besteht heutzutage weitgehend aus synthetischen Fasern. Die Länge der Schläuche kann zwischen mehreren Metern variieren.

Die Abscheidung der Partikel erfolgt durch den Filterkuchen, der sich an der Oberfläche des Filtermediums bildet. Die heutzutage am häufigsten eingesetzte Methode zur Filterabreinigung findet mit Hilfe von intensiven Druckluftstößen statt. Die Abreinigung erfolgt nach dem Erreichen eines gewissen Druckverlustes im Filter. Der angelagerte Filterkuchen fällt folglich in einen Sammelbehälter. In Abbildung 19 ist eine Filtereinheit dargestellt. Das gereinigte Gas strömt aus den Schläuchen und weiters über den Reingaskanal aus der Filtereinheit aus. Bei Sektion 6 ist der Abreinigungsvorgang dargestellt. Nach der Abreinigung des Filterkuchens, ist vorerst am Filterschlauch keine Kuchenschicht aufgebaut. Der Filterkuchen baut sich erst allmählich wieder auf. Dies würde dazu führen, dass vorerst ungereinigte Abluft durch den Filter strömen kann, was wiederum dazu führt, dass sich der Umsatz verschlechtert. Dem Abreinigungsvorgang wird somit eine wichtige Rolle zugeschrieben.

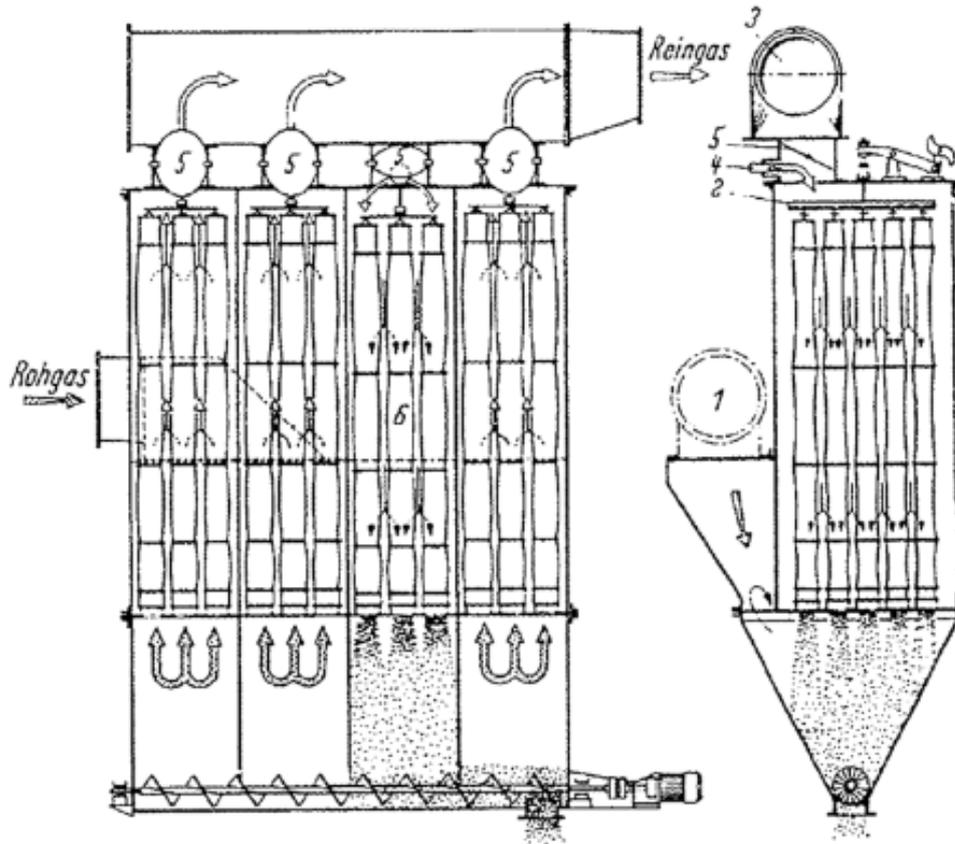


Abbildung 19: Schlauchfiltereinheit [55]

6.3 Patentrecherche

Im Zuge der Literaturrecherche wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Andritz AG eine Patentrecherche durchgeführt. Ziel war, einerseits einen Überblick über bereits bestehende ähnliche Verfahren zu bekommen und andererseits zu überprüfen, ob ein aktives Patent für solch eine Anlage besteht.

Für das geplante Konzept wurden keine laufenden Patente gefunden. Jedoch ergaben sich Treffer zu bereits abgelaufenen Patenten. Diese sind in Anhang beigefügt. Des Weiteren ist eine Liste mit den entsprechenden Codes laut der Internationalen Patent Klassifikation (IPC) beigelegt, nach der in der Patentrecherche gesucht wurde.

Um eine aussagekräftige Vergleichbarkeit zwischen den Verfahren A und B herstellzustellen, wurde im nächsten Schritt ein Berechnungsprogramm angelegt und beide Verfahren damit ausgelegt. Im folgenden Kapitel sind alle darin vorkommenden Gleichungen, sowie die durchgeführten Umformungen dargestellt. Im Anschluss an Kapitel 7 werden die Ergebnisse der Berechnungen vorgestellt und diskutiert.

7 Gleichungen zur Kinetik und Reaktorauslegung

Im folgenden Kapitel werden die notwendigen Gleichungen und Umformungen, die als Basis für das Berechnungsfile dienen, erläutert.

$$r_{NO} = -k * c_{NH_3}^m * c_{NO}^n \quad (5)$$

Der Term $k * c_{NH_3}^m$ aus Gleichung (5) kann zu einer neuen Geschwindigkeitskonstante k' mit der Einheit $\left[\frac{mol}{m^3s} * \left(\frac{m^3}{mol}\right)^n\right]$ zusammengefasst werden.

$$r_{NO} = -k' * c_{NO}^n \quad (6)$$

Mit $n = 1$ erhält man Gleichung (7), in der die Einheit von k' zu $\left[\frac{1}{s}\right]$ wird.

$$r_{NO} = -k' * c_{NO} \quad (7)$$

Betrachtet man nun die Konzentration eines Rohrreaktors über seine Länge, kann man folgende Gleichung ansetzen.

$$v * \frac{\partial c_{NO}}{\partial x} = -k' * c_{NO} \quad (8)$$

und in integrierter Form bei einer Länge L des Rohrreaktors wird Glg. (8) zu (9).

$$-\ln\left(\frac{c_{NO_aus}}{c_{NO_ein}}\right) = k' * \frac{L}{v} \quad (9)$$

In der Literatur können Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit anderen Einheiten angegeben sein. Diese müssen in die erforderliche Einheit von $\left[\frac{1}{s}\right]$ umgerechnet werden. Die Literatur [26], die für Berechnungen in dieser Arbeit herangezogen wurde, führt Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Einheit von $\left[\frac{cm^3}{g*s}\right]$ auf. Die Umrechnung in die Einheit von $\left[\frac{1}{s}\right]$ erfolgt folgendermaßen:

Durch Erweitern mit der Querschnittsfläche A_q wird aus Gleichung (9):

$$-\ln\left(\frac{c_{NO_aus}}{c_{NO_ein}}\right) = k' * \frac{L * A_q}{v * A_q} \quad (10)$$

$$-\ln\left(\frac{c_{NO_aus}}{c_{NO_ein}}\right) = -\ln(1 - X) \quad (11)$$

Durch Umformen und Einsetzen von Glg. (11) in (10) ($v * A_q = \dot{V}$), bekommt man folgenden Ausdruck für $k' \left[\frac{1}{s} \right]$:

$$-\frac{\dot{V}}{L * A_q} * \ln(1 - X) = k' \quad (12)$$

Im nächsten Schritt kann mit $L * A_q$ ($L * A_q = V_R$) und mit der Katalysatormasse W erweitert werden und man erhält:

$$-\frac{\dot{V} * L * A_q}{L * A_q * W} * \ln(1 - X_{NO}) = \frac{k' * L * A_q}{W} \quad (13)$$

Auf der linken Seite kürzt sich $L * A_q$ weg. Die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante lautet nun $\left[\frac{cm^3}{g * s} \right]$.

$$k'' = k' * \frac{L * A_q}{W} \quad (14)$$

$$k' = k'' * \frac{W}{L * A_q} \quad (15)$$

Setzt man nun Glg. (15) in Glg. (8) ein, erhält man die kinetische Hauptgleichung, wobei nun die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der Einheit $\left[\frac{cm^3}{g * s} \right]$ einzusetzen ist.

$$-\ln(1 - X_{NO}) = -k'' * \frac{W}{L * A_q} * \frac{A_q}{\dot{V}} * x \quad (16)$$

Diese Gleichung gilt als Grundlage für die kinetischen Berechnungen des Wabenkatalysators und des Flugstromreaktors mit Filter.

7.1 Wabenkatalysator

Der Aufbau eines Wabenkatalysators ist wie folgt:

Er besteht aus hintereinandergeschalteten Katalysator-Modulen. Jedes Modul besteht aus einer Anzahl an Elementen und jedes Element besteht letztendlich aus einer gewissen Anzahl an Waben.

$$p * q * u = y \quad (17)$$

In Abbildung 20 ist ein Wabenkatalysator-Modul gegeben. Dieses besteht aus 6 mal 6 Elementen, welche wiederum aus den einzelnen Waben bestehen.

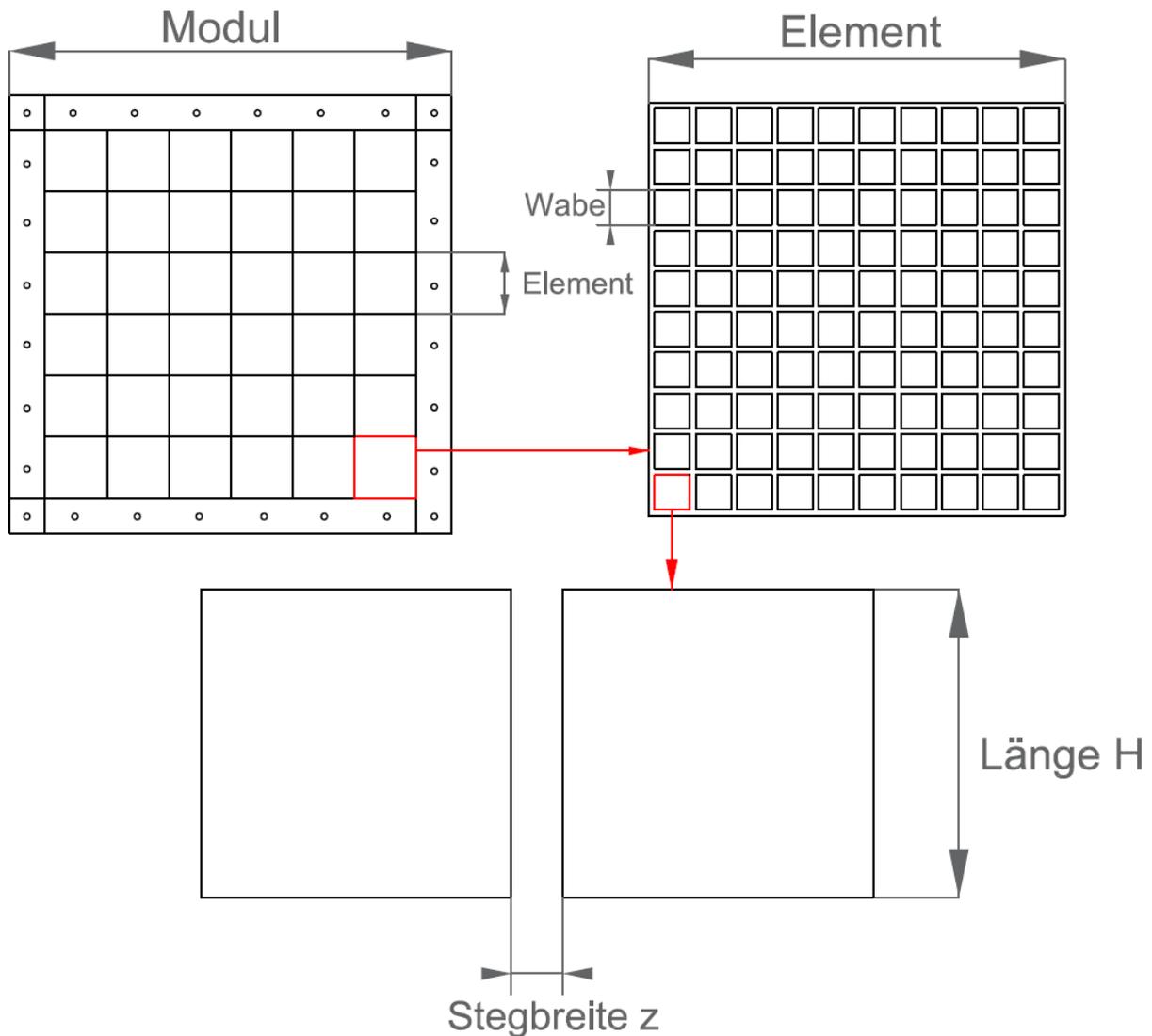


Abbildung 20: Wabenkatalysator Aufbau

Neben der Anzahl an Modulen, Elementen und Waben, sind ebenso die Abmessungen der einzelnen Wabe und die Stegbreite zwischen den Wabenöffnungen erforderlich. Diese werden laut Gleichung (18) für die Berechnung der Länge der Module verwendet.

$$L_{Modul_ges} = \frac{V_{cat}}{u \cdot 4 \cdot H \cdot \frac{z}{2}} \quad (18)$$

H ist hierbei die Seitenlänge einer quadratischen Wabe und der Parameter z ist die sogenannte Stegbreite. Dividiert man das Ergebnis durch die Anzahl der Module, erhält man die errechnete Länge eines Moduls.

Um in dieser Gleichung auf das nötige Katalysatorvolumen V_{cat} zu kommen, muss die Katalysatormasse W bekannt sein und diese durch die Katalysator-Dichte dividiert werden.

$$V_{cat} = \frac{W}{\rho} \quad (19)$$

Über die kinetische Hauptgleichung kann der Umsatz bzw. die erreichte Konzentration errechnet werden.

Setzt man in Glg. (16) für x die Länge L ein, kürzt sich $A_q * L$ weg und man erhält nach Umformung:

$$c_{NO_aus} = c_{NO_ein} * e^{\left(\frac{W * k''}{\dot{V}}\right)} \quad (20)$$

bzw. für den Umsatz:

$$X_{NO} = \frac{c_{NO_ein} - c_{NO_aus}}{c_{NO_ein}} \quad (21)$$

Wird Gleichung (20) nach W umgeformt, kann dadurch die benötigte Katalysatormasse berechnet werden.

$$W = -\ln\left(\frac{c_{NO_aus}}{c_{NO_ein}}\right) * \frac{\dot{V}}{k''} \quad (22)$$

7.2 Flugstromreaktor und Filter

Beim Flugstromreaktor und der darauffolgenden Filtereinheit werden dieselben kinetischen Gleichungen verwendet.

Bei der Betrachtung des Filters wurden weiters folgende Gleichungen bei der Berechnung verwendet:

$$A_F = \frac{\dot{V}}{v_F} \quad (23)$$

$$\dot{m}_{cat} = \frac{W_{FSR}}{t_{FSR}} \quad (24)$$

$$\dot{m}_{cat} = \frac{W_F}{t_{cat_F}} \quad (25)$$

$$V_{cat_F} = \dot{m}_{cat} * \frac{t_{cat_F}}{\rho_{cat}} \quad (26)$$

$$V_{cat_K} = \frac{V_{cat_F}}{1-\epsilon} \quad (27)$$

$$d_K = \frac{V_{cat_K}}{A_F} \quad (28)$$

$$v_K = \frac{v_F}{\epsilon} \quad (29)$$

$$t_{cat_K} = \frac{d_K}{v_K} \quad (30)$$

Die Katalysatormasse am Filter bzw. der Umsatz im Filter wird wieder durch Umformen von Gleichung (16) berechnet.

Katalysatormasse am Filter:

$$-\ln\left(\frac{c_{NO_aus_F}}{c_{NO_ein_F}}\right) * \frac{\dot{V}}{k''} = W_F \quad (31)$$

$$c_{NO_ein_F} = c_{NO_aus_FSR} \quad (32)$$

Die Austrittskonzentration bzw. Umsatz am Filter:

$$c_{NO_aus_F} = c_{NO_ein_F} * e^{\left(-\frac{W_F * k''}{\dot{V}}\right)} \quad (33)$$

$$X_{NO_F} = \frac{c_{NO_ein_F} - c_{NO_aus_F}}{c_{NO_ein_F}} \quad (34)$$

Der Gesamtumsatz der Anlage (Flugstromreaktor & Filter zusammen) lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$X_{NO} = \frac{c_{NO_ein_FSR} - c_{NO_aus_F}}{c_{NO_ein_FSR}} \quad (35)$$

7.2.1 Filterreinigung

Gleichungen (36) bis (40) beschreiben die Abreinigung der Katalysatormasse am Filter nach einer vorgegebenen Zeit. Wie in Kapitel 6.2.3 bereits beschrieben, kommt der Filterreinigung eine besondere Bedeutung hinzu. Im Berechnungsprogramm wurde deshalb von einer mittleren Konzentration ausgegangen, die den Filter verlässt. Darin enthalten ist sowohl der Anteil an gereinigtem Gas und der Anteil an ungereinigtem Gas, welches aufgrund des Reinigungsvorgangs des Filters durch den Filterschlauch strömt.

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}_{F_gereinigt} + \dot{V}_{F_ungereinigt} \quad (36)$$

$$c_{NO_F_gereinigt} = c_{NO_aus_F} \quad (37)$$

$$c_{NO_F_ungereinigt} = c_{NO_aus_FSR} \quad (38)$$

$$c_{NO_mittel_F} = \frac{c_{NO_F_gereinigt} \cdot \dot{V}_{F_gereinigt} + c_{NO_F_ungereinigt} \cdot \dot{V}_{F_ungereinigt}}{\dot{V}_{ges}} \quad (39)$$

$$X_{NO_mittel} = \frac{c_{NO_ein_FSR} - c_{NO_mittel_F}}{c_{NO_ein_FSR}} \quad (40)$$

8 Ergebnisse & Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Berechnung vorgestellt, miteinander verglichen und diskutiert.

Um einen Vergleich zwischen Flugstromreaktor und Wabenkatalysator herstellen zu können, wurden zur Berechnung jeweils dieselben Eingangsparameter verwendet. Dazu zählen Parameter wie Druck, Temperatur, Eingangskonzentration, Volumenstrom, Gasgeschwindigkeit und vor allem die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Diese wurde aus der Literaturstelle [26] bei gegebener Temperatur entnommen und für die Berechnung verwendet.

8.1 Temperaturabhängigkeit

Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, wird bei höher werdender Temperatur, weniger Katalysatormasse benötigt. Dies ist darauf zurückzuführen, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist und mit höher werdender Temperatur ebenfalls größer wird. Wie man in der Abbildung außerdem erkennen kann, sind verschiedene Datenpunkte ersichtlich, die bei zufällig ausgewählten Temperaturen berechnet wurden, um die Abhängigkeit der Temperatur gut darzustellen zu können.

Um einen Umsatz an Stickoxiden von 95% zu erreichen, wurde jeweils die erforderliche Masse an Katalysatormaterial für folgende drei Fälle betrachtet:

1. Verfahren A
2. Verfahren B bei 100% Katalysatormasse am Filter
3. Verfahren B bei 50% Katalysatormasse am Filter

Beim zweiten Fall wird davon ausgegangen, dass 100% der Katalysatormasse, die zum Filterschlauch gelangt, auch dort zum Haften kommt und einen Kuchen bildet. Dieser Fall beschreibt den Idealzustand. Beim dritten Fall gelangt 50% der Katalysatormasse nicht zum Filter, sondern wird unmittelbar beim Eintritt in den Filter abgeschieden und gelangt damit nicht an das Filtertuch. Diese 50% wurden im

Vorhinein ausgewählt, um durch einen Vergleich der Ergebnisse zu erkennen, ob die zu haften kommende Katalysatormasse am Filter einen Einfluss auf das Verfahren hat.

Die berechnete Katalysatormasse ergab sowohl für Verfahren A als auch für Verfahren B identische Werte. Selbst bei nur 50% Katalysatormasse am Filter wird im Endeffekt dieselbe Katalysatormasse im System benötigt. Um dazu eine Erklärung zu finden, muss man sich die Funktionsweise des Filters vorstellen. Eine Abreinigung des Filters findet erst beim Erreichen eines gewissen Druckverlustes statt. Dieser gedanklich erreichte Druckverlust wird in dem Berechnungsmodell nach einer vorgegebenen Zeit erreicht. Befindet sich nun nur die Hälfte der Katalysatormasse zu dieser Zeit am Filter, so muss folglich auch die Dauer bis zum Erreichen des nötigen Druckverlustes verdoppelt werden. Die Gesamtmasse im System ist deshalb immer wieder dieselbe, unabhängig von der zu haften kommenden Katalysatormasse am Filter.

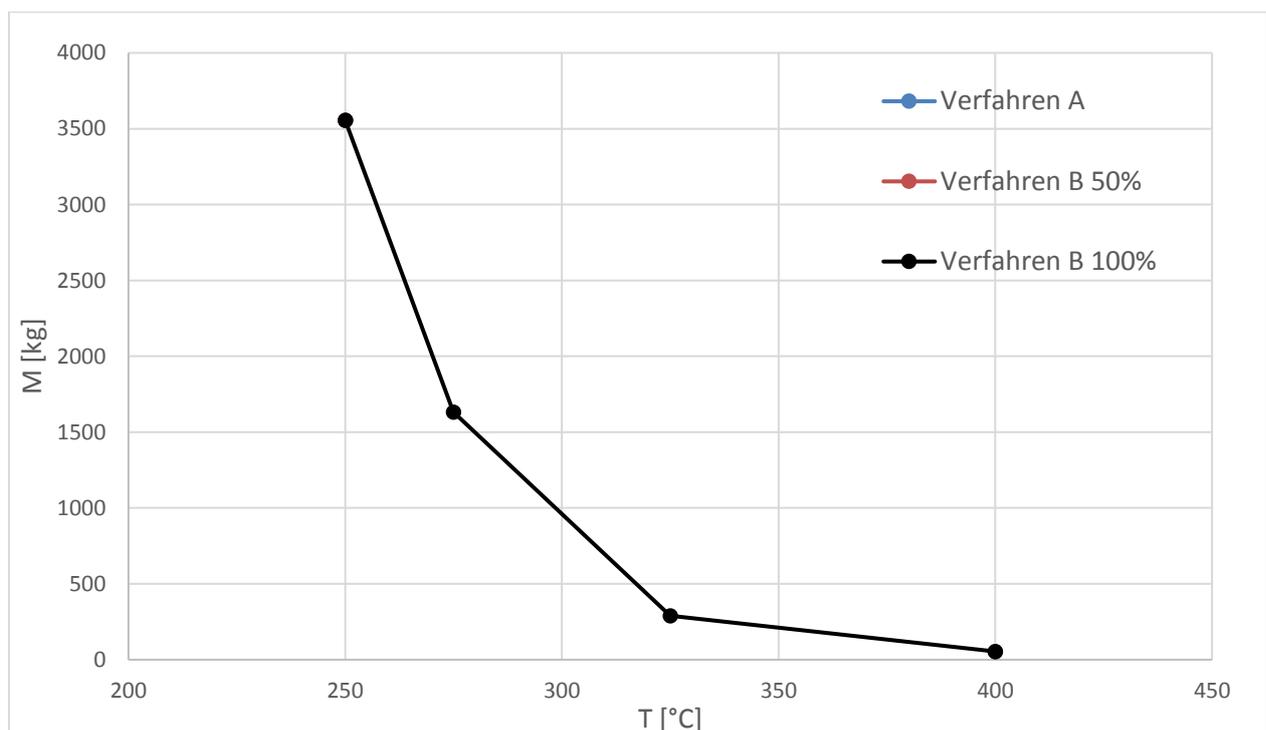


Abbildung 21: Temperaturabhängigkeit Katalysatormasse (k'' -Werte aus Literatur [26])

8.2 Katalysatormasse

Um eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante darzustellen, wurde das System mit vier verschiedenen Konstanten berechnet. Konstante 1 wurde aus einer Literaturstelle mit Berücksichtigung der gewünschten Temperatur entnommen. Die übrigen Konstanten sind angenommene Werte, um in Anlehnung an den Literaturwert aussagekräftige Ergebnisse erhalten zu können. So wurde mit Konstante 2 ein aktiverer Wert ausgesucht und mit den Konstanten 3 und 4 zwei weniger aktive Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gewählt.

1. $k'' = 0,0234$ (250°C) [26]
2. $k'' = 0,0293$ (250°C)
3. $k'' = 0,00293$ (250°C)
4. $k'' = 0,009$ (250°C)

In Abbildung 22 sind nun zwei betrachtete Fälle dargestellt. Die Verläufe der benötigten Katalysatormasse mit den verschiedenen aktiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind dargestellt. Zusätzlich wird nun der Flugstromreaktor mit der in Kapitel 6.2.3 und Kapitel 7.2.1 beschriebenen Filterreinigung, betrachtet.

Durch Abbildung 22 erkennt man den großen Unterschied an Katalysatormasse zwischen Verfahren B mit und ohne Filterreinigung. Um einen mittleren Umsatz von 95% zu erreichen, hat das Verfahren mit Filterreinigung einen viel größeren Katalysatormaterialbedarf. Besonders stark wirkt sich der Bedarf bei geringerer Aktivität aus, wie man bei Katalysator Nummer 3 und 4 erkennen kann.

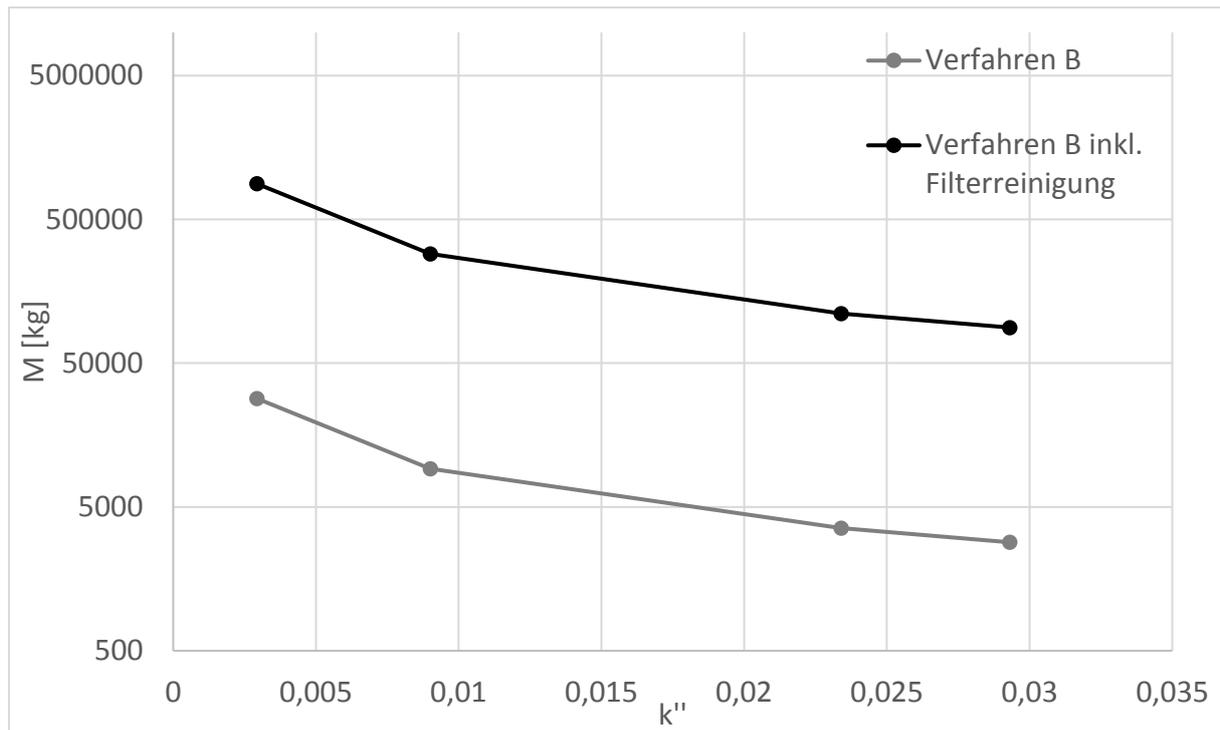


Abbildung 22: Vergleich Geschwindigkeitskonstanten und Katalysatormasse für einen Umsatz von 95% (250°C)

Wie schon in Kapitel 6.2.3 diskutiert, müssen die verwendeten Filterschläuche beim tatsächlichen Filterbetrieb nach einer gewissen Zeit gereinigt werden. Meistens ist das dann der Fall, wenn ein gewisser Druckverlust erreicht wird. Die Filterfläche ist deshalb nicht dauerhaft und flächendeckend mit der gleichen Kuchendicke beaufschlagt. Folglich gibt es Bereiche, die aufgrund des fehlenden Kuchens ungereinigte Abluft durchlassen. Dieser Anteil an gereinigter Filterfläche ist verantwortlich für die erhebliche Menge an Katalysator. Es wird von einer segmentweisen Abreinigung des Filters ausgegangen, wobei der Anteil der abgereinigten Fläche mit 5% angenommen wurde. Durch die Variation des Anteils der abgereinigten Fläche, ergeben sich starke Unterschiede in Bezug auf den Katalysatormaterialbedarf, wie später gezeigt wird.

Tabelle 7 zeigt einen Vergleich von Katalysatormaterial und den Teil-Umsätzen für drei verschiedene Fälle. Die Katalysatormasse wurde für einen Umsatz von 95% mit und ohne Filterreinigung des Verfahrens B berechnet. Zusätzlich wurde die nötige Katalysatormenge bei einem Umsatz von 86% berechnet um zu sehen, wie sich die Reduktion des Umsatzes auf die Katalysatormenge auswirkt. Die Angabe der Katalysatormasse bzw. des Umsatzes in der Tabelle erfolgt aufgeteilt in Rohrreaktor und Filter.

Wie man erkennen kann, erfordert die Filterreinigung einen enormen Materialbedarf. Dies war bereits in Abbildung 22 zu erkennen und wurde bereits diskutiert. Bei Reduktion des Umsatzes auf 86% verringert sich die Katalysatormasse jedoch enorm. Dies ist wiederum auf den Betrieb des Filters zurückzuführen. Will man einen hohen Umsatz wie 95% erzielen, so muss eine enorme Menge an Katalysatormaterial verwendet werden. Wie in der Tabelle angegeben, würde bei einer Menge von 109.548 kg im Filter, bereits eine Reduktion von 100 % erreicht werden. Die Abluft, kommend vom Rohrreaktor, welche in diesem Fall zu 67% reduziert ist, strömt beim Abreinigungsvorgang des Filters durch den Anteil der gereinigten Filterfläche und verschlechtert somit den Gesamtumsatz.

Tabelle 7: Vergleich Katalysatormasse und Umsatz Verfahren B mit $k = 0,0234$ (250°C)

System	Kat im RR [kg]	Umsatz im RR [%]	Kat Filter [kg]	Umsatz Filter [%]
95% Umsatz mit Filterreinigung	1304	67	109.548	100
86% Umsatz mit Filterreinigung	92	7,5	7.722	99,85
95 % Umsatz ohne Filterreinigung	21	1,8	3.535	94,91

In Tabelle 8 sind die Mengen der verschiedenen Systeme aufgelistet. Wie man sehen kann, reduziert sich die erforderliche Menge im Verfahren B jedoch deutlich, sofern der Anteil der zu reinigenden Fläche an den Filterschläuchen reduziert wird. Dies liegt daran, da an der abgereinigten Fläche noch kein Kuchen aufgebaut ist und so das Gas ungereinigt durch den Filter strömt. Je größer diese Fläche ist, desto höher ist die mittlere Endkonzentration an Stickoxiden und umso mehr Katalysatormaterial wäre notwendig, um den gleichen Umsatz zu erzielen. Die offene Fläche wirkt sich folglich massiv aus.

Tabelle 8: Katalysatormasse in Abhängigkeit der gereinigten Filterfläche

System bei 95% Umsatz	k [cm³/g*s]	Filterreinigung [%]	M [kg]
Verfahren B o. Filterreinigung	0,0293	n.v.	2.840
Verfahren A	0,0293	n.v.	2.840
Verfahren B m. Filterreinigung	0,0293	5	88.530
Verfahren B m. Filterreinigung	0,0293	2	14.693

In Abbildungen 23 kann man die Konzentrationsverläufe des Abreinigungsverganges am Filter mit 5% abgereinigter Filterfläche erkennen. Ein typische Zick-Zack Muster ist erkennbar. Die Abreinigungszeit beträgt jeweils 5 Minuten und der Umsatz ist jeweils auf 95% festgelegt. Die tatsächliche Zeit zur Abreinigung der Filterschläuche müsste in Versuchen getestet werden. Diese 5 Minuten sind lediglich eine erste Annäherung. Bevor die Abreinigung stattfindet, ist die volle Kuchendicke aufgebaut. Abhängig von der Katalysatormasse findet hier die Reduktion der Stickoxide statt, wodurch sich nur mehr eine sehr geringe (in diesem Fall 100% Umsatz, also keine Konzentration an NO_x im Abgas) Konzentration an NO_x im Abgas ergibt. Findet nun die Abreinigung statt, strömt das Gas, kommend vom Rohrreaktor, durch die gereinigte Filterfläche. Die Konzentration steigt folglich sprunghaft an. In weiterer Folge bildet sich wieder die Kuchenschicht am Filterschlauch und die Konzentration des NO_x im Abgas beginnt wieder zu sinken, bis der Reinigungsvorgang neu startet.

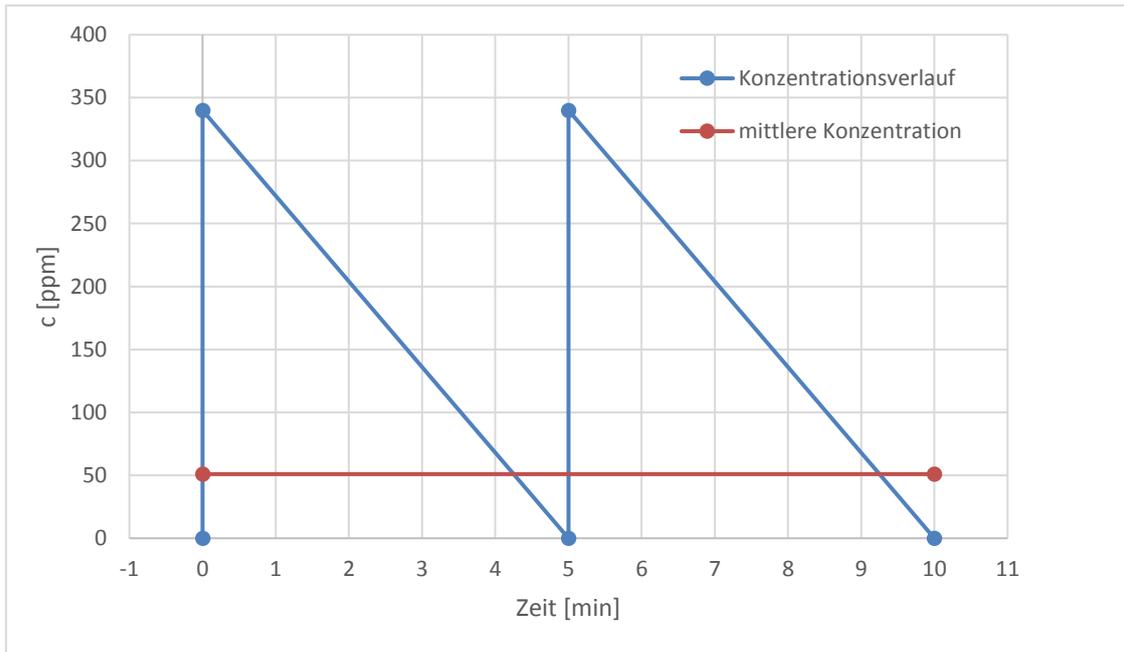


Abbildung 23: Filterreinigung 5% mit den getroffenen Annahmen

Wie man an den Ergebnissen bis jetzt gesehen hat, kommt dem Filterbetrieb eine besondere Bedeutung hinzu. Somit stellt sich die Frage, wie wichtig tatsächlich die Höhe der Reaktionskonstante ist, da die Gesamtabseidung primär über den Schlupf, also über die Menge der ungereinigten Abluft durch den Filter, bestimmt wird. Deshalb werden in Tabelle 9 die nötigen Katalysatormassen von drei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der zu reinigenden Filterfläche gegenübergestellt. Neben der Konstante aus der Literatur wurde eine aktivere und eine nicht so aktive Konstante für den Vergleich angenommen.

Je aktiver der Katalysator, umso kleiner wird die nötige Katalysatormasse. Das ist nichts Neues und ist bereits aus der Diskussion der Ergebnisse bekannt. Vergleicht man jedoch die Ergebnisse, kann man daraus ableiten, dass die Filterreinigung den viel größeren Einfluss auf den tatsächlichen Materialgebrauch hat und die Katalysatoraktivität nur eher eine Nebenrolle einnimmt.

Tabelle 9: Katalysatormasse in Abhängigkeit von der Filterreinigung

Anteil der gereinigten Filterfläche [%]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [cm³/g*s]	Katalysatormasse [kg]
5	0,0293	87.489
5	0,0234	109.548
5	0,01465	174.977
2	0,0293	14.520
2	0,0234	18.181
2	0,01465	29.036

8.3 Katalysatorregeneration

Ein weiterer wichtiger Punkt im Vergleich beider Systeme ist die zeitliche Abnahme der katalytischen Aktivität.

Aufgrund der kontinuierlichen Arbeitsweise ist beim Flugstromreaktor eine Regenerationsstufe einbaubar. Diese sollte eine beinahe vollständige Herstellung der verlorenen katalytischen Aktivität ermöglichen. Anwendungsmöglichkeiten zur Regeneration wurden in Kapitel 4.3 bereits näher beschrieben. Während die kontinuierliche Regeneration der Katalysatormasse einen erheblichen Vorteil bei Verfahren B darstellt, sieht das bei Verfahren A jedoch anders aus. Es gibt keine Möglichkeit der kontinuierlichen Wiederherstellung der verlorenen Aktivität. Der Betrieb muss gestoppt werden, der monolithische Katalysator ausgebaut und im Anschluss gereinigt oder ausgetauscht werden. Neben dem entstehenden Mehraufwand ist also auch eine Stillstandzeit einzurechnen, bis der Wabenkatalysator wieder eine ausreichend große Aktivität aufweist. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass es sowohl beim Wabenkatalysator (Verfahren A) als auch bei den Partikelkatalysatoren im Flugstromreaktor (Verfahren B) zu keiner irreversiblen Desaktivierung kommen darf. In diesem Fall bringt auch der Reinigungsschritt nicht

mehr die gewünschte Aktivierung und der Einsatz von neuem Katalysatormaterial bzw. eines neuen Wabenkatalysators ist nötig.

In Tabelle 10 sieht man die nötige Katalysatormasse für das jeweilige SCR-System mit gegebener Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Während im Flugstromreaktor die Aktivität durch den Regenerationsschritt wieder herbeigeführt werden kann, verliert der Wabenkatalysator mit der Zeit an katalytischer Aktivität. Nach einer vorgegebenen Zeit soll der Katalysator nun die Hälfte seiner Aktivität verlieren. Auf Verfahren B nimmt dies keinen Einfluss, betrachtet man aber Verfahren A, so sinkt der Umsatz von 95 auf 78 %, sobald nur mehr die Hälfte der Aktivität vorhanden ist. Dieser Aktivitätsverlust tritt nicht plötzlich ein, sondern erfolgt allmählich und ist zeitlich bedingt.

Muss man als Anlagenlieferant auch bei einem zeitlichen Aktivitätsverlust einen gewissen Mindestumsatz garantieren, so muss sich dies in der verbauten Katalysatormasse widerspiegeln. Nimmt man das dargestellte Beispiel aus Tabelle 10 her und betrachtet einen Zeitpunkt X bei dem nur mehr die halbe Aktivität vorhanden ist, so muss die doppelte Katalysatormasse verbaut werden, um den vorgegebenen Umsatz von 95% auch zu diesem Zeitpunkt zu garantieren. Im Vergleich zu Verfahren B, ist auch bei Aktivitätsverlust von Verfahren A deutlich weniger Katalysatormaterial notwendig.

Tabelle 10: Zusammenhang Aktivität, Katalysatormasse & Umsatz

System	k [cm³/g*s]	M [kg]	Ziel-Umsatz [%]
Verfahren B	0,0293	88.590	95
Verfahren A (volle Aktivität)	0,0293	2.840	95
Verfahren A (50% Aktivitätsverlust)	0,01465	2.840	78
Verfahren A (50% Aktivitätsverlust)	0,01465	5.680	95

9 Schlussfolgerung & Ausblick

Für die Untersuchungen der prozesstechnischen Möglichkeiten zur NO_x-Abscheidung von Rauchgasen aus Recovery Boiler können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Diese Arbeit beinhaltet eine Literaturrecherche zu den Themen Stickoxide, Recovery Boiler, Verfahren zur NO_x-Reduktion, Katalysatoren und zu nicht-katalytischen Materialien. So fanden sich unterschiedlichste Verfahren, die zur Stickoxid-Entfernung eingesetzt werden. Bis auf das SCR-Verfahren, sind die meisten jedoch kaum geeignet, da sie für ein anderes – nicht aus Recovery Boiler - Abgas geeignet sind, manche noch weitgehend unerforscht sind, oder schlichtweg der Temperaturbereich nicht passt.
2. Es fanden sich sehr viele Studien zu unterschiedlichsten Katalysatormaterialien. Dazu zählen herkömmliche, aber auch neu untersuchte Materialien, die für die katalytische Abscheidung in Zukunft eine Rolle spielen könnten. Manganoxid (MnO_x) auf einem Titandioxid-Siliziumdioxid (TiO₂-SiO₂) Träger könnte speziell für die katalytische Niedertemperatur-Reinigung ein geeignetes Material darstellen. Entsprechende Versuche sind für die weiterführende Entwicklung unerlässlich. Es wurden nur wenig Studien über die Thematik der Langzeit-Stabilität des Katalysatormaterials gefunden. In diesem Bereich werden in der Zukunft ebenso weitere Forschung nötig sein.
3. Durch mechanische, thermische oder chemische Deaktivierung kann es zur Verringerung der Katalysatoraktivität kommen. Die schwerwiegendsten Folgen bei konventionellen Katalysatoren sind eine unvollständige Entstickung ($X < 50\%$), die Ausbildung von Metallsulfaten, welche die Poren verstopfen, sowie die Bildung von adsorbierten Säuren, welche das Equipment ebenfalls verstopfen und korrodieren lassen. Der Einfluss der Gasfeuchte wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Da die Feuchte den Umsatz ebenso mindert, gilt es, die Vergiftung durch H₂O genauer zu untersuchen. So ist beispielsweise eine nachträgliche Hydrophobierung des Materials möglich, um einer Vergiftung entgegenzuwirken.

4. Um genauere Aussagen für den Einsatz von nicht-katalytischen Materialien treffen zu können, bedarf es weiterer Forschungen und Versuche. Man findet kaum Literatur zu Reaktionen mit Stickoxiden, die bei DeNO_x Prozessen eine Anwendung finden könnten. Stoffe wie Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid stellen jedoch interessante Optionen für den Einsatz dar. Aufgrund der fehlenden Studien über diese Thematik, ist der Einsatz nicht-katalytischer Materialien kritisch zu beurteilen.
5. Das neue Konzept „Flugstromreaktor mit Filter“ stellt eine vielversprechende Alternative zu dem bestehenden SCR-Wabenkatalysator System dar. Durch die kontinuierliche Regeneration der Katalysatormasse kann im Vergleich zum Wabenkatalysator der Ausbau des Blocks zur Wiederherstellung der Aktivität vermieden werden. In Versuchen muss schlussendlich geklärt werden, wie viel der anfänglichen Aktivität auch nach längerem Betrieb tatsächlich erhalten werden kann. Zudem ist auch zu klären, wie hoch der Schlupf des Materials ist, was wiederum stark von der mechanischen Stabilität des Verbundmaterials – Katalysator und Trägermaterial – abhängt. Generell ist der Reinigungsschritt genauer zu untersuchen, bei dem es nicht nur um die Regeneration des Katalysators geht, sondern auch um die Trennung des Katalysators von Nicht-Katalysatorpartikeln die im Filter abgeschieden und potentiell rezykliert werden.
6. Die Resultate der Berechnung zeigen, dass der Flugstromreaktor bei der Umsetzung der Stickoxide eher eine untergeordnete Rolle spielt. Die Hauptaufgabe wird dem Filtersystem zugeschrieben. Folglich ist es denkbar, den Flugstromreaktor klein zu halten oder eventuell komplett wegzulassen.
7. Der Abreinigungsschritt an den Filterschläuchen ist verantwortlich für die enormen Massen, die laut der Berechnung benötigt werden. Dies gilt es, in Versuchen gekoppelt mit theoretischen Modellen und Simulationen zu überprüfen und gegebenenfalls zu optimieren, um hier einen möglichst geringen Durchlass an ungereinigter Abluft zu erhalten und so die Katalysatormasse möglichst gering zu halten. Ein ungehindertes, d.h. ungereinigtes Durchströmen von Abgas bei der Filterreinigung kann vermieden werden, indem bei der Kuchenfiltration darauf geachtet wird, dass eine Restkuchenschicht zurückbleibt oder kurz nach einer erfolgten Filterreinigung ein Stoß an

Katalysatormaterial zugegeben wird, um den anfänglichen Kuchenaufbau zu beschleunigen bzw. die Abreinigungswirkung im Flugstrombereich kurzfristig anzuheben.

8. Durch die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sind Betriebstemperaturen im Bereich von 350 bis 400°C günstiger, da dies eine deutliche Reduktion des Katalysatormaterialbedarfs bedeutet. Abgase aus Recovery Boiler liegen jedoch eher im Niedertemperaturbereich von 200 bis 250°C. Infolgedessen sind für die Zukunft Katalysatoren wünschenswert, die auch bei der Niedertemperatur-Reinigung einen guten Umsatz erzielen (evt. MnO_x - TiO_2 - SiO_2).
9. Da der Betrieb des Filters hauptverantwortlich ist für die nötige Menge an Katalysatormaterial und somit für die Gesamtabseidung des Verfahrens, spielt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei dem Konzept Flugstrom & Filter eine eher untergeordnete Rolle. So ist es beispielsweise denkbar, weniger aktive, jedoch billigere Katalysatormaterialien zu verwenden.
10. Ein weiterer Punkt, der in Versuchen geklärt werden muss, ist die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren des Katalysatormaterials. Das neue Konzept (Flugstromreaktor+Filter) deutet auf eine einfachere Zugänglichkeit zu den kleinen Katalysatorpartikeln hin. Bei dem Verfahren mit Wabenkatalysator ist hingegen eine deutlich dickere Stegbreite zwischen den Waben vorhanden. Außerdem wird die Wabe im Vergleich zu den Partikeln nicht von allen Seiten umströmt. Aufgrund der geringen Verweilzeit können somit die Stickoxide nicht zur Gänze zu den aktiven Stellen des Materials diffundieren. Bei dem Verfahren mit Wabenkatalysator sind daher möglicherweise geringere Umsätze zu erwarten, als ursprünglich berechnet.
11. Der Einsatz des neuen Konzepts als „One-Through“ Prinzip ist mit katalytischem Material theoretisch denkbar, jedoch in der Praxis aufgrund des enorm hohen Materialbedarfs wahrscheinlich wirtschaftlich nicht sinnvoll. Der Einsatz dieses Prinzips mit nicht-katalytischem Materialen würde sich hingegen anbieten. Die Regenerierung des Einsatzmaterials ist hier schwieriger

durchzuführen, da die Ausgangsmaterialien mit den Stickoxiden zu neuen Endprodukten reagieren.

12. Seitens der Andritz AG erfolgte zusätzlich eine Patentrecherche. Als Ergebnis wurden keine laufenden Patente gefunden, die dem neuen Konzept ähnlich sind. Zur Zeit ist dennoch ein weiteres Projekt bekannt, das sich mit demselben Verfahren beschäftigt (siehe Projekt „Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur katalytischen Niedertemperatur-Entfernung von Stickoxiden aus industriellen Abgasen“ IUTA Institut für Energie und Umwelttechnik [16]).

Symbolverzeichnis

Hauptsymbole

A	Fläche	m^2
c	Konzentration	$\frac{mol}{m^3}$
d	Dicke	m
e	Anzahl AlO_2 -Tetraeder	-
f	Anzahl SiO_2 -Tetraeder	-
g	Anzahl Wassermoleküle	-
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\frac{mol}{m^3 s} * \left(\frac{m^3}{mol}\right)^{n+m}$
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\frac{mol}{m^3 s} * \left(\frac{m^3}{mol}\right)^n$ bzw. $\frac{1}{s}$
k''	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\frac{cm^3}{g*s}$
K	Kation	-
L	Länge	m
M	Metalloxid / Metallhydroxid	-
\dot{m}	Massenstrom	$\frac{kg}{s}$
n	Wertigkeit des Kations	-
p	Katalysatormodul	-
q	Katalysatorelement	-
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{mol}{m^3*s}$
t	Verweilzeit Flugstromreaktor	s
u	Katalysatorwabe	-
T	Temperatur	$^{\circ}C$

\dot{V}	Betriebsvolumenstrom	$\frac{m^3}{s}$
V	Volumen	m^3
v	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
W	Katalysatormasse	kg
X	Umsatz	%
x	undefinierte Länge	m
Y	Alkalimetall	-
y	Gesamtanzahl Waben	-
z	Stegbreite einer Wabe	mm

() mathematische Gleichungen

{ } chemische Gleichungen

[] Literaturstellen

Griechische Symbole

ϵ Porosität -

ρ Dichte $\frac{kg}{m^3}$

Indizes

aus Austritt

cat Katalysator

ein Eintritt

F	Filter
FSR	Flugstromreaktor
g	gaseous (gasförmig)
ges	gesamt
K	Kuchen
l	liquid (flüssig)
mittel	gemittelter Wert
Modul	Katalysatormodul
m	Exponent
n	Exponent
NO	Stickoxid
q	Querschnittsfläche
s	solid (fest)

Abkürzungen

BS	Betriebssauerstoffgehalt
DeNO _x	Stickoxid-Abscheidung
FSR	Flugstromreaktor
Glg.	Gleichung
Kat	Katalysator
LM	Lösungsmittel
MS	Messsauerstoffgehalt

n.v.	nicht vorhanden
RecBo	Recovery Boiler
RR	Rohrreaktor
SCR	selektive katalytische Reduktion
SNCR	selektive nicht-katalytische Reduktion

Literaturverzeichnis

- [1] Spangl, W., Nagl, C.: *Jahresbericht der Luftgütemessungen in Österreich 2016*. 2. korrigierte Auflage, Umweltbundesamt Wien/Österreich, 2017, <http://www.umweltbundesamt.at/> : Link vom 23.02.2018
- [2] Spangl, W.: *Luftgütemessungen und meteorologische Messungen. Jahresbericht Hintergrundmessnetz Umweltbundesamt 2017*. Umweltbundesamt Wien/Österreich, 2018, <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0643.pdf> : Link vom 16.10.2018
- [3] Lecomte, T., Neuwahl, F., Canova, M. et al.: *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for large Combustion Plants*. Joint Research Centre (JRC) Science for Policy Report, Sevilla, Spain, 2017
- [4] Radojevic M.: *Reduction of nitrogen oxides in flue gases*. Environmental Pollution 102, S1 (1998) 685-689
- [5] Siebenhofer M.: *Luftreinhaltung und Abluftreinigung*. 9. revidierte Auflage, Skriptum zur Vorlesung, Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik. Technische Universität Graz, Österreich, 2016
- [6] Manickam V., Muralikrishna I.: *Environmental Management*. Kap.14 S. 337-397, Elsevier, Indien, 2017
- [7] Carangal Aimee B.: *The Release of NO During Black Liquor Pyrolysis*. Masterarbeit, Oregon State University, Oregon, USA, 1994
- [8] Price C.: *NO_x from lightning*. J. of geophysical research, Vol 102, NO. D5, (1997) 5929-5941
- [9] Tran, H., Vakkilainen, E.: *The Kraft Chemical Recovery Process*, Paper, 2015
<https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf> : Link vom 12.05.2018
- [10] Vakkilainen, E.: *Steam Generation from Biomass*. Kap. 11, S.237-259, Elsevier, Lappeenranta, Finland, 2017
- [11] Forssen, M., Hupa, M., Kilpinen, P.: *NO_x reduction in black liquor combustion*. Department of Chemical Engineering, Abo Akademi University, Turku, Finland
<http://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/5-1a.pdf> : Link vom 13.02.2018
- [12] Blasiak W., Tao L., Vaclavinek J., Lidegran P.: *Modelling of Kraft Recovery Boilers*. Energy Conversion and management, Vol.38, No. 10-13, (1997) 995-1005
- [13] Nichols K.M., Thompson, L.M., Empie, H.J.: *A review of NO_x Formation Mechanisms in Recovery Furnaces*. Institute of Paper Science and Technology, IPST Technical Paper Series Nr.403, Atlanta, USA (1991)

- [14] Vakkilainen, E.: *Kraft recovery boilers-High dry solids firing*. Online-Dokument, Helsinki, Finnland, 2006
https://www.researchgate.net/profile/Esa_Vakkilainen/publication/279871546_Kraft_recovery_boilers_-_Principles_and_practice/links/561a6dba08ae6d1730898b68/Kraft-recovery-boilers-Principles-and-practice.pdf :
Link vom 20.02.2018
- [15] Vainio E.: *Fate of Fuel-Bound Nitrogen and Sulfur in Biomass-Fired Industrial Boilers*. Dissertation, Abo Akademi, Abo, Finnland, 2009
- [16] Bittig, M., Suprn, W.:Projekt: *Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur katalytischen Niedertemperatur-Entfernung von NO_x aus industriellen Abgasen*. Projektberichte, Institut für Energie- und Umwelttechnik Duisburg (IUTA), Institut für Technische Chemie Universität Leipzig, Deutschland, 2017
http://www.veu.de/index.php?article_id=28&clang=0&show=detail&id=540&search=18515 : Link vom 13.06.2018
- [17] Krammer G., Kavouras, A.: *Jet pulsed filters as chemical gas/solid reactors – Experiment and model prediction*. Chemical Engineering and Processing 44 (2005) 1277-1284
- [18] Bach, S., Brandenstein, J., Brüggendick, H.: *VGB- Standard, Bauart, Betrieb und Wartung von Rauchgasentstickungsanlagen (DeNO_x)*. Erste Ausgabe, VGB-Standard-S-014-2011-DE, VGB PowerTech, Essen, Deutschland, 2011
- [19] Bernd v.d. Heide: *Das SNCR-Verfahren – Verfahrenstechnische Grundlagen*. Online-Dokument, Mehldau & Steinfath Umwelttechnik GmbH, Essen, Deutschland
<https://www.ms-umwelt.de/>
<https://www.ms-umwelt.de/wp-content/uploads/downloads/denox/Das-SNCR-Verfahren-Verfahrenstechnische-Grundlagen.pdf> : Link vom 12.03.2018
- [20] Factsheet VCÖ: *Belastung durch Stickoxide ist in Österreich zu hoch*. Online-Dokument VCÖ, Wien, 2014
<https://www.vcoe.at/files/vcoe/uploads/News/VCOe-Factsheets/2014-01%20Stickoxide/VCOe-Factsheet%20Stickoxidbelastung.pdf> : Link vom 23.02.2018
- [21] Reynolds T., Reynolds, P., Pachaly, R.: *Ein Vergleich der Möglichkeiten von SCR und SNCR*. Online-Dokument, (2011) S.667-680
http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2011_eaa/2011_EaA_667_680_Reynolds.pdf:Link vom 12.03.2018
- [22] Cheng X., Xiaotao T. Bi.: *A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies*, Particuology 16 (2014) 1-18

- [23] Praveena V., Leenus Jesu Martin M.: *A review on various after treatment techniques to reduce NO_x emissions in a CI engine*. Journal of the Energy Institute, (2017) 1-17
- [24] Beckmann, M.: *Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen*. Online-Dokument, Technische Universität Dresden, Umweltbundesamt, Dresden, Deutschland, 2011
<http://www.uba.de/uba-info-medien/4196.html> : Link vom 14.05.2018
- [25] Mittelbach, A.: *Vorrichtung und Verfahren zur elektrochemischen NO_x-Entstickung*. Patent: DE 100 35 188 A1, Anmeldejahr: 2000
- [26] Koebel, M., Elsener, M.: *Selective catalytic reduction of NO over commercial DeNO_x-catalysts*. Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 4, (1998) 657-669
- [27] Schwidder, M.: *Beiträge zur Identifizierung der aktiven Zentren in Fe/ZSM-5_DeNO_x-Katalysatoren*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2004
- [28] Ellmers I.: *Selektive katalytische Reduktion von NO_x durch NH₃ an Fe-Zeolithen*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2014
- [29] Nitschke, F.: *Vorrichtung zur NO_x-Entfernung aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren*. Patent: DE 196 51 492 A1, Anmeldejahr: 1996
- [30] Dong, G., Ho, W., Zhang, L.: *Photocatalytic NO removal on BiOI surface*. Applied Catalysis B: Environmental 168-169 (2015) 490-496
- [31] Nava Nunez, M. Y., Martinez-de la Cruz, A.: *Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA*. Materials Science in Semiconductor Processing 81 (2018) 94-101
- [32] Lux, S., Siebenhofer, M., Painer, D.: *Reaktionstechnik I*. Skriptum zur Vorlesung, Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz, Version 2015
- [33] *Katalytische Oxidation in der Gasphase*. Online-Dokument, 1. Auflage, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1996
https://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16780/katalytische_oxidation.pdf?command=downloadContent&filename=katalytische_oxidation.pdf : Link vom 02.05.2018

[34] Schüttenhelm, W.: *Stand der Technik und Entwicklungspotential von Katalysatoren für SCR-Verfahren bei Abfallverbrennungsanlagen*. Online-Dokument, S. 659 - 671

http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2012_eaa/2012_EaA_659_671_Schuettenhelm.pdf : Link vom 13.03.2018

[35] Ceram: *List of Toxic Agents for CERAM Honeycomb Catalysts*. 2014

<http://www.ceram-ibiden.com/> : Link vom 12.07.2018

[36] Due-Hansen, J.: *Alkali Resistant Denox Catalyst*. Master Thesis, Technical University of Denmark, 2006

[37] Klimczak, M.: *Entwicklung und Anwendung einer Technologie zur Untersuchung der chemischen Desaktivierung von SCR-Katalysatoren durch anorganische Gifte*. Dissertation, Darmstadt, 2010

[38] Walz, C.: *NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO₂ Anteils*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2000

[39] Scharr, D.: *Zeolithhaltige Katalysatoren für die Nachbehandlung von sauerstoffreichem Abgas aus Verbrennungsmotoren*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2007

[40] Balle, P.: *Selektive katalysierte Reduktion von NO_x mittels NH₃ an Fe-modifizierten BEA-Zeolithen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2011

[41] Kustov, A.L., Kustova, M.Yu., Fehrmann, R. et al.: *Vanadia on sulphated-ZrO₂, a promising catalyst for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases*. Appl. Catal. B, vol. 58, (2005) pp. 97– 104

[42] Bartholomew, C.: *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General 212, (2001) 17-60

[43] Forzatti, P., Lietti, L.: *Catalyst deactivation*. Catalysis Today 52 (1999) 165-181

[44] Bassuhysen, R., Schäfer, F.: *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. 8. Auflage, Kapitel 21, S.950, Springer Verlag, Wiesbaden, Deutschland, 2017

[45] KATEC Katalysatoren GmbH: *Technische Information - Deaktivierung von KATEC-Ganzmetall-Katalysatoren*. Online-Dokument, Nr.6

http://www.katec-catalysts.com/download_upload/247466698kap_6 : Link vom 02.05.2018

[46] Jensen-Holm, H., Thogerson, J.R., Lindenhoff, P.: *Impact of biomass co-combustion on SCR DeNO_x operation*. Haldor Topsoe, Presented at Power-Gen Europe, Germany, (2009) S. 1-29

-
- [47] Lietti, L.: *Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ de-NO_x catalysts by transient methods*. Applied Catalysis B: Environmental 10 (1996) 281-297
- [48] Yang, R., Pinnavaia, T.J., Zhang, W.: *Fe Exchanged Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 Molecular Sieves for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃*. Journal of Catalysis 172 (1997) 488-493
- [49] Karakas, G., Sevinc, A.: *Catalytic oxidation of nitrogen containing compounds for nitrogen determination*. Catalysis Today, 2018 Article in Press
- [50] Gao, F., Tang, X., Yi, H.: *A review on Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃ over Mn-Based Catalysts at Low Temperatures*. Catalysts, Vol.7 Issue 7 (2017) 199
- [51] Gimzewski, E. Hawkins, S.: *Reactions of metal oxides with NO₂ + O₂*. Thermochemica Acta 99, (1986) S. 379-382
- [52] Schultes, M.: *Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich*. S.122-123, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [53] Nachbaur, E.: *Zur Reaktion von metallischem Natrium mit Stickoxid - Gas*. Monatsheft für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften Vol. 93 Issue 1 (1961) 129-134
- [54] Laue, W., Thiemann, M., Scheibler, E., et al.: *Nitrates and Nitrites*. (2000) in: *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Wiley Verlag, Weinheim, Deutschland, 2012
- [55] Radl S.: *Particle Technology I & II. Vorlesungsunterlagen*, Institut für Prozess- und Partikeltechnik, Technische Universität Graz, 2016

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: NO _x Emissionen der letzten 23 Jahre	2
Abbildung 2: Verursacher von Stickoxiden Österreich 2011	5
Abbildung 3: Mechanismen der Schwarzlaugen Verbrennung	12
Abbildung 4: Recovery Boiler	12
Abbildung 5: NO _x Entstehung	14
Abbildung 6: Vorgänge an der Katalysatoroberfläche	16
Abbildung 7: Übersicht der ablaufenden Reaktionen am V ₂ O ₅ -TiO ₂ Katalysator ...	17
Abbildung 8: Wirkungsbereich verschiedener Katalysatormaterialien	18
Abbildung 9: SCR Wirbelschichtreaktor	21
Abbildung 10: SCR Anlage „High-Dust“	22
Abbildung 11: SCR Anlage „Tail-End“	23
Abbildung 12: SCR Anlage „Low-Dust“	24
Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit NO _x & NH ₃ -Schlupf	25
Abbildung 14: Alkalische Wäsche.....	31
Abbildung 15: T- Abhängigkeit von: a) V ₂ O ₅ / TiO ₂ , b) V ₂ O ₅ / ZrO ₂ , c) V ₂ O ₅ /sulphated-ZrO ₂ . (1000 ppm NO, Reduktionsmittel NH ₃)	37
Abbildung 16: Selektive Vergiftung	40
Abbildung 17: Nicht-selektive Vergiftung	40
Abbildung 18: Flugstromreaktor & Filter	52
Abbildung 19: Schlauchfiltereinheit	54
Abbildung 20: Wabenkatalysator Aufbau.....	57
Abbildung 21: Temperaturabhängigkeit Katalysatormasse.....	62
Abbildung 22: Vergleich Geschwindigkeitskonstanten und Katalysatormasse für einen Umsatz von 95% (250°C)	64
Abbildung 23: Filterreinigung 5% mit den getroffenen Annahmen.....	67
Abbildung 24: Input-Daten Wabenkatalysator	88
Abbildung 25: Output-Daten Wabenkatalysator.....	89
Abbildung 26: Input-Daten Flugstromreaktor und Filter	90
Abbildung 27: Output-Daten Flugstromreaktor und Filter	92
Abbildung 28: Internationale Patent Klassifikation (IPC)	93
Abbildung 29: Patent US 6,267,940 B1, 2001	94
Abbildung 30: Patent US 6,468,489 B1, 2002	95
Abbildung 31: Patent US 2005/0135981 A1, 2005	96

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung Black Liquor	10
Tabelle 2: Direkter Vergleich einiger Parameter bei SCR und SNCR.....	27
Tabelle 3: Übersicht Verfahren	32
Tabelle 4: Katalysatoren	38
Tabelle 5: Katalysatorgifte	45
Tabelle 6: Umsätze der Metalloxide & Metallhydroxide bei Raumtemperatur	48
Tabelle 7: Vergleich Katalysatormasse und Umsatz Verfahren B mit $k = 0,0234$ (250°C)	65
Tabelle 8: Katalysatormasse in Abhängigkeit der gereinigten Filterfläche.....	66
Tabelle 9: Katalysatormasse in Abhängigkeit von der Filterreinigung	68
Tabelle 10: Zusammenhang Aktivität, Katalysatormasse & Umsatz.....	69

Anhang

Bedienungsanleitung Excel-Berechnungsfile

Dieses Manual soll als Art Bedienungsanleitung fungieren und die Handhabung des Excel-Berechnungsfiles erleichtern. Alle relevanten Formeln sind in Kapitel 7 aufgelistet.

Als erstes wird das einfachere Wabenkatalysator-Modell erklärt.

Wabenkatalysator

Das Wabenkatalysator-System beruht auf zwei auszuwählenden Hauptparametern. Um das Verfahren auslegen zu können, ist hierbei je nach Wunsch entweder die monolithisch verbaute Katalysatormasse vorzugeben, oder der gewünschte Umsatz an Stickoxid im Wabenkatalysator. (siehe Option1 & Option 2)

Abbildung 24 zeigt alle Parameter die zur Wabenkatalysator-Berechnung einzugeben sind. Der Volumenstrom kann entweder in Normzustand (0°C, 1,01325 bar) oder im Betriebszustand angegeben werden. Bei Angabe des Volumenstroms im Normzustand, wird anhand der einzugebenden Temperatur automatisch in den Betriebszustand umgerechnet.

Neben den einzugebenden Parametern sind zusätzlich noch die Abmessungen der Waben anzugeben. Die Waben der Katalysatorelemente haben eine quadratische Ausführung.

Input Data	
<u>Rohgas-Data</u>	
Geschwindigkeitskonstante k'' [$\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$]	0,0234
Norm-Volumenstrom [Nm^3/h]	
Betriebs-Volumenstrom [Bm^3/h] V .	100000
Gasgeschwindigkeit [m/s] v	4,2
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	250
Eingangskonzentration [ppm] c_{NOein}	1020
<i>Auswahl Option:</i>	
1) Gewünschte Masse KAT [kg] W	
2) Gewünschter Umsatz _Total [%] X_{NO}	95,00%
<u>Aufbau Wabenkat</u>	
Waben pro Element [#] u	1600
Elemente pro Modul [#] q	98
Module [#] p	3
Dichte Kat [kg/m^3] ρ	864
<u>Abmessung Wabe (quadratisch)</u>	
Seitenlänge [m] H	0,00321
Stegbreite [m] (halbe Breite) $z/2$	0,0002415

Abbildung 24: Input-Daten Wabenkatalysator

Um ein korrektes Ergebnis zu erhalten, muss allen Eingabefeldern (bis auf Option 1 oder Option 2) ein Wert zugewiesen werden. Auf die Eingabe in den richtigen Einheiten ist zu achten.

- Im Falle, dass diese Masse bereits als Eingabewert vorgegeben wird (**Option 1**), kann nun über die kinetische Hauptgleichung der Umsatz bzw. die erreichte Konzentration errechnet werden. (siehe Gleichung (20) & (21))
- Ist der Umsatz als Ziel festgelegt (**Option 2**), berechnet man mit Gleichung (22) die benötigte Katalysatormasse.

Abbildung 25 zeigt die Ausgabewerte des Programms.

Output Data	
Option 1	
Umsatz [%] X_{NO}	-
Option 2	
Masse Kat [kg] W	3556,19
Ausgangskonzentration [ppm] c_{NOaus}	51,00
Anzahl Wabenöffnungen [#] y	470400
Länge SCR Wabenkat gesamt [m] L_{modul_ges}	8,47

Abbildung 25: Output-Daten Wabenkatalysator

Flugstromreaktor & Filter

Beim Flugstromreaktor und der darauffolgenden Filtereinheit werden, wie bereits erwähnt, dieselben kinetischen Gleichungen verwendet. Hier ist es ebenso notwendig, bei der Eingabe zwischen gewünschtem Umsatz und verwendeter Katalysatormasse zu entscheiden. In Abbildung 26 sind erneut alle einzugebenden Parameter angegeben.

Input Data	
<u>Rohgas-Data</u>	
Geschwindigkeitskonstante k'' [$\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$]	0,0234
Norm-Volumenstrom [Nm^3/h]	-
Betriebs-Volumenstrom [Bm^3/h]	100000
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	250
Eingangskonzentration [ppm] C_{NOein}	1020
<u>Flugstromreaktor:</u>	
Länge Flugstromreaktor [m] L	3
Gasgeschwindigkeit [m/s] v	4,2
<u>Filter:</u>	
Geschwindigkeit im Filter [m/min] v_F	1
Verweilzeit am Filter [min] t_F	1
Kuchenporosität ϵ	0,8
Kat effektiver Verbleib am Filter [%]	50%
Dichte KAT Partikel [kg/m^3] ρ	864
<i>Auswahl Option:</i>	
1) Gewünschter Umsatz _ohne Filterreinigung[%] X_{NO}	
2) KAT Masse FSR [kg] W	
3) Gewünschter Umsatz _Total [mit Filterreinigung[%] $X_{\text{NO_mitt}}$	95,00%
Berücksichtigung Filterreinigung	
Input Data	
Reinigungszeit Filter [min]	10
abgereinigte Fläche [%]	5%
Gasgeschw. durch abgereinigte Filterfläche [m/min]	3

Abbildung 26: Input-Daten Flugstromreaktor und Filter

Die Katalysatormasse bezieht sich dabei auf der im Flugstrom befindlichen Katalysatormasse. Beim Umsatz muss zwischen zwei Auslegungsarten unterschieden werden. Im ersten Fall wird der Umsatz ohne Filterreinigung betrachtet. Im zweiten Fall wird die Abreinigung der Katalysatormasse am Filter mitbetrachtet. Diese Abreinigung muss in weiterer Folge ebenso spezifiziert werden. Dazu reicht es, den Anteil der abgereinigten Fläche, die Gasgeschwindigkeit durch diese Fläche und die gesamte Reinigungszeit zu definieren (Abbildung 26 „Berücksichtigung Filterreinigung“). Im Gegensatz zum Wabenkatalysator sind weiters noch Eingabeparameter für den Filter notwendig, um diesen korrekt auszulegen.

In der folgenden Abbildung sind nun alle berechneten Ausgangsdaten ersichtlich.

Output Data	
Ausgangskonzentration [ppm] $C_{NO_{aus}}$	1020,000
Option 1	
Benötigte Masse FSR [%] W	1304,15
Option 2	
Berechneter Umsatz [%] X_{NO}	-
Massenstrom [kg/s]	912,9
Masse Filter [kg]	109.548
Flugstromreaktor	
Konzentration nach Flugstromreaktor [ppm] $c_{NO_{aus_FSR}}$	340
Umsatz nach FSR [%] X_{NO_FSR}	66,67%
Filter	
Konzentration nach Filter [ppm] $c_{NO_{aus_F}}$	0
Umsatz im Filter [%] X_{NO_F}	100,00%
Kuchendicke [m]	0,3804
Berücksichtigung Filterreinigung	
Output Data	
gereinigte Filterfläche [m ²]	83
bedeckte Filterfläche mit Kat [m ²]	1583
Gasgeschw. durch bedeckten Filter [m/min]	0,895
Volumenstrom durch bedeckten Filter $V_{F_ungereinigt}$	23,6
Volumenstrom durch gereinigten Filter $V_{F_gereinigt}$	4,2
gemittelte Konzentration nach dem Filter [ppm] $C_{NO_mittel_F}$	51
Umsatz [%] X_{NO_mittel}	95,0%
Masse KAT FSR [kg]	1304,1
Massenstrom [kg/s]	912,9

Abbildung 27: Output-Daten Flugstromreaktor und Filter

Liste der Zusatzinformationen zur Patentrecherche

International (IPC) (1)	
<input type="checkbox"/> B	PERFORMING OPERATIONS; TRANSPORTING
<input type="checkbox"/> B01	PHYSICAL OR CHEMICAL PROCESSES OR APPARATUS IN GENERAL
<input type="checkbox"/> B01D	SEPARATION
<input type="checkbox"/> B01D53/00	Separation of gases or vapours; Recovering vapours of volatile solvents from gases; Chemical or biological purification of waste gases, e.g. engine exhaust gases, smoke, fumes, flue gases or aerosols
<input type="checkbox"/> .B01D53/34	Chemical or biological purification of waste gases
<input type="checkbox"/> ..B01D53/46	Removing components of defined structure
<input type="checkbox"/> ...B01D53/54	Nitrogen compounds
<input type="checkbox"/>B01D53/56	Nitrogen oxides
International (IPC) (3)	
<input type="checkbox"/> B	PERFORMING OPERATIONS; TRANSPORTING
<input type="checkbox"/> B01	PHYSICAL OR CHEMICAL PROCESSES OR APPARATUS IN GENERAL
<input type="checkbox"/> B01D	SEPARATION
<input type="checkbox"/> B01D53/00	Separation of gases or vapours; Recovering vapours of volatile solvents from gases; Chemical or biological purification of waste gases, e.g. engine exhaust gases, smoke, fumes, flue gases or aerosols
<input type="checkbox"/> .B01D53/34	Chemical or biological purification of waste gases
<input type="checkbox"/> ..B01D53/74	General processes for purification of waste gases; Apparatus or devices specially adapted therefor
<input type="checkbox"/> ...B01D53/86	Catalytic processes
B01J35/00:	Catalysts, in general, characterised by their form or physical properties
B01J35/02:	. Solids
B01J35/04:	. . Foraminous structures, sieves, grids, honeycombs
B01J35/06:	. . . Fabrics or filaments
B01J35/08:	. . . Spheres

Abbildung 28: Internationale Patent Klassifikation (IPC)

Patente



US006267940B1

(12) **United States Patent**
Chang et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,267,940 B1**

(45) **Date of Patent:** **Jul. 31, 2001**

(54) **METHOD FOR REDUCING NO_x WITH AN ACTIVATED CATALYST**

(75) Inventors: **Ramsay Chang**, Los Altos, CA (US);
Sharon Sjostrom, Denver, CO (US)

(73) Assignee: **Electric Power Research Institute, Inc.**, Palo Alto, CA (US)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **09/371,256**

(22) Filed: **Aug. 10, 1999**

(51) Int. Cl.⁷ **C01B 8/00; B01J 37/34**

(52) U.S. Cl. **423/239.1; 502/5; 502/522**

(58) Field of Search **423/239.1; 502/5, 502/522**

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

6,153,159 * 11/2000 Engeler et al. 423/213.2

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

1212179A * 3/1999 (CN) .

* cited by examiner

Primary Examiner—Steven P. Griffin

Assistant Examiner—Maribel Medina

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Pennic & Edmonds LLP

(57) **ABSTRACT**

A method of reducing NO_x within a gas stream includes the step of placing a NO_x reducing catalyst within a flue gas stream. The NO_x reducing catalyst activity is enhanced by applying a separate activating source that significantly improves removal of NO_x from the flue gas stream. The NO_x reducing catalyst may be a stationary NO_x reducing catalyst structure positioned in the flue gas stream. Alternately, the NO_x reducing catalyst may be injected into the flue gas stream as a NO_x reducing catalyst powder. The NO_x reducing catalyst powder may be subsequently gathered in a particulate collection device. The NO_x reducing catalyst may be further activated in the particulate collection device. The operation of separately activating the NO_x reducing catalyst may be implemented by applying electromagnetic energy to the NO_x reducing catalyst, by applying an electric field to the NO_x reducing catalyst, by applying electric current through the NO_x reducing catalyst, or by applying a magnetic field to the NO_x reducing catalyst.

23 Claims, 3 Drawing Sheets

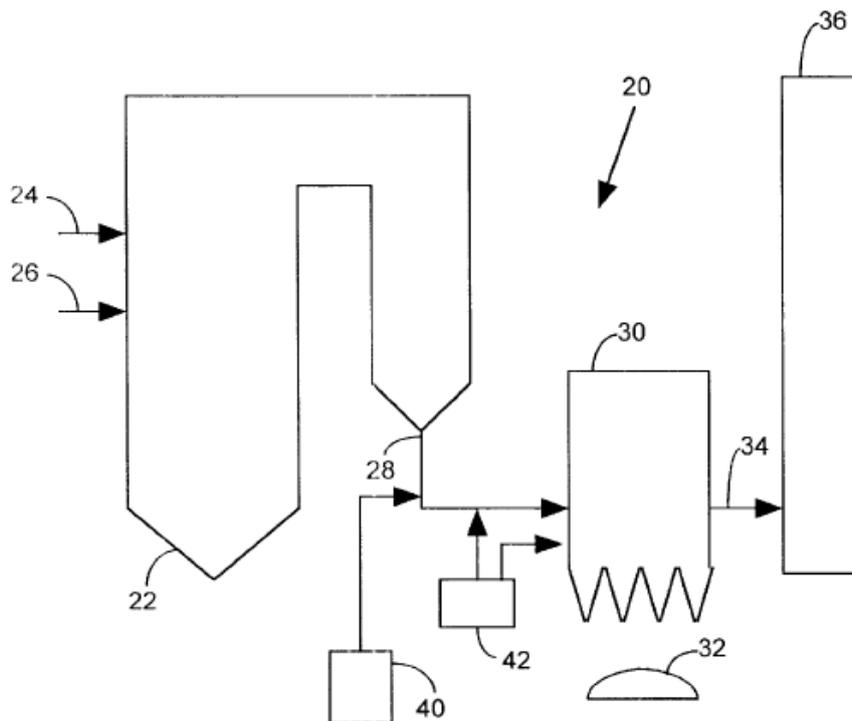


Abbildung 29: Patent US 6,267,940 B1, 2001



US006468489B1

(12) **United States Patent**
Chang et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,468,489 B1**
 (45) **Date of Patent:** **Oct. 22, 2002**

(54) **APPARATUS AND METHOD FOR DECREASING CONTAMINANTS PRESENT IN A GAS STREAM**

(75) **Inventors:** **Ramsay Chang**, Los Altos, CA (US);
Sharon Sjoström, Denver, CO (US);
Richard Slye, Denver, CO (US)

(73) **Assignee:** **Electric Power Research Institute, Inc.**, Palo Alto, CA (US)

(*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 117 days.

(21) **Appl. No.:** **09/784,407**

(22) **Filed:** **Feb. 13, 2001**

Related U.S. Application Data

(63) Continuation-in-part of application No. 09/371,256, filed on Aug. 10, 1999, now Pat. No. 6,267,940.

(51) **Int. Cl.⁷** **C01B 8/00; B01D 53/56**

(52) **U.S. Cl.** **423/239.1; 422/168; 422/169; 422/189; 422/232; 422/233**

(58) **Field of Search** 422/168, 169, 422/189, 232, 233; 423/237, 239.1, 245.1; 502/5, 522

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

6,117,403 A * 9/2000 Alix et al. 204/157.3
 6,153,159 A * 11/2000 Engeler et al. 423/210

* cited by examiner

Primary Examiner—Stanley S. Silverman

Assistant Examiner—Maribel Medina

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Pennie & Edmonds LLP

(57) **ABSTRACT**

The apparatus comprises a NO_x reducing unit, a duct to receive a flue gas stream from said NO_x and reducing unit, and an activation source associated with the duct. In use, the activation source applies energy to the flue gas stream to facilitate the removal of contaminants from the flue gas stream. Further, the method comprises providing an activation source is downstream of a NO_x reducing unit. The activation source is then activated to facilitate the removal of contaminants from the flue gas stream.

20 Claims, 5 Drawing Sheets

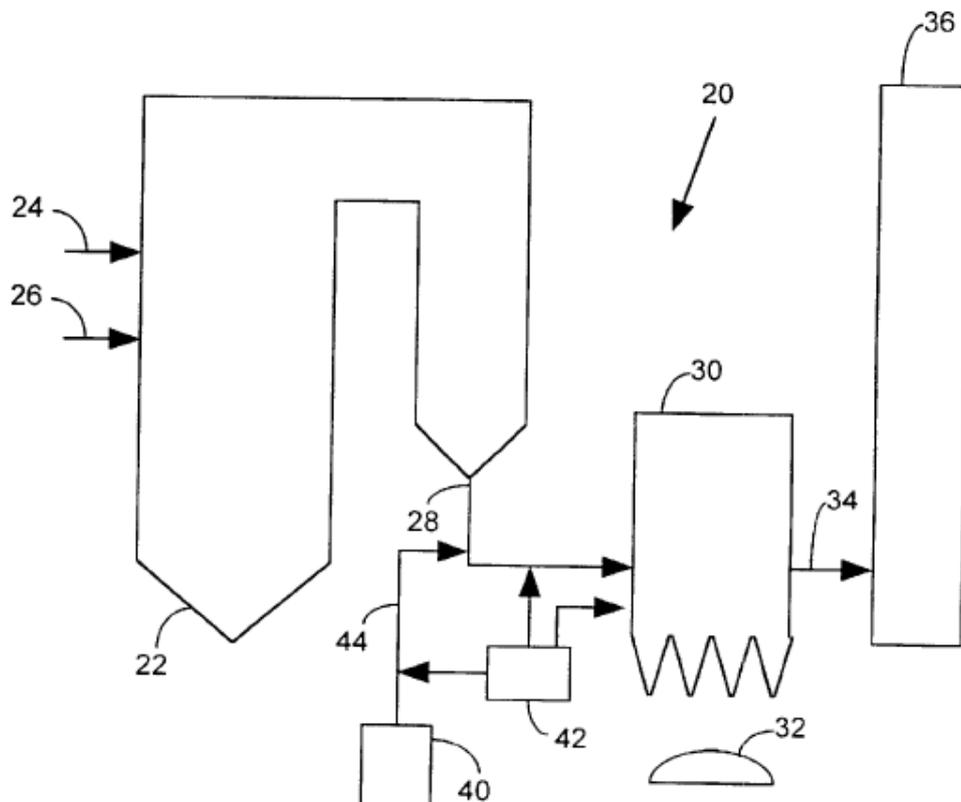


Abbildung 30: Patent US 6,468,489 B1, 2002



US 20050135981A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2005/0135981 A1**
 Chang (43) **Pub. Date: Jun. 23, 2005**

(54) **METHOD AND APPARATUS FOR REDUCING NO_x AND OTHER VAPOR PHASE CONTAMINANTS FROM A GAS STREAM**

(52) **U.S. Cl.** 423/239.1; 422/177; 422/172; 422/171

(76) **Inventor: Ramsay Chang, Los Altos, CA (US)**

(57) **ABSTRACT**

Correspondence Address:
MORGAN, LEWIS & BOCKIUS, LLP.
2 PALO ALTO SQUARE
3000 EL CAMINO REAL
PALO ALTO, CA 94306 (US)

The present invention provides a method and apparatus for reducing the concentration of NO_x in a gas stream. In one embodiment, the method comprises injecting a reducing agent to a gas stream comprising NO_x; injecting a NO_x-reducing catalyst into the gas stream; chemically reducing at least a portion of the NO_x using said reducing agent and the NO_x-reducing catalyst, thereby producing nitrogen and spent NO_x-reducing catalyst; and removing the spent NO_x-reducing catalyst from the gas stream. The present invention also provides a method and apparatus for reducing the concentration of NO_x and another vapor phase contaminant in a gas stream, wherein this additional contaminant is adsorbed by the NO_x-reducing catalyst.

(21) **Appl. No.: 10/742,248**

(22) **Filed: Dec. 19, 2003**

Publication Classification

(51) **Int. Cl.⁷** **B01D 53/56**

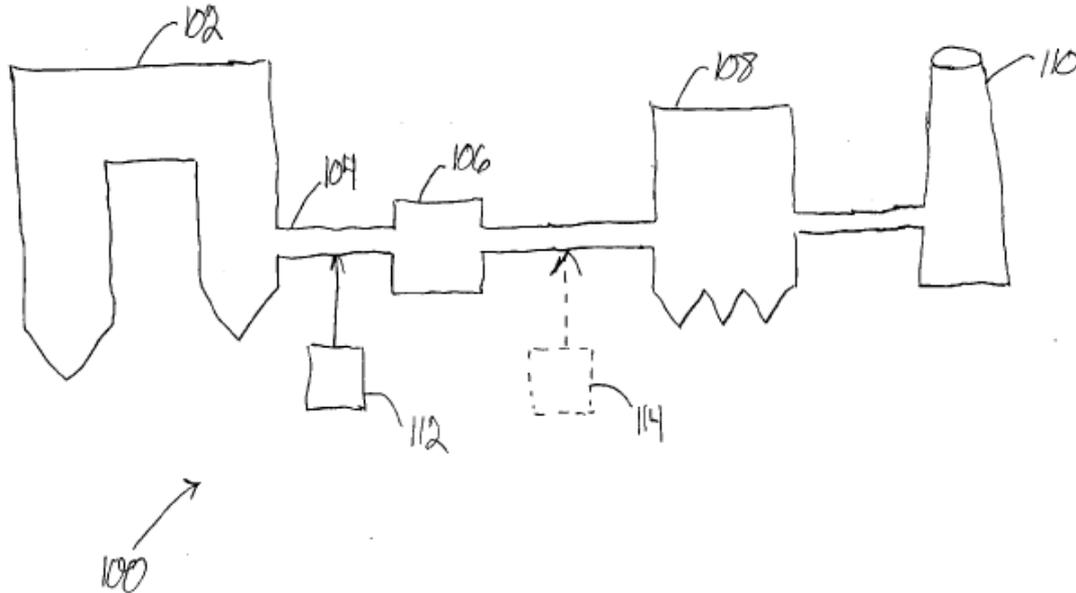


Abbildung 31: Patent US 2005/0135981 A1, 2005