



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) B 01 D 53/36
F 23 G 7/06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 01 D / 330 679 0
(31) P3823575.7

(22) 11.07.89
(32) 12.07.88

(44) 31.10.90
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Erfinder wird auf Antrag nicht genannt

(73) Apparatebau Rothemühle Brandt & Kritzler GmbH, 5963 Wenden 5, Wildenburger Straße 1, DE

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Minderung von Stickoxiden (NO_x) aus Feuerungsabgasen

(55) Minderung; Stickoxide; Feuerungsabgase; niedrige Verbrennungstemperatur; vermindertes Sauerstoffangebot; verlängerte Verweilzeiten; pyrolysierende Verbrennung; katalytische Oxidation

(57) Zur weitgehenden Minderung von Stickoxiden (NO_x) aus Feuerungsabgasen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe wird eine Verfahrensart vorgeschlagen, bei der – primär – die Brennstoffe unter Aufrechterhaltung einer niedrigen Verbrennungstemperatur mit vermindertem Sauerstoffangebot in der Reaktionszone sowie mit verlängerten Verweilzeiten einer gestuften, pyrolysierenden Verbrennung unterworfen werden. Die dabei in erhöhtem Maße entstehenden, reaktiven Abgaskomponenten – Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (CH) usw. – werden dann anschließend – sekundär – gegebenenfalls unter Beimischung von Zusatzluft – durch katalytische Oxidation innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 800°C und 200°C eliminiert, bevor die Abgase ins Freie gelangen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur weitgehenden Minderung von Stickstoffoxiden (NO_x) aus Feuerungsabgasen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß – primär – die Brennstoffe mit niedrigen Verbrennungstemperaturen bei vermindertem Sauerstoffangebot in der Reaktionszone (unterstöchiometrisch) und mit verlängerten Verweilzeiten im Brennraum einer gestuften pyrolysierenden Verbrennung unterworfen und – sekundär – die dabei in erhöhtem Maße entstehenden reaktiven Abgaskomponenten, z. B. Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoff (CH) usw., anschließend – gegebenenfalls unter Beimischung von Zusatzluft – durch katalytische Oxidation innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 800°C und 200°C eliminiert werden, bevor die Abgase ins Freie gelangen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß gleichzeitig mit der katalytischen Oxydation der Schadgase, z. B. Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (CH) usw. die Stickstoffoxide (NO_x) zusätzlich einer katalytischen Reduktion ohne externe Zugabe eines Reduktionsmittels unterworfen werden.
3. Vorrichtung zur Minderung von Stickoxiden (NO_x) aus Feuerungsabgasen in einer Kraftwerks- und/oder Industriefeuerungsanlage oder dergleichen, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Wärmeerzeuger (1) oder Dampferzeuger (11) für die katalytische Oxidation ein Katalysator (4 bzw. 14a und/oder 14b) nachgeschaltet ist, wobei dieser Katalysator (4 bzw. 14a und/oder 14b) vorzugsweise in einem Temperaturbereich der Abgase zwischen 800°C und 200°C liegt.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator (14a, 14b) zumindest teilweise (14b) in den Luftvorwärmer/Econoniser (16) der Kraftwerks- und/oder Industriefeuerungsanlage integriert ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur weitgehenden Minderung von Stickoxiden (NO_x) aus Feuerungsabgasen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Emissionsminderung von Stickoxiden (NO_x) in den Abgasen von Kraftwerks- und Industriefeuerungen können feuerungstechnische Maßnahmen – Primärmaßnahmen – oder Abgasreinigungsmaßnahmen – Sekundärmaßnahmen – getroffen werden, wie sie bspw. aus „Technische Mitteilungen“, 80. Jahrgang, Heft 9, November/Dezember 1987, Seiten 566 bis 572 hervorgehen.

Die feuerungstechnischen, bzw. primären Maßnahmen zur Stickoxid-Emissionsminderung finden jedoch derzeit dort ihre Grenzen, wo das Entstehen anderer unerwünschter Schadgaskomponenten, insbesondere Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff, in verstärktem Maße einsetzt.

Aus diesem Grunde wird bei den Kraftwerks- und Industriefeuerungen derzeit eine Stickoxid-Emissionsminderung regelmäßig durch NO_x -Abgasreinigung, also durch Sekundärmaßnahmen, vorgenommen, wie bspw. der DE-OS 3335917, der DE-OS 3406657 und der DE-OS 3431961 entnommen werden kann.

Bei der Stickstoffoxid-Emissionsminderung durch NO_x -Abgasreinigung werden die Kraftwerks- und Industriefeuerungen so betrieben, daß aus ihnen mit dem Abgas Schadgaskomponenten, wie insbesondere Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe, nur in geringstmöglichen Mengenanteilen abgeführt werden, und zwar unabhängig von den sich darin bildenden Mengenanteilen von Stickstoffoxiden, die sich dabei aus Verbrennungs-Stickstoffoxiden (thermischem NO_x) und Brennstoff-Stickstoffoxiden (Brennstoff NO_x) zusammensetzen.

Zur Emissionsminderung des relativ hohen Anteils von Stickoxiden (NO_x) in den die Kraftwerks- und Industriefeuerungen verlassenden Abgasen, werden diese dann zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren) durch bzw. über Katalysatoren geführt. Mit Hilfe dieser Katalysatoren werden die Stickstoffoxide unter Zugabe von Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgesetzt und damit aus den Abgasen entfernt bzw. abgeschieden. Je nach Auslegung der Katalysatoren können dabei NO_x -Umsätze von 70 bis 90% erreicht werden. In jedem Falle erfordern jedoch die Katalysatoren eine Arbeitstemperatur von 300°C , wobei sie optimal nur bei Abgastemperaturen oberhalb 350°C arbeiten.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung zielt nun darauf ab, eine Verfahrensart zur weitgehenden Minderung von Stickstoffoxiden (NO_x) aus Feuerungsabgasen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe anzugeben, mit der innerhalb eines Temperaturbereichs der Abgase zwischen 200°C und 800°C optimal gearbeitet werden kann und welche sich daher noch wirksam einsetzen läßt, wenn die Arbeitsweise des bekannten SCR-Verfahrens bereits unzuverlässig wird oder sogar schon unwirksam ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erreicht wird dieses Ziel erfindungsgemäß dadurch, daß – primär – die Brennstoffe mit niedrigen Verbrennungstemperaturen bei vermindertem Sauerstoffangebot (unterstöchiometrisch) in der Reaktionszone und mit verlängerten Verweilzeiten im Brennraum einer gestuften, pyrolysierenden Verbrennung unterworfen und – sekundär – die dabei in erhöhtem Maße entstehenden reaktiven Abgaskomponenten, z. B. Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe usw., anschließend – gegebenenfalls unter Beimischung von Zusatzluft – durch katalytische Oxidation innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 800°C und 200°C eliminiert werden.

Es hat sich gezeigt, daß nach dieser Verfahrensart der Vorgang der pyrolysierenden Verbrennung zur ausschließlichen NO_x-Minderung genutzt und dabei ohne komplizierte einschränkende Randbedingungen betrieben werden kann, während die katalytische Nachreaktion nahezu ausschließlich auf die reaktiven Abgaskomponenten (Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe usw.) einwirkt, die sich auch in einem niedrigen Temperaturbereich von nur 200°C noch katalytisch oxidieren und damit aus den Abgasen entfernen lassen.

Vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Verfahrensart ist auch, daß sie sich in Großfeuerungsanlagen ohne Abgasrückführung einsetzen läßt, so daß nicht nur der Anlagenaufwand vermindert werden kann, sondern auch Betriebsprobleme, die besonders bei Teillastbetrieb entstehen können, vermeidbar sind.

Nach der Erfindung besteht auch die Möglichkeit, daß gleichzeitig mit der katalytischen Oxidation der Schadgase, z. B. Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe usw., die Stickoxide zusätzlich einer katalytischen Reduktion ohne externe Zugabe eines Reduktionsmittels unterworfen werden.

Die bereits feuerungstechnisch erreichte Sticks*offoxid-Minderung kann auf diese Art und Weise noch weiter gesteigert werden.

Nach der erfindungsgemäßen Verfahrensart lassen sich also die unerwünschten, gasförmigen Schadstoffe noch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur abbauen, wobei die dabei gegebenenfalls freiwerdende Reaktionswärme in der Wärmeerzeugungsanlage, bspw. zur Vorwärmung der Verbrennungsluft, wieder genutzt werden kann.

Der zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensart dienenden Kraftwerks- und Industrieheizung oder dergleichen kann für die katalytische Oxidation ein Katalysator in Waben-, Platten- und/oder Füllkörperbauweise nachgeschaltet werden, und zwar so, daß er dort in einem Temperaturbereich der Abgase zwischen 800°C und 200°C liegt. Er läßt sich dabei auch teilweise oder sogar vollständig in den Luftvorwärmer für die Feuerungsanlage integrieren, wobei der Luftvorwärmer sich entweder als rekuperativer oder als regenerativer Luftvorwärmer auslegen läßt.

Bei Verwendung eines rekuperativen Luftvorwärmers lassen sich die – bspw. aus glatten oder gerippten Platten oder Rohren bestehende – Heizflächen auf der Rauchgasseite mit dem katalytisch wirkenden Material beschichten.

Beim Einsatz regenerativer Luftvorwärmer sind hingegen die profilierten Bleche in den Speicherpaketen allseitig mit dem Katalysator-Werkstoff beschichtet. Es können aber auch homogen aus Katalysator-Material gefertigte Waben, Platten oder Füllkörper als Speichermassen zum Einsatz gelangen.

In einem Regenerativ-Luftvorwärmer wird im Katalysator vorzugsweise ein besonderer Strömungsgleichrichter oder aber ein als solcher wirkendes Heizblechpaket vorgeschaltet.

Die Integration des Katalysators in einen rekuperativen oder auch regenerativen Luftvorwärmer ist insofern vorteilhaft, als dann ein besonderes Reaktorgehäuse mit entsprechender Tragkonstruktion vermieden wird und darüber hinaus im Abgasstrom kein zusätzlicher Druckabfall auftritt.

Durch den Einbau des Katalysators in einen Regenerativ-Luftvorwärmer kann, bedingt durch die wechselnde Beaufschlagung der Heiz- bzw. Katalysatorflächen durch die im Gegenstrom zueinander geführten wärmeübertragenden Medien ein guter Selbstreinigungseffekt erreicht werden.

Ausführungsbeispiel

Anhand der Zeichnung wird nachfolgend die Erfindung erläutert. Es zeigt:

Fig. 1: in schematisch vereinfachter Darstellung einen Wärmeerzeuger mit in der Abgasleitung nachgeschaltetem Katalysator und

Fig. 2: ebenfalls in schematisch vereinfachter Darstellung einen Dampferzeuger mit in der Abgasleitung nachgeschaltetem Katalysator.

In Fig. 1 der Zeichnung ist ein Wärmeerzeuger 1 gezeigt, der mit Brennern 2 zur Verfeuerung von Gas, Öl oder Kohle betrieben werden kann.

Die Feuerungsabgase des Wärmeerzeugers 1 werden durch eine Abgasleitung 3 abgeführt, in der ein Katalysator 4 angeordnet ist und die vor dem Katalysator 4 durch Zuleitungen 5 Luft oder Sauerstoff eingedüst werden kann.

Der Wärmeerzeuger 1 wird mit sogenannter pyrolysierender Verbrennung betrieben, die eine thermische Zersetzung chemischer Verbindungen bewirkt.

Die Brennstoffe werden also durch entsprechende feuerungstechnische Maßnahmen – primär – unter Aufrechterhaltung einer niedrigen Verbrennungstemperatur – bis zu 800°C – mit vermindertem Sauerstoffangebot in der Reaktionszone – unterstöchiometrisch – sowie mit verlängerten Verweilzeiten – langsam verfeuert.

Durch diesen Vorgang der pyrolysierten Verbrennung ist gewährleistet, daß die Stickstoffoxide (NO_x), gleichgültig ob es sich um Verbrennungs-Stickstoffoxide – thermisches NO_x – oder um Brennstoff-Stickstoffoxide – Brennstoff-NO_x – handelt, bereits im Bereich der Feuerung weitestgehend unschädlich gemacht werden.

Bei dieser pyrolysierenden Verbrennung entstehen jedoch in erhöhtem Maße unerwünschte, reaktive Abgaskomponenten, insbesondere Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe, die vielfach wegen mangelnder Arbeitstemperatur nicht mehr abgebaut werden können.

Damit aber diese reaktiven Abgaskomponenten nicht ins Freie gelangen können, werden die Abgase aus dem Wärmeerzeuger über den Katalysator 4 geführt. An, bzw. in diesem findet innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 800°C und 200°C – also noch bei relativ niedrigen Temperaturen – eine Oxidation statt, die gegebenenfalls durch Beimischung von Zusatzluft durch die Leitung 5 intensiviert wird und dadurch die Schadgase eliminiert, bevor das Abgas ins Freie gelangt.

Der Katalysator 4 muß dabei natürlich so ausgelegt werden, daß er hauptsächlich die im Abgasstrom verbleibenden Schadgase, wie Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (CH) oxidiert. Katalysatoren, die Platin und Rhodium oder aber Platin und Palladium enthalten, sind für diese Zwecke besonders geeignet.

Der Katalysator 4 kann aber auch eine solche Auslegung erhalten, daß er neben der katalytischen Oxidation der Schadgase, z. B. Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (CH), eine zusätzliche katalytische Reduktion der in den Abgasen noch enthaltenen Restmenge von Stickoxiden (NO_x) bewirkt.

In Fig. 2 der Zeichnung ist ein Dampferzeuger 11 zu sehen, der über Brenner 12 für Gas, Öl oder Kohle befeuert wird. Die hierbei entstehenden Abgase werden der Abgasleitung 13 zugeführt, in welche ein Luftvorwärmer 16 bzw. ein Economiser eingebaut ist.

Der Fig. 2 kann entnommen werden, daß sich ein Katalysator 14a mit Abstand vor dem Luftvorwärmer 16 bzw. Economiser in die Abgasleitung 13 einbauen läßt. Es besteht darüber hinaus aber auch die Möglichkeit, einen Katalysator 14b in Waben-, Platten- oder auch Füllkörperbauweise in den Luftvorwärmer 16 zu integrieren, indem dessen Heizflächen bzw. Speichermassen mit Katalysator-Werkstoff beschichtet werden.

Durch die Integration des Katalysators 14b in den Luftvorwärmer 16 läßt sich ein zusätzlicher Druckabfall der Abgase vermindern.

Die katalytische Oxidation der Schadgase, z. B. Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoff (CH) läßt sich auch hier verbessern, wenn vor dem Katalysator 14a durch die Leitung 15a oder vor dem Katalysator 14b durch die Leitung 15b Luft oder Sauerstoff in die Abgasleitung 13 eingedüst wird.

In allen Fällen, also sowohl beim Betrieb des Wärmeerzeugers 1 nach Fig. 1 als auch beim Betrieb des Dampferzeugers 11 nach Fig. 2, kann der Betrieb ohne eine Rauchgasrückführung stattfinden, so daß der Anlagenaufwand entsprechend verringert wird. Auch die aus einer Rauchgasrückführung resultierenden Betriebsprobleme, die besonders bei Teillastbetrieb der Feuerung auftreten können, werden also sicher vermieden.

Durch die vorstehend beschriebene Entfernung von reaktiven Schadgasen, wie Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (CH) mittels Nachreaktion, nämlich katalytischer Oxidation aus den Abgasen, kann der Vorgang der pyrolysierenden Verbrennung zwecks Minderung der Stickstoffoxide (NO_x) optimiert werden, weil er keinerlei komplizierten und einschränkenden Randbedingungen mehr unterliegt, welche feuerungstechnisch üblicherweise zur Vermeidung unerwünschter Schadgasentstehung eingehalten werden müssen.

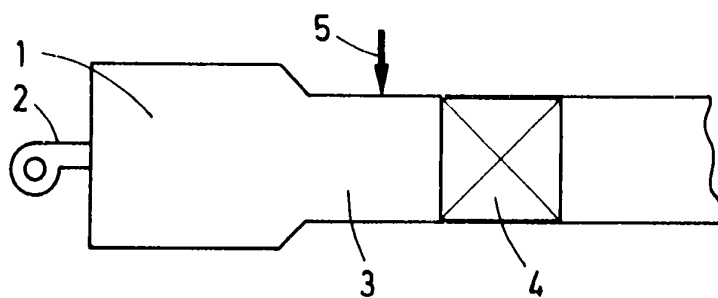


Fig. 1

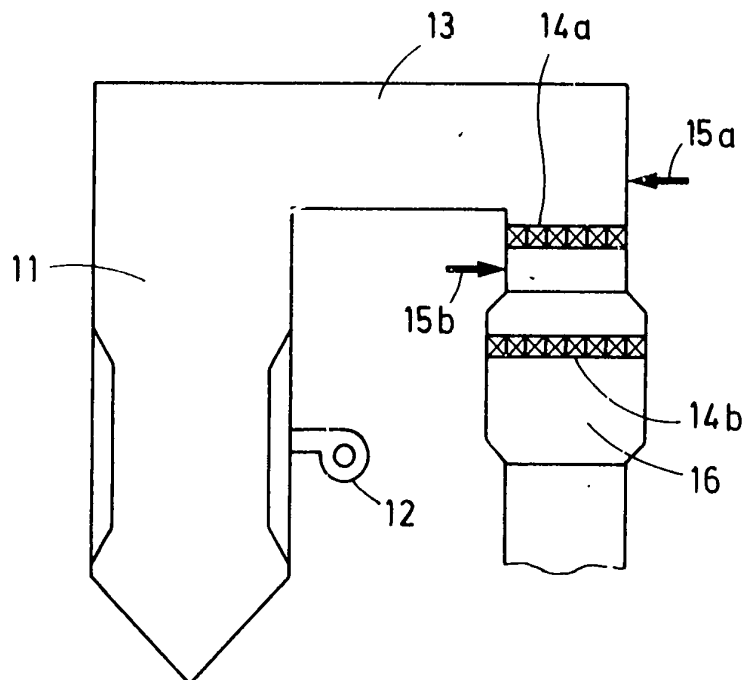


Fig. 2