

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 364 A5



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 21/26
C 01 B 21/22

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 325 371 1	(22)	31.01.89	(44)	10.10.90
(31)	PCT/US88/00463	(32)	02.02.88	(33)	WO

(71) siehe (73)
 (72) Dale, Gordon, J., US
 (73) KRC Umwelttechnik GmbH, Würzburg 1, 8700 Würzburg 1, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren und Apparatur zur Reduzierung von Stickstoffoxiden in Verbrennungsabgasen

(55) Verfahren; Apparatur; Reduzierung von Stickstoffoxiden; zweistufiger Einspritzprozeß; NHi-Präkursoren; Peroxyinitiator

(57) Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren und eine Apparatur für einen zweistufigen Einspritzprozeß zur Reduzierung von NOx in Verbrennungsabgasen. NHi-Präkursoren (z. B. Flüssigphasen-Harnstoff oder Ammoniumhydroxid o. ä.) werden in das Abgas bei Temperaturen über 760°C in einer ersten Einspritzzone zur Reduktion von NO zu Stickstoff eingespritzt. Dieser Stufe folgt das Einspritzen eines Peroxyinitiators, beispielsweise ein Kohlenwasserstoff (z. B. Methanol) in das Abgas bei Temperaturen unter 760°C, um das restliche NO zu NO₂ in einer zweiten Einspritzzone zu oxidieren.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reduzierung von NO_x in Verbrennungsabgasen, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - a) NHi-Präkursoren in ein Abgas in einer ersten Einspritzzone eingeleitet werden, wobei das Abgas eine Temperatur über etwa 760°C hat und wodurch NO zu N₂ reduziert wird und
 - b) ein Peroxyliniator in das Abgas in einer zweiten Zone eingespritzt wird, wobei das Abgas eine Temperatur unter etwa 760°C hat und wobei das restliche NO zu NO₂ oxidiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine zusätzliche Stufe zur Entfernung von NO₂ enthalten ist, das aus der zweiten Einspritzzone austritt, indem der NO₂ enthaltende Gasstrom einen nach der zweiten Einspritzzone ungeordneten Naßabscheider passiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich die Stufe zur Entfernung von NO₂ enthalten ist, das aus der zweiten Einspritzzone austritt, indem man das NO₂ enthaltende Gas in einen Zerstäubungstrockner einleitet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die NHi-Präkursoren aus einer Gruppe ausgewählt werden, die Ammoniak, Harnstoff, Zyanursäure, Biuret, Triuret, Ammelid oder deren Gemischen besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wasserstoff, Wasserstoffperoxid oder Kohlenwasserstoffe in die erste Stufe der Einspritzzone zusammen mit den NHi-Präkursoren eingeleitet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Peroxyliniator aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Propan, Benzen, Ethan, Ethylen, n-Butan, n-Oktan, Methan, Wasserstoff, Methanol, Isobutan, Pentan, Azetylen, Methylalkohol, Ethylalkohol, Azeton, Eisessig, Ethylether, Propylalkohol, Methylethylketon, Propylen, Toluol, Formaldehyd, Kampfer, Ether und Glykol oder deren Gemischen besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß einfache NHi-Präkursoren in einen oberhalb gelegenen Teil bei relativ hoher Abgastemperatur und komplexe NHi-Präkursoren in einen unterhalb gelegenen Teil bei relativ niedrigen Abgastemperaturen eingespritzt werden, wobei die optimale Temperatur in dem unteren Teil etwa 79,4°C niedriger als die Temperatur des oberen Teils ist..
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die einfachen NHi-Präkursoren in einen oberhalb gelegenen Teil eingespritzt werden, der ein Abgas bei einer Temperatur von etwa 954,4°C bis etwa 1037,8°C hat und **dadurch gekennzeichnet**, daß die komplexen NHi-Präkursoren in einen unterhalb gelegenen Teil eingespritzt werden, der ein Abgas bei einer Temperatur von 843,3°C bis 954,4°C aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Gemisch von einfachen und komplexen NHi-Präkursoren in das Abgas durch eine oder mehrere Ebenen von Einspritzdüsen eingespritzt werden, wobei das Verhältnis des bei einem gegebenen Niveau gelieferten einfachen oder komplexen NHi-Präkursoren automatisch auf Basis der Abgastemperatur(en), des/der Signals (Signale) des Abgas-NO-Analysengerätes oder auf Basis beider geregelt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der einfache NHi-Präkursor eine wäßrige Lösung von Ammoniumhydroxid und der komplexe Präkursor eine wäßrige Harnstofflösung ist.
11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wasserstoff, Wasserstoffperoxid oder Kohlenwasserstoff zusammen mit dem komplexen NHi-Präkursor in das Abgas in ein oder mehreren Ebenen von Einspritzdüsen eingespritzt werden.
12. Eine Apparatur zum Einspritzen entweder von NHi-Präkursoren oder Peroxyliniatoren, gemischt mit Trägergas, in einen Abgasstrom in einen Dampfzeuger, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Apparatur Vorrichtungen enthält, die außerhalb des Dampfzeugers zum Vermischen der NHi-Präkursoren und der Peroxyliniatoren mit Trägergas angeordnet sind.
13. Eine Apparatur gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch aus solchen NHi-Präkursoren oder Peroxyliniatoren und dem Trägergas in das querströmende Abgas durch an den Dampfzeugerwandungen angeordnete Wanddüsen eingespritzt wird.
14. Eine Apparatur gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch aus derartigen NHi-Präkursoren oder Peroxyliniatoren und dem Trägergas in das querströmende Abgas durch ein inneres Einspritzverbundrohr und Düsen eingespritzt wird.
15. Eine Apparatur gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wanddüsen tangential ausgerichtet sind und dem Abgas einen Tangentialdrall verleihen.

Hierzu 9 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf Techniken zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Verbrennungsabgasen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Techniken zur Umsetzung von Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoff (N₂) und Stickstoffdioxid (NO₂) und zur Entfernung des Stickstoffoxids aus dem Abgas vor dem Austritt des Abgases in die Atmosphäre.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

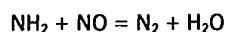
Kohlebefeuerte Kraftwerk-Dampferzeuger erzeugen NO_x- und SO₂-Emissionen, die sauren Regen verursachen. Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, daß der mit NO_x belastete Teil der Komponenten des sauren Regens umfangreiche Schäden an Bäumen und Wäldern hervorrufen kann, so daß eine Regelungstechnik für NO_x für kohlebefeuerte Dampferzeuger in vielen Industrieländern zum Erfordernis werden kann, über die NO_x-Regelungen hinaus, die gegenwärtig in Japan und Westdeutschland gefordert werden. Eine NO_x-Regelung ist ebenso ein wichtiger Betrachtungspunkt für Müllverbrennungsanlagen, bei denen es zur Zeit keine nachgewiesene NO_x-Regelungstechnik zur Erzielung einer 70%igen oder darüber hinausgehenden Entfernung von NO_x gibt.

Viele vorhandene kohlebefeuerte Dampferzeuger oder Festabfall-Verbrennungsanlagen haben bereits Naßabscheider zur Regelung von SO₂- oder HCl-Emissionen. Insbesondere wurden in den USA Naßabscheider bei kohlebefeuchten Anlagen mit einer installierten Leistung von etwa 60 000 MWe (MWe = Megawatt Elektrik) und in Westdeutschland bei etwa 40 000 MWe errichtet. Viele weitere Länder fordern gegenwärtig die Installation von Naßabscheidern für kohlebefeuchte Dampferzeuger und Festabfall-Verbrennungsanlagen.

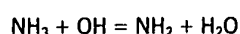
Die gegenwärtige industrielle Technik für die NO_x-Regelung besteht hauptsächlich aus der Selektiven katalytischen Reduktion (SCR), bei der Ammoniakgas in das Abgas eingespritzt wird und mit NO_x über einen Katalysator bei Temperaturen von etwa 371,11 °C reagiert und Stickstoff sowie Wasserdampf-Nebenprodukte erzeugt. Charakteristische NO_x-Reduktionswerte sind 80%. Das Katalysatorbett ist normalerweise ausreichend groß genug ausgelegt, um den Ammoniak-Leckverlust zu verringern und eine Verunreinigung der Flugasche mit Ammoniumsalz-Ablagerungen zu vermeiden. Der hier verwendete Begriff „Ammoniak-Leckverlust“ oder „Ammoniak-Slip“ bedeutet die Konzentration des im Abgasausgang aus dem NO_x-Regelprozeß enthaltenen Ammoniakgases. Die angegebenen Kosten für die SCR-Technik schwanken in Abhängigkeit vom Anlagenzustand zwischen etwa 60 Dollar/kW bis 120 Dollar/kW. Die Betriebskosten der SCR-Technik beinhalten die hohen Kosten für den Katalysator austausch etwa einmal alle zwei Jahre. Die SCR-Technik wird für Müllverbrennungsanlagen infolge der Verunreinigung und Vergiftung des Katalysators als nicht anwendbar angesehen. Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, bei sehr hohen Einsparungen an Kapital- und Betriebskosten gleich hohe Werte für die Entfernung von NO_x zu erhalten, ohne daß die Anwendung der SCR-Technik erforderlich ist.

Es gibt weitere NO_x-Regelverfahren unter Verwendung von NHI-Präkursoren, z. B. gasförmiges Ammoniak oder Flüssigphasenharnstoff, die in das Abgas bei Temperaturen über 760 °C eingespritzt werden, um NO zu Stickstoff zu reduzieren. Diese Verfahren werden als Selektive-Nichtkatalytische Reduktion (SNCR) bezeichnet und haben den Nachteil, daß – wenn genügend Präkursormaterial eingespritzt wird, um eine hohe Wirksamkeit bei der NO_x-Entfernung zu erzielen – dann ein nichtakzeptabler hoher Ammoniak-Leckverlust auftreten kann. Der Ammoniak-Slip verbindet sich mit SO₂, SO₃, HCl und HF und bildet Ammoniumsalze bei Temperaturen, die kennzeichnenderweise unter 260 °C liegen. Wenn solche Salze kondensieren, bilden sich feste Partikel, die zu Ablagerungen in kritischen Zonen führen können, z. B. in der Luftvorwärmanlage bei konventionellen Dampferzeugern. Um diese Probleme zu vermeiden, wird weniger NHI-Präkursor eingespritzt, und die gesamte NO_x-Reduktionsfähigkeit des SNCR-Systems wird generell auf Werte zwischen 30% und 60% begrenzt. Dieses Leistungsniveau konkurriert nicht mit SCR-Systemen und ist unakzeptabel niedrig.

Typische SNCR-Prozesse werden von R. K. Lyon, US-Patent Nr. 3.900.554 und A. M. Dean und andere, US-Patent Nr. 4.624.840 (Exxon Thermal DeNO_x-Prozeß unter Verwendung von gasförmigen Ammoniak) und von J. K. Arandt und andere, US-Patent Nr. 4.208.386 und US-Patent Nr. 4.325.924 (EPRI/Fuel Tech NO_xOUT-Prozeß, unter Verwendung von Flüssigphasenharnstoff) angeführt. Auf die US-Patente Nr. 3.900.554, 4.624.840, 4.208.386 und 4.325.924 wird hierin Bezug genommen. Sowohl der Exxon als auch der Fuel Tech-Prozeß arbeiten vorzugsweise nur innerhalb eines engen Temperaturfensters, charakteristischerweise zwischen 926,67 °C und 1 037,78 °C, sie können aber auch bei etwas niedrigeren Temperaturen unter Zusatz von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen zum Abgas durchgeführt werden. Charakteristischerweise wird bei dem Exxon-Prozeß Wasserstoff und bei dem Fuel Tech-Prozeß Methanol zugesetzt. Man nimmt an, daß der tatsächliche NO-Reduktionsmechanismus eine große Anzahl Radikalreaktionen beinhaltet. Die wichtigste ist:



Bei Anwendung eines Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffzusatzes kann man das normale Temperaturfenster (d. h. 932,22 ± 37,78 °C) verringern, z. B. auf 815,56 °C ± 37,78 °C. Hierbei enthalten ist ein ausreichend hoher Kohlenwasserstoffzusatz zur Erhöhung der Konzentration der Hydroxyl (OH)-Radikale, wodurch die Konzentration der NH₂-Radikale bei niedrigen Temperaturen erhöht und der Ammoniak-Leckverlust verringert werden, nach der Reaktion:

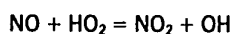


Allerdings ist diese Technik zur Einstellung der optimalen Temperatur für einen SNCR-Prozeß zur Senkung der Werte durch Zusatz von Wasserstoff, Wasserstoffperoxid und Kohlenwasserstoffen auf unter etwa 815,56 °C begrenzt. Unter 760 °C nimmt die Wirksamkeit der NO-Reduktion des SNCR-Prozesses drastisch ab, bis etwa unter 704,44 °C praktisch keine Reduktion mehr stattfindet.

Der hier gebrauchte Begriff „Temperaturfenster“ bedeutet den Temperaturbereich, über den die SNCR-Prozesse bei der Reduktion von NO zu Stickstoff wirksam sind. Bezeichnenderweise gibt es bei sehr hohen Temperaturen keinerlei NO-Reduktion. Wird die Temperatur verringert, nimmt die Wirksamkeit der NO-Reduktion zu, bis bei einer optimalen Temperatur eine maximale

Wirksamkeit der NO-Reduktion erreicht ist. Weitere Reduktionen bei Abgastemperatur verursachen sehr schnell einen erhöhten Ammoniak-Leckverlust und eine verringerte Wirksamkeit der NO-Reduktion, bis die untere Temperaturkante des Temperaturfensters erreicht ist. Der hier verwendete Begriff „optimale Temperatur“ bedeutet die Abgastemperatur, für die die Wirksamkeit der NO-Reduktion des SNCR-Prozesses ein Maximum ist. Der Begriff „SNCR-Prozeß“ bedeutet die Anwendung von einfachen oder kompletten NHi-Präkursoren, die in das Abgas bei Temperaturen innerhalb des Temperaturfensters eingespritzt werden, wobei sich eine selektive, nichtkatalytische Reduktion von NO zu Stickstoff ergibt. Der Begriff „einfache NHi-Präkursoren“ bezieht sich auf Ammoniak oder andere Verbindungen, z. B. Ammoniumhydroxid oder Ammoniumkarbonat oder auf deren Gemische, die Ammoniak (NH₃) bei thermischer Dekompensation freisetzen. Der Begriff „komplexe NHi-Präkursoren“ bezieht sich auf Harnstoff (NH₂)₂CO, Zyanursäure, Biuret, Triuret, Ammelid, andere Amide oder deren Gemische, die anfangs NH₂-Radikale bei thermischer Dekompensation freisetzen.

Eine andere Art eines NO_x-Regelungsverfahrens für Abgas, bei dem NO zu NO₂ oxidiert wird ist in der US-Patentanmeldung mit dem Titel: PROCESS AND APPARATUS FOR REMOVING OXIDES OF NITROGEN AND SULFUR FROM COMBUSTION GASES (Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Stickstoff- und Schwefeloxiden aus Verbrennungsgasen), Serien-Nr. 734.393, von mir am 14. Mai 1985 angemeldet, angeführt. Auf das in der Anmeldung '393 offenbarte Verfahren wird hier als „Jones-Verfahren“ Bezug genommen. Die US-Patentanmeldung, Serien-Nr. 734.393 ist hier durch diesen Hinweis einbezogen. Das Jones-Oxydationsverfahren arbeitet zwischen 426,67°C und 760°C und verwendet einen Kohlenwasserstoff (einen Peroxylinitiator), z. B. Methanol, das in einem Luftträger fein verteilt ist, um hohe Werte für die Oxydation von NO zu NO₂ zu erreichen. Das bevorzugte Temperaturfenster für dieses Verfahren liegt bei 426,67°C bis 760°C. Dieses Verfahren ist eine andere Art eines Dampferzeuger-Einspritzprozesses, der das Peroxylradikal (HO₂) anstatt des Hydroxylradikals (OH) enthält. NO wird zu NO₂ durch folgende Reaktion oxidiert:



Man kann erkennen, daß eine geeignete Temperatur etwa 760°C als Trennlinie zwischen den NO-Reduktionsprozessen vom Typ SNCR (das heißt bei 760°C und höher) und den NO-Oxydationsprozessen vom Typ Jones (das heißt bei 760°C und niedriger) wirkt.

Ziel der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bietet eine Möglichkeit zur Erzielung sehr hoher Niveaus bei der Entfernung von NO_x in der Größenordnung von 70% oder mehr, insbesondere in Situationen, wenn kohlebefeuerte Dampferzeuger oder Müllverbrennungsanlagen bereits Naßabscheider haben. Die Erfindung kann auch solche Leistungsniveaus zur Entfernung von NO_x ohne die Anwendung teurer katalytischer NO_x-Reduktionsverfahren liefern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, verbesserte Verfahren zur Reduzierung von Stickstoffoxiden in Verbrennungsgasen bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Reduktion von NO_x in Verbrennungsabgasen zur Verfügung gestellt. Das Verfahren beinhaltet die Stufen Einspritzen von NHi-Präkursoren in ein Abgas in einer ersten Einspritzzone, wobei das Abgas eine Temperatur über 760°C hat, um NO zu N₂ zu reduzieren. Die zweite Stufe ist das Einspritzen eines Peroxylinitiators in das Abgas in einer zweiten Zone, um das restliche NO zu N₂ zu oxidieren.

Diese und weitere Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden besser verstanden, wenn sie unter Bezugnahme auf die nachfolgende detaillierte Beschreibung, die angefügten Patentansprüche und die beiliegenden Zeichnungen betrachtet werden.

Abbildung 1 ist eine schematische Darstellung eines zweistufigen Dampferzeugers, der für die Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsart eines zweistufigen Einspritzverfahrens verwendet wird, das unter Anwendung der Prinzipien der vorliegenden Erfindung ausgeführt ist.

Abbildung 2 ist eine schematische Schnittdarstellung einer bevorzugten Ausführungsart einer Einspritzdüse, die unter Anwendung der Prinzipien der vorliegenden Erfindung für die Einspritzung von NHi-Präkursoren und/oder Peroxylinitiatoren ausgeführt ist.

Abbildung 3 ist eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsart eines Einspritzsystems für das Einspritzen der NHi-Präkursoren und/oder Peroxylinitiatoren, das unter Anwendung der Prinzipien der vorliegenden Erfindung ausgeführt ist.

Abbildung 4 veranschaulicht ein bevorzugtes Strömungsbild für die NHi-Präkursoren und Peroxylinitiatoren, die durch Einspritzdüsen gemäß der vorliegenden Erfindung eingeleitet werden.

Abbildung 5 ist ein Diagramm, das die Veränderung der NO-Konzentration als Funktion des Mol-Verhältnisses des in das Abgas eingespritzten Harnstoffs zur NO-Konzentration im Abgas bei 910°C und 960°C darstellt.

Abbildung 6 ist ein Diagramm, das die Veränderung von CO in Teilen pro Million (ppm) als Funktion des Mol-Verhältnisses des in das Abgas eingespritzten Harnstoffs zur NO_x-Konzentration im Abgas bei 960°C darstellt.

Abbildung 7 ist ein Diagramm, das die Optimaltemperatur für die Reduktion von NO und den Ammoniak-Slip mit und ohne Kohlenwasserstoff darstellt, wenn Harnstoff entsprechend der Anwendung der Prinzipien der vorliegenden Erfindung eingespritzt wird.

Abbildung 8 ist ein Diagramm, das die prozentuale Umsetzung von NO zu N₂ und von NO zu NO₂ als Funktion des Mol-Verhältnisses des in das Abgas eingespritzten Methanols zu der NO_x-Konzentration im Abgas bei einer Einspritztemperatur von 720°C darstellt.

Abbildung 9 ist ein Diagramm, das die Veränderung der CO-Konzentration als Funktion des Mol-Verhältnisses des in das Abgas eingespritzten Methanols zur NO-Konzentration im Abgas bei einer Einspritztemperatur von 937,78°C darstellt.

Abbildung 10 ist ein Diagramm, das den Ammoniak-Slip in Teilen pro Million als Funktion des Mol-Verhältnisses des in das Abgas eingespritzten Methanols zur NO_x-Konzentration im Abgas bei 720°C darstellt.

Abbildung 1 stellt eine schematische Ansicht eines zweistufigen Dampferzeugers 10 dar, der in Anwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung zur Reduzierung von Stickstoffoxiden in einem Abgasstrom von Vorteil ist. Das Verfahren umfaßt als erstes die Reduktion von NO zu Stickstoff durch Einspritzen von NHI-Präkursoren (z. B. Flüssigphasenharnstoff oder Ammoniumhydroxyd) in das Abgas in einer ersten Einspritzzone 12 bei einer Temperatur über 760°C und als zweites die zusätzliche Reduktion von NO zu Stickstoff durch Oxydation des restlichen NO zu NO₂ und die Reduzierung des Ammoniak-Leckverlustes durch Einspritzen eines Peroxylinitiators, z. B. Wasserstoff, Wasserstoffperoxyd oder Kohlenwasserstoff (z. B. Methanol) in das Abgas in einer zweiten Einspritzzone bei Temperaturen unter 760°C. Zusätzliche NHI-Präkursoren beinhalten Ammoniak und komplexere Verbindungen, z. B. Zyanursäure, Biuret, Triuret, Ammelid oder deren Gemische. Wenn die Abgastemperatur in der ersten Zone 12 unter das optimale Niveau fällt, dann können Wasserstoff, Wasserstoffperoxyd oder Kohlenwasserstoffe (z. B. Methanol) zusammen mit dem NHI-Präkursor eingespritzt werden, um die optimale Temperatur für die NO-Reduktion abzusenken und die Höhe des Ammoniak-Leckverlustes zu verringern. Der Ort der Einspritzung des NHI-Präkursors kann auf mehr als einer Ebene oder einer Stelle im Dampferzeuger liegen, um Temperaturveränderungen zu kompensieren. Wie man in Abbildung 1 erkennt, wird eine Einspritz-Verteilerleitung 16 von einem Verdichter 18 versorgt, der Luft zu den Einspritzdüsen 20 liefert. Ausführungseinzelheiten der Düse 20 kann man aus den Abbildungen 2 und 3 entnehmen, wobei die Druckluft in die Düse 20 am Lufteinlaß 22 eintritt und die Düse am Auslaß 23 verläßt. Der NHI-Präkursor tritt in die Düse am Einlaß 26 ein, passiert die Düse 30, mischt sich mit der Luft im Mischteil 28 und tritt am Auslaß 24 aus. Es wird empfohlen, Vorrichtungen zur automatischen Regelung entweder der Menge Wasserstoff, Wasserstoffperoxyd oder von Kohlenwasserstoff zur Ko-Einspritzung oder für den Einspritzort oder beides an Hand der in der ersten Einspritzzone angeordneten Temperatursensoren vorzusehen. Bevorzugte Einspritzstoffe sind wäßrige Lösungen von Harnstoff oder Methanol oder beides.

Wie vorher erwähnt, fällt die optimale Temperatur für SNCR-Prozesse in ein enges Temperaturfenster. Einer Übersicht über den Stand der Technik ist zu entnehmen, daß die optimale Temperatur 996°C plus oder minus etwa 23,89°C beträgt oder zwischen 954,44°C und 1037,78°C liegt. Ein möglicher Grund für den Unsicherheitsgrad ist, daß die bei diesen hohen Werten gemessenen Temperaturen 10°C bis 65,56°C infolge der Wärmestrahlungsverluste von dem Sensor selbst zu niedrig liegen, sofern nicht Konvektionswärme zugeführt wird (mittels einer Saug-Pyrometertechnik), womit die tatsächliche Temperatur gemessen werden kann. Sämtliche hier angeführten Temperaturen beziehen sich auf die tatsächliche Gastemperatur, wie sie mit einem Saug-Pyrometer gemessen wurde. Nach dem Stand der Technik von Arand und anderen (US-Patent Nr. 4.208.386) wird das Temperaturfenster für Harnstoff in Beispiel 1 erklärt, in dem klar dargestellt wird, daß die optimale Temperatur etwa 996,11°C beträgt auf Basis der in Tabelle 1 angeführten NO-Reduktionswirksamkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein überraschendes Ergebnis, das einen Teil der vorliegenden Erfindung bildet, ist, daß die optimale Temperatur für Harnstoff eindeutig unter 910°C liegt und höchstwahrscheinlich 873,89°C beträgt. Die von Arand und anderen angegebene optimale Temperatur ist eindeutig falsch. Diese überraschende Entdeckung verlangt ein Verfahren, das sich mit den relativ engen Temperaturfenster-Begrenzungen befaßt, von denen man bisher annahm, daß sie für die SNCR-Prozesse anwendbar sind. Bei einer Ausführungsart wird ein einfacher NHI-Präkursor in das Abgas bei höheren Temperaturen in einen oberhalb gelegenen Teil des SNCR-Prozesses eingespritzt, gefolgt von komplexen NHI-Präkursoren, die in das Abgas bei niedrigeren Temperaturen in einen unterhalb gelegenen Teil des SNCR-Prozesses eingespritzt werden. Bei einer anderen Ausführungsart wird der einfache NHI-Präkursor bei Temperaturen von etwa 1037,78°C bis hinab auf etwa 954,44°C eingespritzt, gefolgt von komplexen NHI-Präkursoren, die von etwa 954,44°C bis hinab auf 843,33°C eingespritzt werden. Die optimale Temperatur für den komplexen NHI-Präkursor kann ungefähr 79,44°C niedriger als die optimale Temperatur für den einfachen NHI-Präkursor liegen und somit ein viel breiteres Temperaturfenster liefern, als das im Stand der Technik dargelegt wird. In einer weiteren Ausführungsart konnte ein automatisches Regelsystem angewendet werden, um auf Basis des Eingangs von den Abgastemperatur-Sensoren einfache oder komplexe NHI-Präkursoren in das Abgas durch ein oder mehrere Ebenen von Einspritzdüsen einzuspritzen. Eine weitere für die automatische Regelung geeignete Ausführungsart wäre, ein Gemisch von einfachen und komplexen NHI-Präkursoren in das Abgas durch eine oder mehrere Ebenen von Einspritzdüsen auf der Basis der auf jeder Ebene gemessenen Abgastemperatur einzuspritzen und das Verhältnis von einfachen und komplexen NHI-Präkursoren zu regeln, die zu einer gegebenen Ebene von Einspritzdüsen gefördert werden.

Gibt es in dem SNCR-Prozeß mehr als eine Ebene mit Einspritzdüsen, dann würde (1) bei einer anderen bevorzugten Ausführungsart zusätzlich Verdünnungswasser zusammen mit den NHI-Präkursoren zugegeben werden. Zum Beispiel wäßriger Harnstoff oder Ammoniakhydroxid, man würde den (die) Einsatzort(e) in Richtung kühler, stromabwärts angeordneter Düsen verschieben und/oder den Einsatz einfacher NHI-Präkursoren auf Basis einer automatischen Regelung erhöhen, wenn die Abgastemperatur(en) zu hoch wird (werden) oder (2) das zusammen mit dem NHI-Präkursor eingespritzte Verdünnungswasser reduzieren, den (die) Einsatzort(e) in Richtung wärmer, stromaufwärts angeordneter Düsen verschieben und/oder den Einsatz von komplexen NHI-Präkursoren an Hand der automatischen Regelung erhöhen, wenn die Abgastemperatur(en) zu niedrig wird (werden). Eine derartige automatische Regelung kann auf Basis Input von den Abgastemperatur-Sensoren, den Abgas NO-Analysengeräten oder von beiden ausgelegt werden.

In der vorliegenden Erfindung werden auch geeignete Vorrichtungen zum Einleiten von Einspritzchemikalien angegeben. Obwohl man viele unterschiedliche Techniken anwenden kann, wie z. B. das direkte Einspritzen von Flüssigkeiten und Gasen in das Abgas, wird empfohlen, die Chemikalien für das Einspritzen mit einem Trägergas, z. B. Luft, Dampf, Umluftverbrennungsgas oder deren Gemische vorzumischen. Das Vormischen erfolgt außerhalb des Dampferzeugers in einer geeigneten Apparatur, und somit besteht das sich ergebende Einspritzmedium aus vorgemischten Mengen von Trägergas und Einspritzchemikalien. Eine geeignete Apparatur für die Herstellung des vorgemischten Einspritzmediums enthält eine Trägergasventuridüse, z. B. die obengenannte Düse 20, die die wäßrigen Lösungen der Einspritzchemikalien in das Trägergas zerstäubt und verteilt. Zum Einspritzen mit hoher Geschwindigkeit in das Abgas wird das Einspritzmedium durch eine externe Quelle unter Druck gesetzt, z. B. Luft oder Abgas von dem Verdrängungsdichter 18. Falls gewünscht, kann man an Stelle von Luft Dampf von einem Dampferzeuger verwenden. Durch sorgfältige Ausführung der Zerstäuber- und Verteilerdüse 20 können Druckverluste in der Vormischstufe minimiert werden. Das Einspritzmedium wird dann in das Abgas oder die Luft durch die Düse 20 ausgetragen, die nur an den Wandungen 32 des Dampferzeugers befestigt sein können oder die infolge der Kühlwirkung des Trägergases den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechend im Inneren der Abgaszone liegen können und die an einer inneren Einspritz-Verteilerleitung angebracht sind. Die tatsächliche Ausführung und die Lage der Düsen und des Einspritzsystems können von den vom Dampferzeuger auferlegten physikalischen Beschränkungen, dem Grad der gewünschten NO_x-Entfernung und weiterer Parameter, z. B. der Abgastemperatur, Zusammensetzung und Geschwindigkeitsverteilung abhängen.

Das zweistufige Einspritzverfahren für Dampferzeuger der vorliegenden Erfindung liefert die überraschenden und bedeutenden Vorteile einer Erhöhung der Gesamt-NO-Umsetzung und Verringerung des Ammoniak-Leckverlustes im Vergleich mit einem SNCR-Prozeß, der an sich unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde. Sogar wenn ein SNCR-Prozeß unter abweichenden Bedingungen betrieben wird, ist es nicht möglich, einen größeren Umsetzungsgrad für NO mit entsprechend geringem Ammoniak-Leckverlust zu erreichen, als das mit einem 2-Stufen-Einspritzverfahren für Dampferzeuger der vorliegenden Erfindung unter gleichen Bedingungen möglich ist. Umgekehrt könnte man mit dem Jones-Verfahren zur Oxydation von NO zu NO₂ in der Lage sein, ziemlich hohe NO-Umsetzungswerte zu erreichen, aber sogar wenn ein geringer Wert der NO-Reduktion zu Stickstoff in einem stromaufwärts gelegenen SNCR-Prozeß erfolgen würde, dann ist der gesamte NO-Umsetzungswirkungsgrad des zweistufigen Prozesses der vorliegenden Erfindung größer als wenn das Jones-Verfahren an sich betrieben würde. Die überraschenden Vorteile des signifikant verringerten Ammoniak-Leckverlustes werden im Stand der Technik nicht ausgewiesen. Ein weiterer Vorteil des zweistufigen Einspritzprozesses für Dampferzeuger besteht darin, daß das restliche in der zweiten Stufe zu NO₂ umgesetzte NO durch Naßabscheider oder andere im Stand der Technik von Jones dargelegte Techniken entfernt werden kann, wodurch sehr hohe Leistungsniveaus bei der NO_x-Entfernung (d. h. 80 % oder mehr) erreicht werden, ohne die Schwierigkeit hinsichtlich entsprechend hoher Werte des Ammoniak-Leckverlustes, der sich durch die Arbeitsweise eines SNCR-Prozesses an sich ergibt. Diese und weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden in den folgenden spezifischen Ausführungsbeispielen beschrieben.

Der zweistufige Einspritzprozeß für Dampferzeuger für die NO_x-Regelung hat beträchtliches Interesse zur großtechnischen Anwendung bei kohlebefeuerten Dampferzeugern und Festabfall-Verbrennungsanlagen gefunden. Man hat festgestellt, daß die Anwendung bei kohlebefeuerten Dampferzeugern im allgemeinen einfacher ist als bei Festabfall-Verbrennungsanlagen, da es höhere Anfangs-NO_x-Werte, die etwas geringere Mol-Verhältnisse von Chemikalien zu NO_x für die gleichen Leistungsniveaus erfordern sowie einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt in der Flugasche gibt, was zu einem effektiveren Methanoleinsatz in der zweiten Stufe führt. An Hand eines Beispiels erfolgt eine detaillierte Beschreibung zur Anwendung des zweistufigen Dampferzeuger-Einspritzprozesses in einer Festabfall-Verbrennungsanlage zur Erreichung einer NO_x-Entfernung von 72 % ohne Naßwäscher und von 81 % mit Naßwäschern des stromabwärtigen Abgases.

Ausführungsbeispiele

Beispiel I

Die Bedingungen in einer aktuellen städtischen 300-t/d-Festabfall-Verbrennungsanlage wurden in einem Verbrennungstunnel nachgebildet, um die exakte Wirkungsweise des zweistufigen Einspritzprozesses für Dampferzeuger für die NO_x-Regelung zu bestimmen. Diese Tests beinhalteten das Eintragen von aufgefangener Flugasche aus dem elektrostatischen Abscheider an der Müllverbrennungsanlage, um den Einfluß der Asche auf die Verfahrensschemie zu ermitteln. Die Asche-Eintraggeschwindigkeit betrug 3,0 Grain/SCF (1 Grain = 0,0648 g) oder etwa 7 000 mg/Norm m³ (Nm³).

Die Anfangszusammensetzung des Abgases vor dem Einspritzprozeß in die im Dampferzeuger der Abbildung 1 dargestellte Zone 34 (Zone A) ist typisch wie folgt (Volumen-%, Basis trocken):

NO	125 ppm	HCl	840 ppm
NO ₂	5 ppm	SO ₂	60 ppm
NO _x	130 ppm	SO ₃	3 ppm
CO	30 ppm	HF	15 ppm
O ₂	12 %	Asche	7 000 mg/Nm ³
CO ₂	10%		

Der Wasserdampfgehalt des Abgases beträgt charakteristischerweise 9 Volumen-%.

In der Einspritzzone der ersten Stufe wird eine wäßrige Lösung von Harnstoff oder Ammoniak-Hydroxid in das querströmende Abgas eingespritzt unter Verwendung einer Apparatur (z. B. wie sie oben beschrieben und in der Abbildung 1, 2 und 3 dargestellt ist) zum Vormischen der Einspritzchemikalien und des Trägergases, z. B. Luft oder Dampf. Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird bei diesem Beispiel ein Rotationsgebläse zur Erzeugung von Druckluft als Träger zu den Einspritzdüsen über Verteilerleitung 16 verwendet. Die Trägergasmenge beträgt ungefähr 6 Ma.-% des gesamten Abgasstromes der Müllverbrennungsanlage. Die Einspritzchemikalie wird in der Einspritzdüse 20 mit dem Trägergas gemischt. Die Einspritzdüse 20 geht durch die Dampferzeugerwandung 32 hindurch und enthält die Anschlüsse 22 bzw. 26 für Trägergas und die Einspritzchemikalie, Vorrichtung 38 zur Entfernung der Einspritzdüse 30 zur Wartung außerhalb des Dampferzeugers, Vorrichtung 30 (die Einspritzdüse 30 für Chemikalien) zur Zerstäubung und/oder Verteilung und Vormischung der Einspritzchemikalie mit dem Trägergas in dem Venturi-Teil 40 der oberhalb des Auslasses 24 angeordneten Düse 20. Der Auslaß 24 ist so ausgeführt, daß er eine Einspritzung der vorgemischten Mengen des Trägergases und der Einspritzchemikalie (NHi-Präkursor oder Peroxylinitiator) mit hoher Geschwindigkeit erreicht. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel, am besten in Abbildung 3 dargestellt, arbeitet die Einspritzdüse bei Schall- oder Unterschallgeschwindigkeit, und es sind tangentialausgerichtete Einspritzvorrichtungen 42 an den Seitenwänden eingesetzt, um ein tangentiales Strömungsbild zu erzeugen und eine sehr schnelle Mischung zu fördern sowie ein gedalltes Strömungsbild in den Massestrom des Abgases zu induzieren. Es ist eindeutig, doppeltrichterförmige Düsen für Unterschall-Einspritzgeschwindigkeiten vorzusehen oder ein inneres Einspritzrohr und über dem Abgasquerschnitt angeordnete Mehrfachdüsen anzubringen, um ein verbessertes Mischen und/oder, wenn erforderlich, eine bessere Flächendeckung zu fördern.

Obwohl mit dem vorliegenden Beispiel die Verwendung einer verdünnten wäßrigen Harnstofflösung für die erste Stufe des zweistufigen Einspritzverfahrens beschrieben wird, wäre eine andere Alternative die Verwendung einer wäßrigen Ammoniumhydroxid-Lösung. Das Ammoniumhydroxid würde sofort NH₃-Dampf nach Erhitzen in der Abgaszone freisetzen, wohingegen nach thermischer Dekompensation von Harnstoff [chemische Formel (NH₂)₂CO] freigesetzte NH₂ nicht auftreten würde, bis eine ausreichende Wasserverdampfung aus den Tropfen zu einer Harnstoffübersättigung und/oder Kristallisation in den Tropfen führt. Deshalb kann durch Erhöhung der Verdünnung oder der Tropfengröße das Freisetzen von NH₂ aus der Harnstofflösung in das Abgas in einem bestimmten Umfang verzögert werden, um dadurch eine innigere Mischung mit dem

Abgas und infolgedessen eine bessere Flächendeckung zu ermöglichen. Das kann vorteilhaft sein im Vergleich zu Ammoniumhydroxid in Abhängigkeit von der Dampferzeugergröße, den Anforderungen an die NOx-Regelung, den Temperaturgrad und den Geschwindigkeitsverteilungsfehlern, der Lage der Einspritzdüsen und der Beschränkungen der Verweilzeit.

Wie im Diagramm der Abbildung 5 dargestellt, ergab ein Mol-Verhältnis von Harnstoff zu NO von 1,4 eine 72%ige Umsetzung von NO zu Stickstoff bei 910°C von einem Ausgangsniveau von 125 ppm NO. Wie ebenfalls in Abbildung 5 gezeigt, gibt es ein Ammoniak-Slip von 35 ppm bei einem Harnstoff/NO Mol-Verhältnis von 1,4. In Abbildung 6 ist dargestellt, daß bei einer Einspritztemperatur von 960°C und bei einem Harnstoff/NO Mol-Verhältnis von 1,4 auch eine entsprechende Erhöhung der CO-Emission von 13 ppm entsteht. An diesem Punkt ist die Veränderung der Abgaszusammensetzung wie folgt:

Zone A, Abb. 1 Vor der Einspritzung in der 1. Stufe		Zone B, Abb. 1 Nach der Einspritzung in der 1. Stufe
NO	125 ppm	35 ppm
NO ₂	5 ppm	5 ppm
NOx	130 ppm	40 ppm
CO	30 ppm	43 ppm
NH ₃	Null	

Wenn die Temperatur in der Einspritzzone 12 der ersten Stufe von optimalen Werten abweicht, verschlechtert sich die Wirksamkeit der Entfernung von NOx, sofern nicht Korrekturmaßnahmen ausgelöst werden. Unter diesen Maßnahmen wäre die automatische Regelung der Stelle in dem Dampferzeuger, an der Harnstoff auf der Basis des Temperatur-Sensor-Inputs eingespritzt wird und die Verwendung von mehr als einer Einspritzebene, wie in Abbildung 1 dargestellt. Eine weitere Alternative ist das Zusammeneinspritzen eines Kohlenwasserstoffes mit dem NHi-Präkursor, um eine Verringerung der Optimaltemperatur zu erreichen. Dieser Einfluß ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt, aus der man erkennen kann, daß ohne CO-Einspritzung von Kohlenwasserstoff – wenn die Temperatur unter das optimale Niveau fällt, dann der NH₃-Leckverlust drastisch zunimmt und sich die Wirksamkeit der NO-Entfernung dramatisch verschlechtert. Diese beiden umgekehrten Effekte kann man bei Temperaturen im Bereich von 760°C bis 982,22°C durch Co-Einspritzen von Kohlenwasserstoff kompensieren. Wenn die CO-Emissionen einen Begrenzungsfaktor darstellen, wird durch eine Co-Einspritzung von Wasserstoff oder Wasserstoffperoxid auch der gleiche Effekt erreicht. Bei der bevorzugten Ausführungsart dieses Beispiels wird der wäßrigen Harnstoff-Lösung Methanol für das Co-Einspritzen von Kohlenwasserstoff zugemischt, und die Methanolmenge wird automatisch auf der Basis von Input-Signalen der Temperatursensoren geregelt.

Kommen wir z. B. zurück und beziehen uns auf Abbildung 8, so ergibt sich bei einem Mol-Verhältnis von Methanol zu NO von 0,5 am Eingang zur Einspritzzone der zweiten Stufe eine 24%ige Umsetzung von NO zu NO₂ plus 5% Umsetzung von NO zu Stickstoff bei 720°C in Gegenwart von 7 000 mg/Nm³ Müllverbrennungs-Flugasche und 25 ppm Ammoniak. Es ist bekannt, daß Flugasche unverbrannten Kohlenstoff enthält, der etwas die Effektivität der NO-Umsetzung der zweiten Stufe beeinträchtigt. Wie in Abbildung 8 dargestellt, erreicht man bei Nichtvorhandensein von Asche (oder wenn der Kohlenstoffgehalt der Asche sehr niedrig ist) mit dem gleichen Mol-Verhältnis von Methanol zu NO (ungefähr 0,5) etwa eine 45%ige Umsetzung von NO zu NO₂ plus etwa 7% Umsetzung von NO zu Stickstoff bei 720°C in Gegenwart von 25 ppm Ammoniak. Ammoniak ist infolge des Ammoniak-Slips aus der ersten Stufe in der zweiten Stufe vorhanden.

Der Ammoniak-Slip wird in der Einspritzzone der zweiten Stufe gemäß Abbildung 10 reduziert, wobei inklusive eines Flugascheintrags eine 40%ige Reduktion in aktuellen Tunnelverbrennungstests ermittelt wurde. Es wurde festgestellt, daß die CO-Emissionen um 28 ppm in Abbildung 9 zunehmen, woraus man erkennt, daß der Einfluß der Flugasche zu einem signifikanten Anstieg der CO-Emissionen führt, verglichen mit aschefreien Bedingungen oder solchen mit niedriger Kohlenstoffasche. An dieser Stelle sind die Veränderungen der Abgaszusammensetzung unter Verwendung eines Mol-Verhältnisses von Harnstoff/NO in der ersten Stufe von 1,4 und eines Mol-Verhältnisses von Methanol zu NO in der zweiten Stufe von 0,5 wie folgt:

	Zone A, Abb. 1 Vor Einspritzung in der 1. Stufe	Zone B, Abb. 1 Nach Einspritzung in der 1. Stufe und vor der 2. Stufe	Zone C, Abb. 1 Nach Einspritzung in der 2. Stufe
NO	125 ppm	35 ppm	22 ppm
NO ₂	5 ppm	5 ppm	15 ppm
NOx	130 ppm	40 ppm	37 ppm
CO	30 ppm	43 ppm	71 ppm
NH ₃	Null	35 ppm	21 ppm
Harnstoff NO	= 1,4 Molar	Methanol NO = 0,5 Molar	
Temperatur	= 1 670°F	Temperatur = 1 330°F	

An dieser Stelle beträgt die NOx-Entfernung 72%. Unter der Voraussetzung, daß 80% des NO₂ in einem nachgeordneten Naßwäscher oder Zerstäubungstrockner entfernt werden, beläuft sich die gesamte NOx-Entfernung auf 81%, von 130 ppm auf 25 ppm. Dieses Wirkungsniveau der NOx-Entfernung ist direkt mit den SCR-Prozessen mit Katalysator vergleichbar und ist viel höher als die NOx-Entfernung von 69% (das heißt von 130 ppm auf 40 ppm), die bei Anwendung eines SNCR-Prozesses unter gleichen Bedingungen in einer einstufigen Hochtemperatur-Einspritzzone zu erwarten wäre.

Beispiel II

Es wurden Tests in einem mit Quarz ausgekleideten 0,5 MMBTU/h-Verbrennungstunnel bei einer Abgasströmungsgeschwindigkeit von ungefähr 25 SCFM durchgeführt. Mit der Hauptverbrennungsluft wurde Stickstoffdioxid eingeführt, Ammoniak wurde mit Verdünnungsluft am Durchlaßteil und Methanol 11 Zoll stromabwärts unter Verwendung eines Trägergases eingespritzt. Die Tests erfolgten bei einer Abgastemperatur von 648,89°C an der Methanol-Einspritzstelle. Das Abgas wurde am Ausgang des Verbrennungstunnels mit Hilfe von zwei wassergekühlten Sonden aufgefangen, eine für das kontinuierliche Gasanalysensystem und eine für die Ammoniak-Auffangvorrichtung. Die Verweilzeit des Gases im Verbrennungstunnel betrug etwa eine Sekunde. Ammoniak wurde bestimmt, indem man die Verbrennungsprodukte durch eine Prallvorrichtung leitete, die verdünnte Schwefelsäure enthielt, und indem man die Pralllösungen für Ammoniak mit einer ionenspezifischen Elektrode analysierte. Ammoniak-Konzentrationen wurden auf Basis des Durchschnitts aus dreifachen Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1

Test-Bedingungen:	Feuerungsgeschwindigkeit: 0,5 MMBTU/h
	Brennstoff: Erdgas
	Brennersystem: quarzausgekleideter Verbrennungstunnel
	Einspritztemperatur: 648,89°C
	Methanol/NO Molar: 2,2

Ergebnisse:	ppmv-Konzentrationen					
	NO	NO ₂	NO _x	NH ₃	%NO _x -Red.	%NH ₃ -Red.
1. Grundbedingungen	294	5	299	0	n/a	n/a
2. Nur NH ₃ -Einspritzung	288	5	293	90	2%	0%
3. Nur Methanol-Einspritzungen	15	218	233	0	22%	n/a
4. Berechnete prozentuale NO _x -Red.	$2\% + (22\% \times 98\%) = 23,6\%$					.
5. Tatsächliche prozentuale NO _x -Red. unter Anwendung einer zweistufigen Einspritzung	15	197	212	41	29%	54%

Obgleich die Temperatur von 648,89°C zu niedrig ist, um einen vertretbaren Wert der NO-Reduktion zu Stickstoff mit Ammoniak-Einspritzung zu ermöglichen, wurden tatsächlich ungefähr 2% erzielt. Mit Einspritzung nur von Methanol bei dem Jones-Prozeß wurde eine Reduktion von NO zu Stickstoff von 22% erreicht. Zählt man diese beiden unabhängigen Ergebnisse zusammen, kann man erwarten, daß der kombinierte Zweistufen-Prozeß mittels der praktischen Anwendung der Prinzipien der vorliegenden Erfindung eine Reduktion von 23,6% NO zu Stickstoff erbringt. Tatsächlich wurde eine Reduktion von NO zu Stickstoff von 29% erreicht, womit alle Erwartungen bei 648,89°C übertroffen wurden. Im Stand der Technik werden keine Einspritzverfahren für Dampferzeuger angegeben, die eine 29%ige Reduktion von NO zu Stickstoff bei derart niedrigen Mol-Verhältnissen oder bei einer derart niedrigen Temperatur erzielen. Außerdem wurde gleichzeitig eine 54%ige NH₃-Reduktion beobachtet. Während der Arbeitsweise des zweistufigen Einspritzsystems wurde die NO-Zuführung unterbrochen, und der Reduktionsgrad von NH₃ fiel von 54% auf nur 10%. Es wird angenommen, daß die Gegenwart von NO₂ für hohe Werte der Reduktion des Ammoniak-Leckverlustes wichtig ist.

Beispiel III

In einem 10 MMBTU/h mit Rohöl gefeuerten Dampferzeuger wurden zusätzliche Tests durchgeführt. Es wurde Rohöl mit einem Schwefelgehalt von 1,2% unter Verwendung eines Brennerdruckrohrs mit Dampferstäuber verbrannt. In den oberen Ofen wurde wäßriger Harnstoff bei einer Temperatur von ungefähr 843,33°C eingespritzt. Methanol wurde, wie in Abbildung 1 dargestellt, zwischen nebeneinanderliegende Dampferzeugerrohre in einen Bereich eingespritzt, in dem die Temperatur des querströmenden Abgases 637,78°C betrug. Das Mol-Verhältnis von Harnstoff zu NO_x betrug etwa 0,3 und das Mol-Verhältnis von Methanol zu NO_x etwa 1,7. Am Ausgang des Dampferzeugers wurden Abgasproben unter Verwendung einer vereinten Prallvorrichtung und eines kontinuierlichen Chemilumineszenz-Analysengerätes für NO-NO_x entnommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Prüf-Bedingungen:	Feuerungsgeschwindigkeit:	10 MMBTU/h
	Brennstoff:	Rohöl
	Brennersystem:	Dampferzeuger und Brenner mit Dampferstäubei
	Einspritztemperatur:	637,78°C
	Methanol/NO Molar:	1,7
	Harnstoff/NO Molar:	0,3

Ergebnisse:	NO	ppmv-Konzentrationen		%NOx-Red.
		NO ₂	NOx	
1. Grundbedingungen	270	10	280	n/a
2. Nur Harnstoff-Einspritzung	235	10	245	13%
3. Nur Methanol-Einspritzung	70	151	221	21%
4. Berechnete prozentuale NOx-Red.	13% + (21% × 87%) = 30%			
5. Tatsächliche prozentuale NOx-Red. unter Anwendung einer zweistufigen Einspritzung	55	135	190	32%

Obwohl 843,33°C für SNCR-Prozesse noch durchaus niedrig sind und obgleich sogar der Harnstoffinjektor eine geringe Abgasflächendeckung lieferte, würde eine 13%ige Reduktion von NO zu Stickstoff nur mit Harnstoff in der ersten Einspritzzone erzielt. Bei einer Einspritzung nur mit Methanol in der zweiten Zone wurde eine 21%ige Reduktion von NO zu Stickstoff erreicht. Die erwartete prozentuale NOx-Reduktion auf der Grundlage von Berechnungen betrug 30%, die tatsächliche prozentuale NOx-Reduktion unter Anwendung des zweistufigen Einspritzverfahrens dieser Erfindung betrug 32%. Das günstige Ergebnis einer 32%igen Umsetzung von NO zu Stickstoff trat bei 637,78°C auf, gut unter der vorher erkannten niedrigsten Temperaturschwelle für die SNCR-Technik von 704,44°C. Wiederum werden im Stand der Technik keine Einspritzverfahren für Dampferzeuger angeführt, die eine 32%ige Reduktion von NO zu Stickstoff bei Temperaturen unter 637,78°C erreichen. Die obigen Beschreibungen der bevorzugten Ausführungsarten für die Entfernung von NOx aus Abgasströmen gelten erläuternden Zwecken. Es ist nicht beabsichtigt, die vorliegende Erfindung infolge von offenkundigen Abweichungen von Erfahrungen in der Technik auf die oben beschriebenen speziellen Ausführungsarten zu begrenzen. Der Umfang der Erfindung ist in den folgenden Patentansprüchen definiert.

Fig. 1

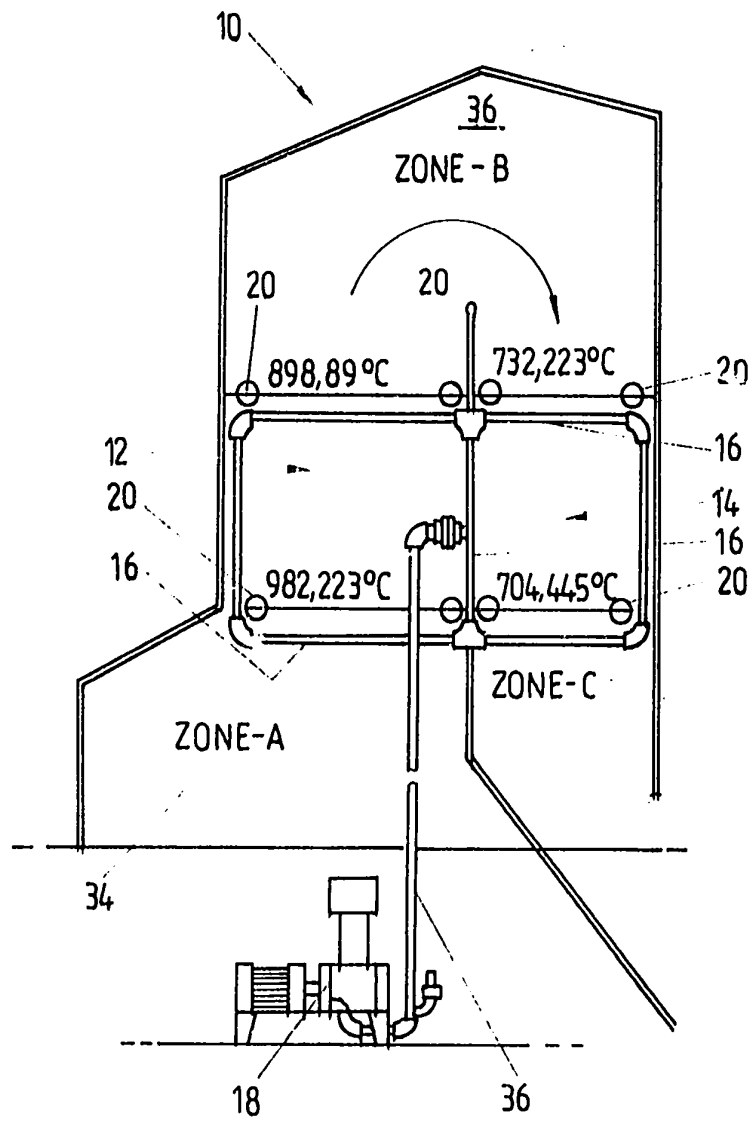


Fig. 2

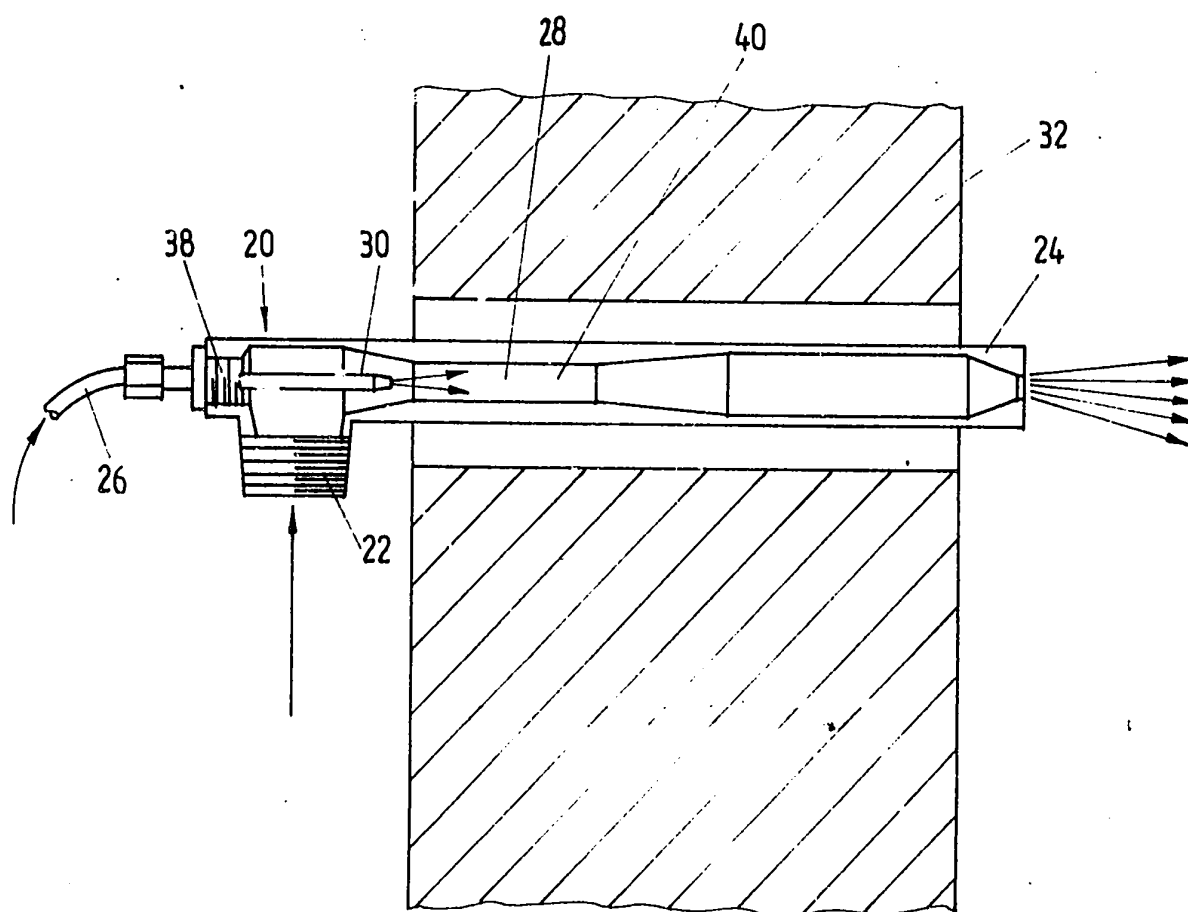


Fig. 3

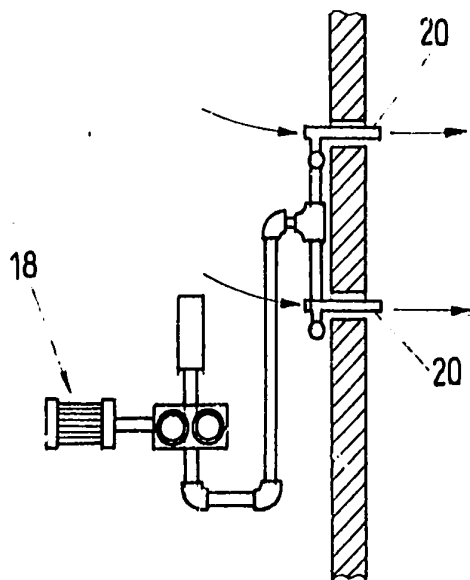


Fig. 4

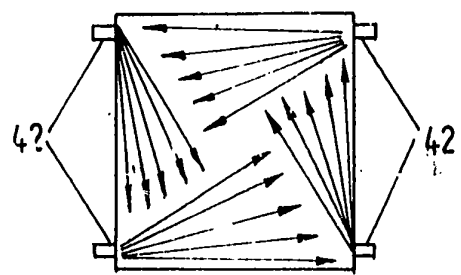


Fig. 5

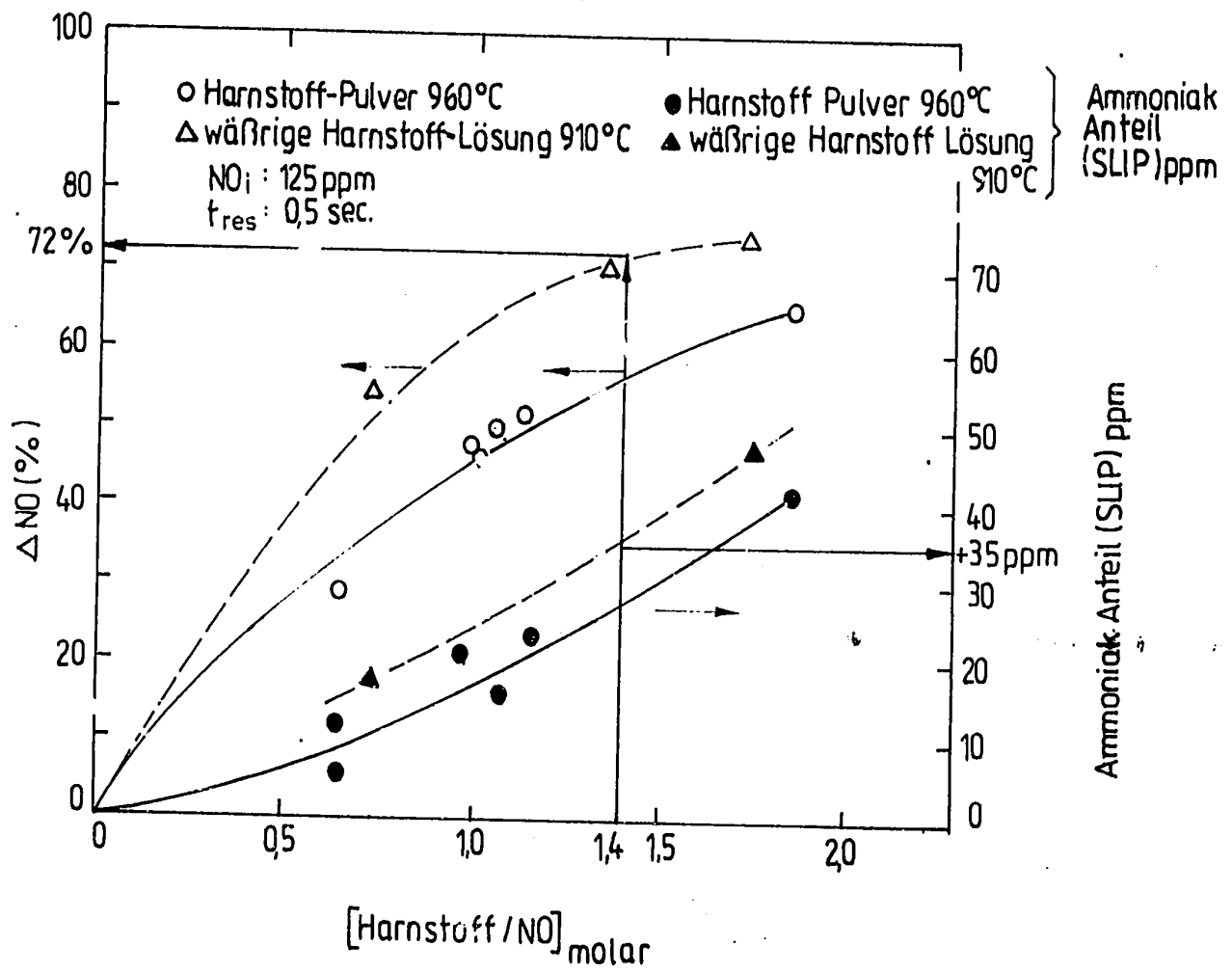


Fig. 6

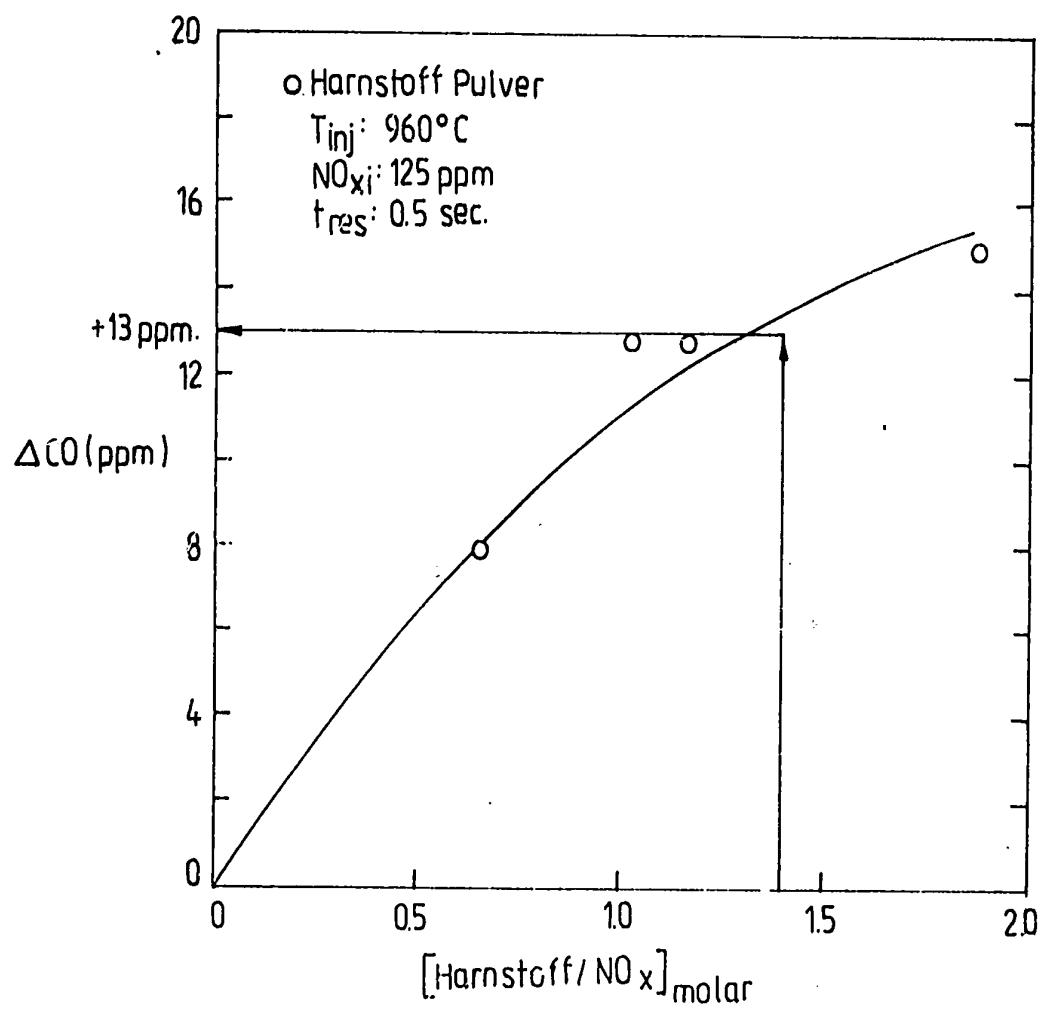


Fig. 7

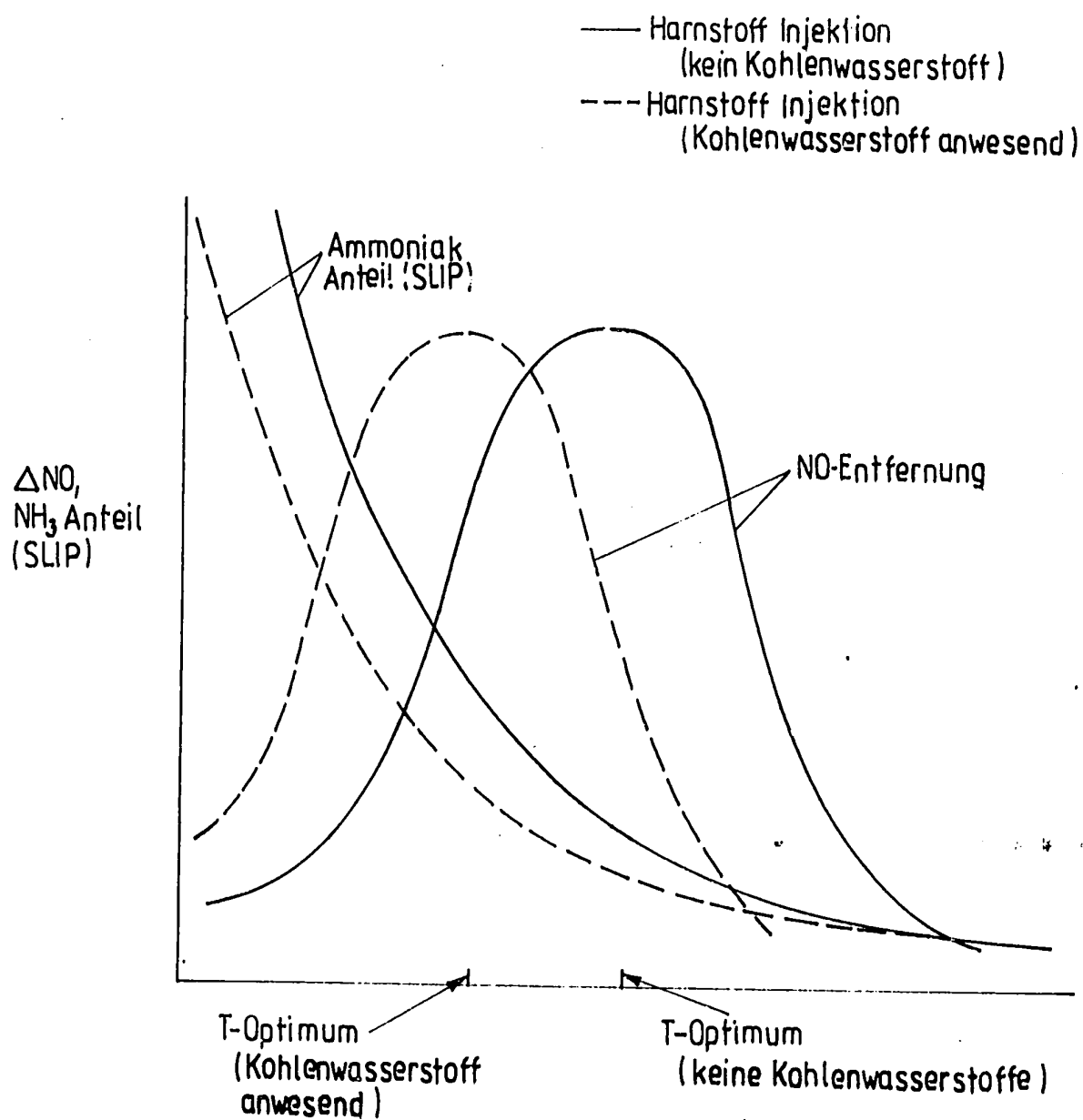


Fig. 8

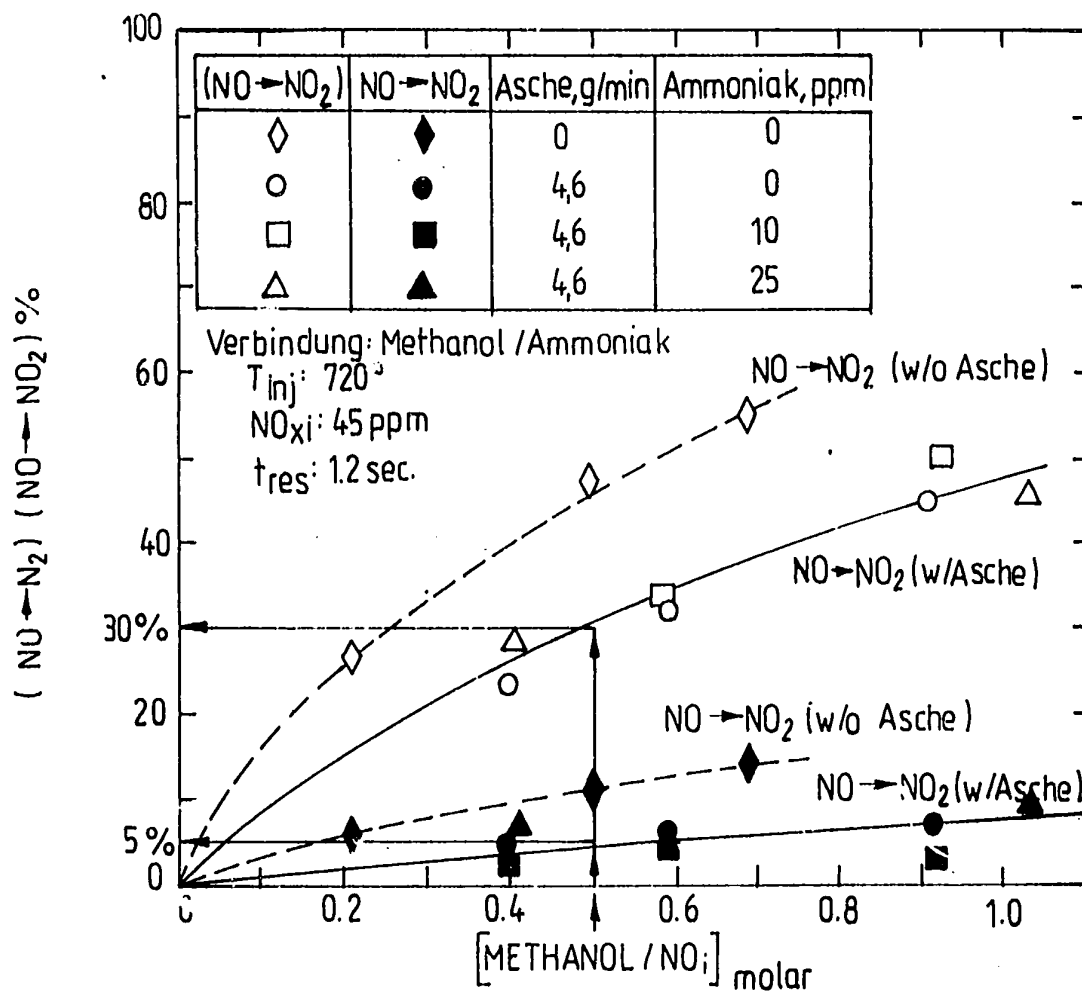


Fig. 9

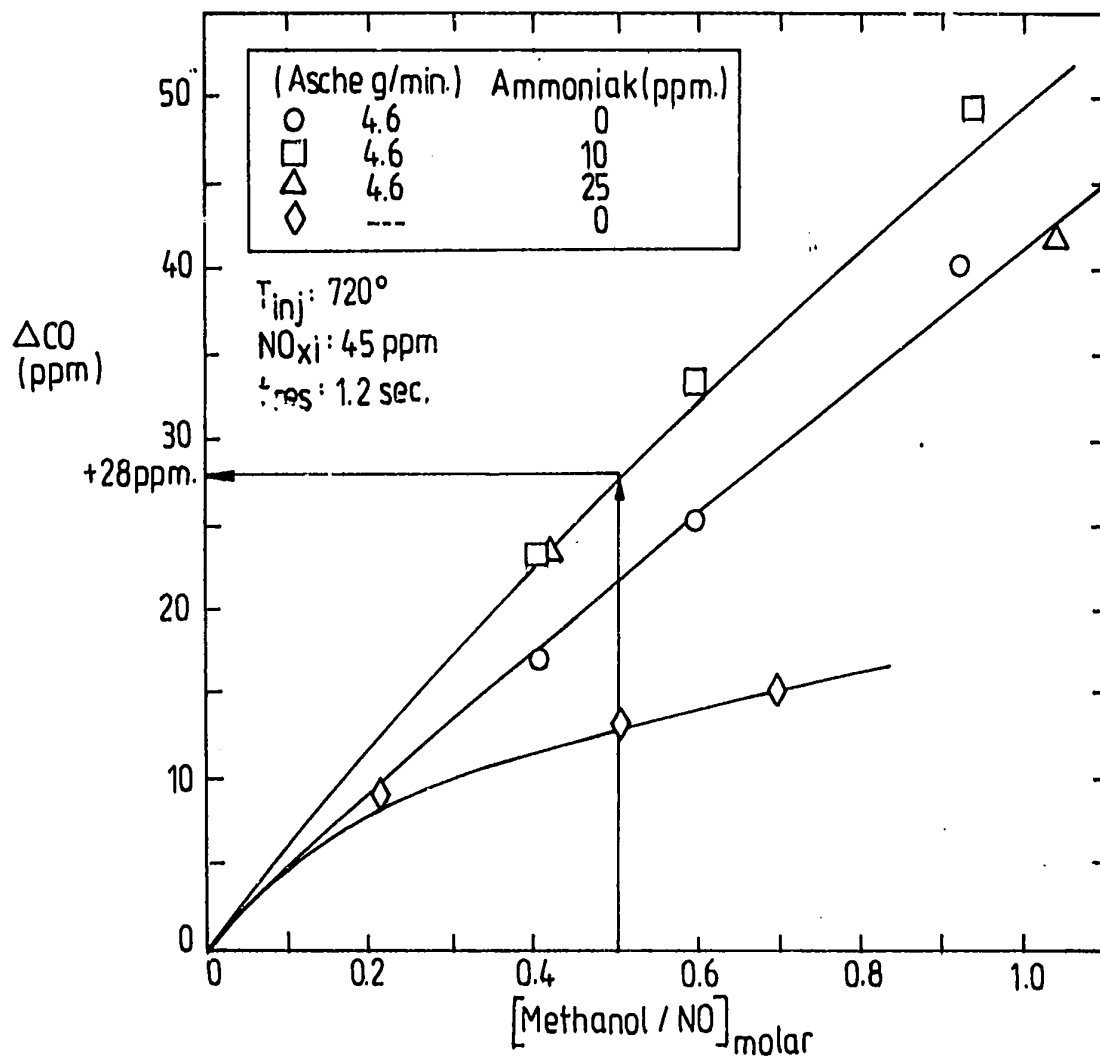


Fig. 10

