



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8403184**

Nederland

⑬ NL

- ⑤④ **Werkwijze voor het regelen van de hoeveelheid toe te voeren reductiemiddel bij de katalytische reductie van NO in rookgassen.**
- ⑤① Int.Cl.: B01D 53/36.
- ⑦① Aanvrager: L. & C. Steinmüller G.m.b.H. te Gummersbach, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦④ Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ②① Aanvraag Nr. 8403184.
- ②② Ingediend 18 oktober 1984.
- ③② Voorrang vanaf 18 oktober 1983.
- ③③ Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3337793 .
- ⑥② - -

- ④③ Ter inzage gelegd 17 mei 1985.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Titel: Werkwijze voor het regelen van de hoeveelheid toe te voeren reductiemiddel bij de katalytische reductie van NO_x in rookgassen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het regelen van de hoeveelheid toe te voeren reductiemiddel, in het bijzonder NH_3 bij de katalytische reductie van NO_x in rookgassen, die vrijkomen uit een met fossiele brandstoffen gestookte verbrandingsinrichting, waarbij
5 de stelgrootheid voor de toe te voeren hoeveelheid reductiemiddel aan de hand van de aan de verbrandingsinrichting toegevoerde hoeveelheid verbrandingslucht of de uitstromende rookgashoeveelheid en de NO_x -concentratie stroomafwaarts vóór de katalysator bij een tevoren vastgestelde reductiemiddel/ NO_x -stoichiometriefactor vastgesteld wordt
10 door beïnvloeding van de stoichiometriefactor.

Bij de verbranding van fossiele brandstoffen ontstaat naast andere schadelijke stoffen het in hoge mate milieu-belastende NO_x . Ter vermindering van de NO_x -emissie uit met dergelijke brandstoffen gestookte verbrandingsinrichtingen zijn werkwijzen bekend, waarbij onder toepassing
15 van een reductiemiddel, zoals b.v. NH_3 , in aanwezigheid van een katalysator, zoals b.v. vanadiumverbindingen op titaanoxydragers, een reductie van NO_x tot moleculaire stikstof en waterdamp plaatsvindt.

Het is bekend het reductiemiddel te doseren afhankelijk van de hoeveelheid rookgas, die uit de verbrandingsinrichting komt en van de
20 NO_x -concentratie stroomafwaarts, vóór de katalysator. Als alternatief voor de rookgashoeveelheid wordt ook vaak de hoeveelheid verbrandingslucht, die aan de verbrandingsinrichting toegevoerd wordt, gebruikt als stuurgrootheid. De stelgrootheid voor de hoeveelheid toe te voeren reductiemiddel wordt verkregen door multiplicatieve verbinding van deze
25 ingangssignalen met een tevoren vastgestelde reductiemiddel/ NO_x -stoichiometriefactor. De stoichiometriefactor is daarbij afhankelijk van de grootte van de inrichting en de constructie van de reductiereactor (werkzaam katalysator-contactoppervlak) op een constante waarde van 0,7-0,1 ingesteld. Een dergelijke vaste instelling heeft echter als con-
30 sequentie, dat als vergelijkingsgrootheid voor de stoichiometriefactor van de maximaal optredende NO_x -concentratie gebruikt gemaakt moet worden om de wettelijke emissiegrenswaarden te kunnen halen.

8403184

Bij een dergelijke uitvoering van de werkwijze houdt men er echter geen rekening mee, dat de katalysator aan een zekere veroudering vanwege contaminatie door SO_x in het rookgas onderworpen is. Hetzelfde effect hebben de stofdeeltjes in het rookgas, die tot een vervuiling van de katalysator-contactoppervlakken aanleiding geven en een erosie van het katalysatormateriaal tengevolge van de toevoer onder druk aanleiding geven. Dit alles tezamen leidt tot een afname van de activiteit resp. verschuiving van de activiteitscurve van de katalysator bij toenemende bedrijfsduur. Op grond van de van tevoren vastgestelde stoichiometrie-factor wordt derhalve bij de bekende regeling in de loop van de tijd het reductiemiddel in overmaat toegevoerd.

Deze overmaat van niet gereageerd reductiemiddel is niet alleen vanuit het oogpunt van bedrijfskosten nadelig, maar veroorzaakt ook een hele serie technische problemen. Het niet-gereageerde reductiemiddel kan met de in het rookgas aanwezige schadelijke stoffen verbindingen aangaan, waarvan het dauwpunt ligt onder de koudgastemperatuur van de luchtvoorverwarmer, die achter een verbrandingsinrichting is aangebracht. Zo kan bijvoorbeeld uit het als reductiemiddel toegevoegde ammoniak en de SO_x uit het rookgas ammoniumsulfaat en ammoniumbisulfaat gevormd worden, die tengevolge van de afkoeling van het rookgas in de luchtverwarmer beneden een temperatuur van ca. 220°C als afzettingen op de warmtewisselaaroppervlakken neerslaan. Daardoor wordt de warmteoverdracht verminderd, zodat de standtijd van de warmtewisselende oppervlakte van een luchtvoorverwarmer niet alleen door corrosie, maar ook door de in overmaat toegegeven hoeveelheid reductiemiddel beperkt wordt. Niet te onderschatten is ook het feit, dat de mogelijkheid om de bij de navolgende rookgasontzwaveling gewonnen eindprodukten verder af te zetten, bijvoorbeeld voor een verdere verwerking als bouwstof, in dezelfde mate verslechtert als de concentratie aan verontreinigingen, dus ook niet-gereageerd reductiemiddel, toeneemt. Een mogelijke deponie van de bij de rookgasontzwaveling vrijkomende reactieprodukten kan vanwege de daarmee verbonden hoge kosten, evenals de mogelijke schadelijke werking voor het milieu van deze stoffen, niet als alternatief in aanmerking genomen worden.

Deze nadelen hebben betrekking op een verbrandingsinrichting, die normaal bedreven wordt, maar deze problemen verveelvoudigen zich

8403184

bij krachtcentrales, die ter aanpassing aan het momentane energieverbruik regelmatig in en uit bedrijf genomen moeten worden of bij lagere deelbelasting bedreven moet worden. De basis voor deze problemen ligt in de temperatuur-afhankelijke activiteitscurve van de katalysator.

- 5 Afhankelijk van het materiaal ontwikkelt de katalysator zijn maximale activiteit bij een rookgastemperatuur tussen 250 en 400°C, waarbij naar de kant van de lagere temperaturen een sterke afname optreedt.

10 In het bijzonder bij het in bedrijf nemen van een verbrandingsinrichting maar ook bij het uit bedrijf nemen of bij extreem lage deelbelastingen hebben de rookgassen, die uit de verbrandingsinrichting stromen een lagere temperatuur. Bij toepassing van de bekende regeling met een op normale belasting berekende en vast ingestelde stoechiometriefactor, wordt daarbij dan een groot overschot aan niet-gereageerd reductiemiddel achter de katalysator veroorzaakt.

- 15 Het doel van de uitvinding is derhalve de werkwijze, die in de inleiding beschreven is, op die manier verder te ontwikkelen, dat een optimalisatie van de toe te voeren hoeveelheid aan reductiemiddelen mogelijk wordt voor alle soorten belastingen van een verbrandingsinrichting, zodat een overschot aan reductiemiddel stroomafwaarts achter de katalysator vermeden wordt. De afname van de katalysatoractiviteit met
20 toenemende bedrijfstijd moet daarbij gelijktijdig in rekening gebracht worden.

Volgens de uitvinding wordt dit doel bereikt, doordat de NO_2 -concentratie stroomafwaarts achter de katalysator als primaire en
25 de rookgastemperatuur vóór de katalysator als secundaire correctiegrootheid op de regeling teruggevoerd worden en de ingestelde stoechiometriefactor dusdanig beïnvloeden, dat met behoud van de NO_x -emissiegrenswaarde als ingestelde waarde van de primaire correctiegrootheid de stoechiometriefactor via de temperatuur-afhankelijke activiteitscurve van de katalysator geregeld wordt.
30

Als alternatieve oplossing wordt volgens de uitvinding voorgesteld, dat als secundaire correctiegrootheid de reductiemiddelconcentratie stroomafwaarts achter de katalysator dient en dat met behoud van de NO_x -emissiegrenswaarde een overmaat aan niet-gereageerd reductiemiddel achter de katalysator in een overmaat van 50 tot 3 dpm (volume)
35

840 31 8 4

boven een van tevoren vastgestelde waarde door een overeenkomstige verandering van de stoechiometriefactor, aangehouden wordt. Bij voorkeur is deze overmaat kleiner dan 10 dpm (volume) boven de van tevoren vastgestelde waarde.

5 In een verdere uitwerking van de uitvinding dienen als secundaire correctiegrootheden de reductiemiddelconcentratie stroomafwaarts achter de katalysator en de rookgastemperatuur vóór de katalysator en wordt de ingestelde stoechiometriefactor dusdanig beïnvloed, dat met behoud van de emissiegrenswaarde als ingestelde waarde van de primaire correctie-
10 grootheid en van een reductiemiddelconcentratie stroomafwaarts achter de katalysator onder een van tevoren vastgelegde waarde in het bereik van 50 tot 3 dpm (volume), bij voorkeur kleiner dan 10 dpm (volume), de stoechiometriefactor middels de temperatuur-afhankelijke activiteitscurve van de katalysator geregeld wordt.

15 De volgens de uitvinding bereikte voordelen bestaan daaruit, dat bij alle soorten belastingen van een met fossiele brandstoffen gestookte krachtcentrale, de toe te voeren hoeveelheid aan reductiemiddel optimaal geregeld wordt. Daardoor verkrijgt men niet alleen een besparing aan reductiemiddel, maar tegelijkertijd worden ook afzettingen op de warmte-
20 wisselaaroppervlakken van de luchtvoorverwarmer vermeden. Daarmee is ook het gevaar van een afname van de werking van de luchtvoorverwarmer tengevolge van afzettingen uit de reactieprodukten van niet-verbruikt reductiemiddel en schadelijke stoffen uit het rookgas afgewend. Bovendien bevinden zich dan ook geen verontreinigingen in de vorm van niet-verbruikt
25 reductiemiddel in de bij de rookgasontzwareling gewonnen eindprodukten. Deze voordelen worden daardoor bereikt, dat de stoechiometriefactor voor de verhouding van reductiemiddel tot NO_x onder behoud van de wettelijk voorgeschreven NO_x -emissiegrenswaarde aan de momentane belasting van de verbrandingsinrichting aangepast wordt. Daartoe wordt de rookgas-
30 temperatuur stroomafwaarts voor de katalysator gemeten en de stoechiometriefactor door middel van de temperatuur-afhankelijke activiteitscurve van de katalysator gecorrigeerd. Als alternatief daarvoor kan ook de concentratie van het niet-gereageerde reductiemiddel stroomafwaarts achter de katalysator direct gemeten worden om daarmee een overeenkom-
35 stige verandering van de stoechiometriefactor aan te brengen. De veroudering van het katalysatormateriaal tengevolge van vervuiling door SO_x

840 31 8 4

in het rookgas, evenals mechanische slijtage door het in het rookgas aanwezige stof en de daarmee gepaard gaande afname van de katalysator-activiteit wordt volgens de uitvinding daardoor in rekening gebracht, dat als secundaire correctiegrootheid zowel de reductiemiddelconcentratie stroomafwaarts achter de katalysator, alsook de rookgastemperatuur vóór de katalysator op de regeling teruggevoerd worden. De beïnvloeding van de stoechiometriefactor vindt daarbij dusdanig plaats, dat de reductiemiddelconcentratie achter de katalysator niet boven een van tevoren vastgestelde waarde van b.v. kleiner dan 10 dpm (volume) stijgt en de stoechiometriefactor middels de voor de inwerkingstelling opgenomen temperatuur-afhankelijke activiteitscurve geregeld wordt.

Een mogelijke uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt nu aan de hand van de in de figuur aangegeven regelkring nader toegelicht.

De figuur toont de vuurkamer van een stoomketel 1, waaruit het rookgas via kanaal 2 aan de van katalysatoren 4 voorziene reductie-reactor 3 toegevoerd wordt en aansluitend na NO_x -reductie via de reactor-uitgang 5 aan een erachter aangebrachte luchtvoorverwarmer toegevoerd wordt. De bepaling van de NO_x -hoeveelheid vindt plaats door vermenigvuldiging van de NO_x -concentratie 6 met de voor waterdamp gecorrigeerde hoeveelheid rookgas 7. Naar keuze kan ook de hoeveelheid verbrandingslucht 8 mee in aanmerking genomen worden. De messingvoeler 9 voor de NO_x -concentratie bevindt zich in rookgaskanaal 2 tussen reductiereactor 3 en stoomketel 1.

De vaststelling van de stoechiometriefactor vindt plaats door middel van een rekeninrichting 10 in afhankelijkheid van de reactor-ingangstemperatuur 11. De temperatuurvoeler 12 is eveneens in rookgaskanaal 2 aangebracht. Om voor de veroudering van de katalysator 4 te compenseren, werd rekening gehouden met de mogelijkheid van de verschuiving van de stoechiometrie curve 13 in afhankelijkheid van de ammoniakconcentratie 14, die achter de katalysator 4 gemeten wordt. Daarbij wordt de gemeten NH_3 -concentratie 14 aan een correctieregelaar 15 toegevoerd, die deze met een van tevoren ingestelde waarde 16 vergelijkt. Uitgang 17 van de correctieregelaar 15 verandert derhalve de stoechiometrie overeenkomstig de afwijking van de ingestelde NH_3 -waarde. Naar

8403184

keuze of naar behoefte kan door middel van omschakelaar 18 de, door rook-
gashoeveelheid 7 resp. de verbrandingsluchthoeveelheid 8 na vermenigvul-
diging 19 met de stoechiometriefactor 20 ter NO_x -reductie benodigde NH_3 -
hoeveelheid 21 ook direkt gecorrigeerd worden, via 22. In dit geval wordt
5 dan de uitgang van de stoechiometrierekelaar 10 niet door de NH_3 -con-
centratie beïnvloed, maar alleen door de reactorintreetemperatuur 11 bepaald.

De invloed van de veroudering van de katalysator 4 op de stoechio-
metrie kan bijvoorbeeld ook daardoor in rekening gebracht worden, dat de
stoechiometriecurve 13 door vermenigvuldiging 23 van de uitgang van de
10 stoechiometriekeninrichting 10 met een vast van tevoren vastgestelde,
met de hand instelbare factor 24 veranderd wordt. In dit geval wordt dan
de invloed van de NH_3 -correctieregelaar via omschakelaar 15 op de van
tevoren vastgestelde waarde 24 omgeschakeld.

Naar keuze of naar behoefte kan bij storingen van de voorgescha-
15 kelde inrichtingen of bijvoorbeeld voor testdoeleinden, de stoechio-
metrie ook als vaste waarde gehouden worden. Hiertoe wordt via omschake-
laar 16 de automatisch aangegeven stoechiometriefactor op een vaste, met
de hand instelbare vaste waarde aangever 28 omgeschakeld.

Bij ieder van de door de schakeling mogelijke uitvoeringen, ver-
20 krijgt men na vermenigvuldiging 19 van de stoechiometrie 20 met de rook-
gashoeveelheid 7 resp. verbrandingsluchthoeveelheid 8, de voor NO_x -
reductie benodigde NH_3 -hoeveelheid 21.

Om in elk geval de primaire NO_x -concentratie 29, gecorrigeerd
via het zuurstofgehalte 42, die achter de katalysator 4 gemeten wordt,
25 onder de toegelaten grenzen te houden, wordt deze waarde aan een NO_x -
correctieregelaar 30 toegevoerd, die na vergelijking van de nominale
 NO_x -waarde 29 met de ingestelde waarde 31 de NH_3 -hoeveelheid 21 analoog
aan de afwijking beïnvloedt via 32. Daarbij heeft de primaire NO_x -
correctieregeling 30 in elk geval een hogere prioriteit dan de NH_3 -
30 correctieregeling 15. Dat wordt daardoor bereikt, dat de NH_3 -correctie-
regeling 15 slechts zo lang werkzaam is, als de primaire NO_x -concentra-
tie 29 onder haar grenswaarde ligt. Bij bereiken van een maximale
primaire NO_x -concentratie 29 wordt de invloed van de NH_3 -correctie-
regelaar 15 op de stoechiometrie 13, 23 of op de NH_3 -hoeveelheid 21, 22
35 weggeschakeld 33.

840 31 8 4

Het na de hiervoor beschreven werkwijze verkregen reductiemiddel-
hoeveelheidssignaal 34 wordt aan de hoeveelheidsregelaar 35 als instel-
waarde toegevoerd, die na vergelijking met de nominale reductiewaarde
16 die in de NH_3 /stoomleiding 37 tussen NH_3 -verdampers 38 en NH_3 -stoom/
5 luchtmenger 39 gemeten wordt, de NH_3 -hoeveelheid overeenkomstig de af-
wijking via instelling 40 verandert.

De op deze wijze vastgestelde NH_3 -hoeveelheid wordt in het rookgas-
kanaal 2 tussen stoomketel 1 en reactor 3 ingespoten via 41 en reduceert zo tezamen
met de reactor 3 de door de verbranding verkregen nominale NO_x -concen-
10 tratie 6 op de voorgeschreven ingestelde NO_x -concentratie 14, 16.

De wijze waarop deze regeling uitgevoerd is heeft tot gevolg, dat de vereiste NO_x -reductie verkregen wordt, terwijl tevens een bespa-
ring aan reductiemiddel en een verminderde slijtage van de materialen
optreedt.

840 318 4

CONCLUSIES

=====

1. Werkwijze voor het regelen van de toe te voeren hoeveelheid reductiemiddel, in het bijzonder NH_3 , bij de katalytische reductie van NO_x uit rookgassen die komen uit een met fossiele brandstoffen gestookte verbrandingsinrichting, waarbij de stelgrootte voor de toe te voeren
5 hoeveelheid reductiemiddel berekend wordt aan de hand van de aan de verbrandingsinrichting toegevoerde hoeveelheid verbrandingslucht of van de hoeveelheid uit de verbrandingsinrichting uitstromende rookgas en van de NO_x -concentratie stroomafwaarts vóór de katalysator, bij een van tevoren vastgestelde reductiemiddel/ NO_x stoechiometriefactor, door
10 beïnvloeding van deze stoechiometriefactor, met het kenmerk, dat de NO_x -concentratie stroomafwaarts achter de katalysator als primaire en de rookgastemperatuur vóór de katalysator als secundaire correctie-
grootte op de regeling teruggevoerd worden en de ingestelde stoechio-
metriefactor dusdanig beïnvloeden dat met behoud van de NO_x -emissie-
15 grenswaarde als ingestelde waarde van de primaire correctiegrootte, de stoechiometriefactor via de temperatuur-afhankelijke activiteitscurve van de katalysator geregeld wordt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als secundaire correctiegrootte de reductiemiddelconcentratie stroomafwaarts achter
20 de katalysator dient en dat met behoud van de NO_x -emissiegrenswaarde een overschot aan niet-gereageerd reductiemiddel achter de katalysator in overmaat boven een van tevoren vastgestelde waarde in een bereik van 50 tot 3 dpm (volume) bij voorkeur kleiner dan 10 dpm (volume), door een overeenkomstige verandering van de stoechiometriefactor verkregen
25 wordt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als secundaire correctiegrootte de reductiemiddelconcentratie stroomafwaarts achter de katalysator en de rookgastemperatuur vóór de katalysator dienen, en dat de ingestelde stoechiometriefactor dusdanig beïnvloed wordt, dat
30 met behoud van de emissiegrenswaarde als ingestelde waarde van de primaire correctiegrootte en van een reductiemiddelconcentratie stroomafwaarts achter de katalysator onder een van tevoren vastgestelde waarde in een bereik van 50 tot 3 dpm (volume), bij voorkeur kleiner dan 10 dpm

8403184

(volume), de stoechiometriefactor middels de temperatuur-afhankelijke activiteitscurve van de katalysator geregeld wordt.

8403184

