

**Zeitschrift:** Schweizer Ingenieur und Architekt  
**Herausgeber:** Verlags-AG der akademischen technischen Vereine  
**Band:** 110 (1992)  
**Heft:** 38

**Artikel:** Stickoxidminderung in Abgasen: Möglichkeiten zur Minderung mittels selektiver Reduktionsverfahren  
**Autor:** Koebel, M.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-77956>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 01.04.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Stickoxidminderung in Abgasen

Möglichkeiten zur Minderung mittels selektiver Reduktionsverfahren

**Stickstoffhaltige Reduktionsmittel wie Ammoniak oder Harnstoff gestatten die selektive Reduktion der Stickoxide in Abgasen. Während die selektive katalytische Reduktion (SCR) bei Temperaturen von 150 bis 500°C bei der Wahl des Reduktionsmittels keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des gereinigten Abgases zeigt, ist die Verwendung von Harnstoff beim selektiven, nicht katalytischen Reduktion-Verfahren (SNCR) bei hohen Temperaturen von 800 bis 1100°C mit der Bildung zusätzlicher Nebenprodukte, insbesondere Lachgas und Isocyanäure, verbunden.**

Noch vor zwanzig Jahren war nur wenigen Spezialisten und Insidern bekannt, dass bei Verbrennungsprozessen Stick-

VON M. KOEBEL, VILLIGEN

oxide entstehen. Heute dagegen sind Schlagworte wie  $\text{NO}_x$  oder low- $\text{NO}_x$ -Brenner bereits im Munde vieler Bevölkerungskreise. Dies zeigt nicht nur die grosse Bedeutung, welche wir unserer eigenen Erzeugung von Schadstoffen und ihren möglichen Auswirkungen auf unsere Umwelt beimessen, sondern speziell die der Stickoxide. Bekanntlich entstehen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe auch andere Schadstoffe: die Produkte der unvollständigen Verbrennung sind Kohlenmonoxid  $\text{CO}$ , Russ und die Kohlenwasserstoffe, aus dem Brennstoffschwefel entsteht vor allem Schwefeldioxid. In den letzten Jahren haben aber speziell die Stickoxide an Bedeutung gewonnen: Sie sind, neben den Kohlenwasserstoffen, mitverantwortlich für die Bildung des bodennahen Ozons, welches speziell in den Sommermonaten bei hoher Lichteinstrahlung gebildet wird.

Hauptquelle der Stickoxide ist in der Schweiz der Verkehr mit gegen 70% der gesamten Stickoxidemission (Bild 1). Der Anteil der  $\text{NO}_x$ -Emission im Sektor Personenwagen nimmt dabei rasch ab, da neue PWs mehrheitlich mit einem Ottomotor und einem Dreiwegekatalysator ausgerüstet sind. Demgegenüber ist im Sektor «Lastwagen und andere Fahrzeuge» eine Stickoxidminderung wesentlich schwieriger zu erreichen; hier handelt es sich mehrheitlich um Dieselmotoren, also ein völlig anderes Verbrennungsprinzip. Während beim Ottomotor das Brennstoff-Luft-Gemisch über den gesamten Last- und Drehzahlbereich praktisch konstant und auch sehr nahe am stöchiometrischen Punkt (kein Luftüberschuss) gehalten werden kann, ist dies beim Dieselmotor nicht möglich. Beim Dieselmotor ist die angesaugte Verbrennungsluftmenge praktisch konstant, während die Leistung durch die eingespritzte Dieselmenge gesteuert wird. Damit ergeben sich Luftzahlen von etwa 1,2 bis 2 bei Vollast (20 bis 100% Luftüberschuss) und über 5 im Leerlauf. Unter solchen Bedingungen ist der Dreiwegekatalysator, welcher nur in sauerstoffreicher Umgebung einwandfrei arbeitet, nicht mehr anwendbar. Sauerstoffhaltige Abgase treten aber nicht nur beim Dieselmotor auf, sondern sind bei der Mehrzahl technischer Verbrennungsprozesse die Regel, da diese mit Luftüberschuss ( $\lambda > 1$ ) geführt werden. Typische Beispiele hierfür sind Heizkessel für Öl, Gas oder feste Brennstoffe, die Kessel fossilbefeuerte Kraftwerke, Gasturbinen, Müllverbrennungsanlagen, Zementfabriken. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Emissionswerte wichtiger Verbrennungsprozesse.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass öl- und gasgefeuerte Heizkessel am wenigsten  $\text{NO}_x$  produzieren. Diese Art der Verbrennung produziert bereits von Natur aus relativ wenig  $\text{NO}_x$  und durch sog. Primärmaßnahmen, d.h. Verbesserungen am Brenner und am Kessel, lassen sich noch niedrigere Grenzwerte erreichen. Derartige Entwicklungen sind in der Kessel- und Brennerindustrie unter dem Begriff «Low  $\text{NO}_x$ » seit einigen Jahren im Gang und schlagen sich in verschärften Grenzwerten für  $\text{NO}_x$  in der künftigen Luftreinhalteverordnung des Bundes (LRV) nieder. Bei den anderen Verbrennungsprozessen entstehen von Natur aus deutlich höhere Stickoxidmengen, die durch Primärmaßnahmen allein nicht ausreichend reduziert werden können. In diesen Fällen werden daher Sekundärmaßnahmen erforderlich, d.h. die Abgase müssen mit einem geeigneten chemischen Verfahren nachbehandelt werden. Bild 3 gibt einen Überblick über die heute

bekanntesten Möglichkeiten zur Stickoxidminderung.

## Grundsätzliche Möglichkeiten für Sekundärmaßnahmen

### Rauchgaswäsche mittels «nasser» Verfahren

Die Stickoxide aus den oben aufgeführten Verbrennungsprozessen bestehen in der Regel zu über 95% aus Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) und nur einem geringen Anteil aus Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ). Nun ist aber Stickstoffmonoxid sehr schlecht in Wasser löslich. Da es zudem kaum saure Eigenschaften aufweist, lässt es

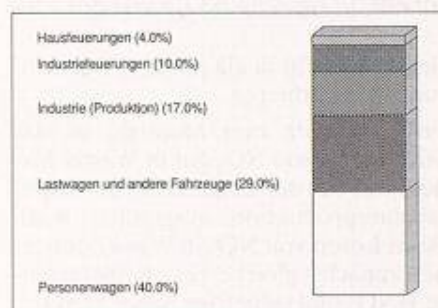


Bild 1. Stickoxidquellen in der Schweiz (Stand 1989)

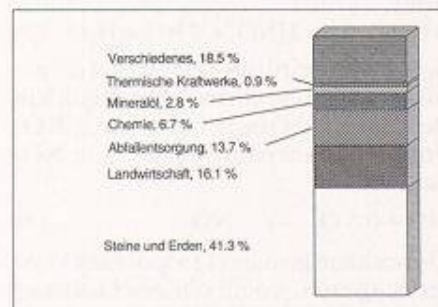


Bild 2. Stickoxide aus Industrie und Gewerbe, exkl. Feuerungen (Stand 1990)



Bild 3. Möglichkeiten zur Stickoxidminderung in sauerstoffhaltigen Abgasen



Art der Verbrennung	NO <sub>x</sub> -Emission		
	g/GJ <sup>1)</sup>	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	bei.% O <sub>2</sub>
Ölkessel	40	141	3
Ölkessel nach neuem LRV-Entwurf	34	120	3
Gaskessel	35	126	3
Gaskessel nach neuem LRV-Entwurf	22	80	3
Schwerölfeuerung	180	615	3
Schwerölfeuerung nach neuem LRV-Entwurf	132	450	3
PW ohne Katalysator	1000	3990	0
PW mit Katalysator	150	600	0
Lastwagen (Dieselmotor)	1500	4700	5
Gasturbine Erdgas	300	358	15
Gasturbine Heizöl EL	400	466	15
Zementfabrik	1000	3900	5
Kehrichtverbrennung	238	228	11
Kehrichtverbrennung nach neuem LRV-Entwurf	84	80	11

<sup>1)</sup>: Emissionsfaktor bezogen auf den unteren Heizwert

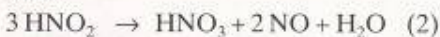
Tabelle 1. Typische NO<sub>x</sub>-Emissionswerte verschiedener Verbrennungsprozesse

sich auch nicht in alkalischen Waschlösungen absorbieren.

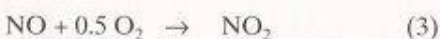
Im Gegensatz zum Monoxid ist das Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> gut in Wasser löslich, was bei der kommerziellen Salpetersäureproduktion ausgenützt wird. Beim Lösen von NO<sub>2</sub> in Wasser entstehen zunächst gleiche Teile Salpetersäure HNO<sub>3</sub> und salpetrige Säure HNO<sub>2</sub>:



Die gebildete salpetrige Säure zerfällt nach



Schliesslich wird das in Reaktion (2) gebildete NO (und ebenso ursprünglich in den nitrosen Gasen enthaltenes NO) durch Luftsauerstoff wieder zum NO<sub>2</sub> oxidiert:



Dieses kann gemäss (1) wieder mit Wasser reagieren, womit ein geschlossener Kreislauf der drei Reaktionen vorliegt.

Es hat daher nicht an Bemühungen gefehlt, das in den Rauchgasen enthaltene Stickstoffmonoxid mittels zusätzlicher Verfahren aufzuoxidieren. Dabei hat man sich besonders auf den Einsatz von Ozon als Oxidationsmittel konzentriert. Zu ähnlichen Ergebnissen kann man auch mit dem sog. Elektronenstrahlverfahren gelangen, wobei gleichzeitig auch vorhandenes Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> zu Schwefeltrioxid SO<sub>3</sub> oxidiert wird. Dabei werden die Rauchgase mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt, wodurch aus den Rauchgasbestandteilen Sauerstoff und Wasser sehr reaktive Radikale gebildet werden, die dann mit NO und SO<sub>2</sub> Oxidationsreaktionen eingehen [1]. Zu einer ähnlichen Wirkung kann man auch durch elektrische Entladungen im Rauchgas

selbst gelangen; dabei besteht eine grosse Ähnlichkeit zu dem schon lange bekannten Verfahren der Ozonerzeugung durch stille elektrische Entladungen.

Damit werden diese nassen Verfahren der NO<sub>x</sub>-Absorption durch die erforderliche Einrichtung zur Oxidation des Stickstoffmonoxids deutlich komplizierter. Zudem ist die Herstellung von Ozon oder oxidierenden Radikalen nur mit einem verhältnismässig bescheidenen Wirkungsgrad möglich, was einem nicht unerheblichen Energieverbrauch gleichkommt.

Neben der trockenen Oxidation von Stickstoffmonoxid in der Gasphase sind auch Versuche mit Oxidationsmitteln in der wässrigen Absorptionslösung bekannt geworden; z.B. mit Permanganat, Chlorit oder Hypochlorit [2]. Ausserdem bildet Stickstoffmonoxid mit dem Eisen(II)-Komplex der Äthylendiamintetraessigsäure (Fe(II)-EDTA) in wässriger Lösung eine schwache Additionsverbindung, so dass es auf diesem Wege gelingt, NO direkt in einer Waschlösung zu absorbieren [2], [3]. Wenn das Rauchgas gleichzeitig ausreichende Mengen an Schwefeldioxid enthält, kann letzteres als Reduktionsmittel für NO eingesetzt werden, wobei elementarer Stickstoff N<sub>2</sub> entsteht:



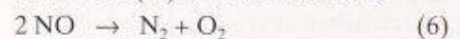
Diese kurze Darstellung der wichtigsten «nassen» Verfahren soll zeigen, dass das Auswaschen von Stickoxiden in eine wässrige Absorptionslösung nicht einfach ist. Zudem ist mit dem Auswaschen in ein wässriges Medium die Entsorgung noch nicht gelöst, sondern erst von

der Gasphase in die flüssige Phase verlegt. Weitere Verfahrensschritte sind erforderlich, um die derart erhaltenen Nitrite, Nitrate, Sulfite, Sulfate und weiteren Nebenprodukte zu entsorgen bzw. in eine nützliche Form zu bringen (z.B. Stickstoffdünger oder Mineralsäuren). Alle diese Reaktionen müssen in einem sauren, sehr aggressiven Milieu durchgeführt werden, womit grosse Werkstoffprobleme verbunden sind. Schliesslich müssen die beim Waschprozess abgekühlten Rauchgase vor der Kamin-einleitung wieder aufgeheizt werden.

## Trockene Verfahren

Bei den trockenen Verfahren werden die Stickoxide direkt im Rauchgas behandelt und dabei in unschädliche Endprodukte überführt. So erhält man bei diesen Verfahren aus den beiden Stickoxiden NO und NO<sub>2</sub> elementaren Stickstoff N<sub>2</sub>. Chemisch gesehen handelt es sich dabei um eine Reduktion des Stickstoffs in den beiden Stickoxiden NO und NO<sub>2</sub>, da die formale Wertigkeit des N in diesen Verbindungen +2 bzw. +4, im elementaren Stickstoff nur noch 0 beträgt. Für diese Reduktion des N in den beiden Stickoxiden gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, die wir nachfolgend für das NO betrachten wollen (analoge Reaktionen gibt es jeweils auch für NO<sub>2</sub>):

a) Direkte Zersetzung des NO in die Elemente O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>: In diesem Fall stammen die beiden Elektronen, die zur Reduktion von N(+2) erforderlich sind, aus dem O(-2) des NO-Moleküls:

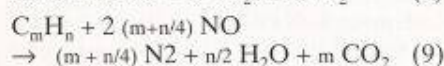
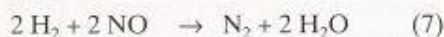


Diese Reaktion ist die Rückreaktion zur thermischen Stickoxidbildung in Flammen. In Tat und Wahrheit ist sie wie jede chemische Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion. Bei hohen Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf der NO-Seite, bei niedrigeren Temperaturen auf der Seite der Elemente O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>. Bild 4 zeigt die mögliche Gleichgewichtskonzentration von NO in Luft (21 Volumen-% O<sub>2</sub> / 79% N<sub>2</sub>), wie sie sich aus thermodynamischen Daten errechnet. Danach ist NO bei Temperaturen unterhalb 800 K thermodynamisch instabil, d.h. es müsste – auch wenn es sich vorher bei hohen Temperaturen in der Flamme gebildet hat – wieder in die Elemente zerfallen. Leider ist die Reaktionsgeschwindigkeit für diese Zersetzung jedoch derart gering, dass es nicht gelingt, in den üblichen Zeiten, die bei der Abkühlung des Rauchgases zur Verfügung stehen, genügend kleine NO-Konzentrationen im Rauchgas zu erhalten. Die in der Chemie übliche Massnahme, um die Reaktionsgeschwindigkeit in einem solchen Fall zu



erhöhen, ist der Katalysator. Man hat daher schon sehr früh begonnen, nach einem geeigneten Katalysator für diese Reaktion zu suchen, siehe z.B. [4]; bis heute gibt es immer wieder Bemühungen, doch noch einen geeigneten Katalysator zu finden. Bisher sind aber alle Versuche in diese Richtung erfolglos gewesen, da man es mit einer prinzipiellen Schwierigkeit zu tun hat. Sie liegt darin, dass das Reaktionsprodukt  $O_2$  der Reaktion (6) stärker auf dem Katalysator adsorbiert als das Edukt  $NO$ . Dadurch wird der Katalysator mit Sauerstoff blockiert.

b) Verwendung eines Reduktionsmittels: Der Stickstoff im  $NO$ - oder  $NO_2$ -Molekül lässt sich auch mit einem Reduktionsmittel reduzieren. Beim Dreiwegkatalysator, wie er im Falle des Ottomotors eingesetzt wird, sind das Wasserstoff  $H_2$ , Kohlenmonoxid  $CO$  und Kohlenwasserstoffe  $C_mH_n$ . Es sind dies eigentlich die Reste unverbrannten Brennstoffs, da ja in diesem Fall die Verbrennung mit einem geringen Luftmangel durchgeführt wird. Die zugehörigen Reaktionen mit Stickstoffmonoxid sind:



Wie bereits oben erwähnt, können derartige Reduktionsmittel nicht eingesetzt werden, wenn das Abgas noch Sauerstoff enthält, da die Reduktionsmittel in diesem Fall den Sauerstoff reduzieren würden, wie es einer normalen Verbrennungsreaktion entspricht. Z.B. würde Wasserstoff zu Wasser verbrennen:



Aus diesem Grunde kommt den Reduktionsmitteln, welche  $NO$  selektiv in Gegenwart von Sauerstoff reduzieren können, technisch eine grosse Bedeutung zu. Das bekannteste unter ihnen ist das Ammoniak  $NH_3$ . Neben Ammoniak haben aber in den letzten Jahren auch andere Stoffe Bedeutung erlangt, insbesondere Harnstoff  $NH_2-CO-NH_2$  und Isocyanäure  $HNCO$ . Auch bei diesen Stoffen handelt es sich wie beim Ammoniak um Stickstoffverbindungen mit reduzierenden Eigenschaften. Sie gehen bevorzugt eine Bindung mit dem N aus Stickoxiden statt mit dem O des Sauerstoffmoleküls  $O_2$  ein, woraus die erforderliche Selektivität im Reduktionsverhalten resultiert.

Bei den selektiven Reduktionsverfahren für Stickoxide kann man grob unterteilen in:

- Selective Catalytic Reduction (SCR) Verfahren: Sie werden bei vergleichsweise niederen Temperaturen

(150–500°C) durchgeführt unter Verwendung eines Katalysators. Die Entstickungsreaktion läuft an der Phasengrenze fester Katalysator/Gasphase ab.

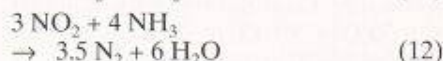
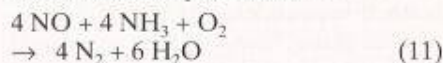
- Selective Non Catalytic Reduction (SNCR oder auch SNR) Verfahren: In diesem Fall handelt es sich um eine homogene Gasphasenreaktion bei vergleichsweise hohen Temperaturen (800–1100°C). Sehr reaktive Radikale in der Gasphase übernehmen die Funktion eines Katalysators.

Seit etwa drei Jahren werden am Paul-Scherrer-Institut die Möglichkeiten dieser beiden Verfahren genauer untersucht, wobei die ursprünglichen Arbeiten speziell die Entstickung von Abgasen von Diesel-Stationärmotoren zum Ziele hatten. Da hier nur niedere Abgastemperaturen von 250 bis 500°C zur Verfügung stehen, konzentrierten sich unsere ersten Anstrengungen auf ein katalytisches Verfahren mit dem Reduktionsmittel Harnstoff. Harnstoff weist gegenüber dem klassischen Reduktionsmittel Ammoniak Vorteile in preislicher Hinsicht und bezüglich Sicherheit/Giftigkeit auf. Andererseits ist seine Chemie deutlich komplizierter. Im folgenden wird daher genauer auf das SCR- und das SNCR-Verfahren eingegangen, unter spezieller Berücksichtigung des Reduktionsmittels Harnstoff.

### Selektive katalytische Reduktion (SCR)

#### Wichtigste chemische Reaktionen

Nach der Vermischung des Rauchgases mit dem Reduktionsmittel (Ammoniak oder Harnstoff) wird dasselbe über einen geeigneten Katalysator geleitet. Im Falle von Ammoniak sind die gewünschten Hauptreaktionen:



Man sieht, dass im Falle von  $NO$  zusätzlicher Sauerstoff sogar nötig ist. Dies entspricht praktischen Beobachtungen, wonach die Entstickung in einem Abgas ohne Sauerstoff sehr viel langsamer verläuft als in sauerstoffhaltigem Abgas. Weiters ist aus (11) erkennbar, dass die Reaktion in einer 1:1-Stöchiometrie abläuft: Ein Mol  $NO$  benötigt zur Reduktion 1 Mol  $NH_3$ . Da die Stickoxide in der Regel zu über 95% aus  $NO$  bestehen, definiert man daher als stöchiometrischen Faktor  $\alpha$ :

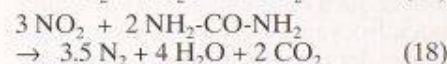
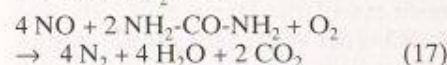
$$\alpha = \frac{\text{Mole dosiertes } NH_3}{\text{Mole } NO \text{ im Abgas}} \quad (13)$$

Neben diesen erwünschten Hauptreaktionen spielen auch unerwünschte Nebenreaktionen eine wichtige Rolle. Von den vielen möglichen seien nachfolgend nur die wichtigsten aufgeführt:



Diese drei Reaktionen zeigen die Konkurrenzreaktion von Ammoniak mit Sauerstoff, eben das, was bei mangelnder Selektivität des Reduktionsmittels passiert. Es sind verschiedene Verbrennungsreaktionen des Ammoniaks. In (14) wird neues  $NO$  gebildet, in (15) verläuft die Oxidation nur bis zum Lachgas  $N_2O$ , in (16) nur bis zum elementaren Stickstoff. Diese Reaktionen spielen bei geringen Katalysatortemperaturen keine Rolle, bei Temperaturen oberhalb etwa 400°C muss je nach Katalysator mit der einen oder anderen Nebenreaktion mehr oder minder gerechnet werden. Insbesondere die Bildung von Lachgas ist unerwünscht, da  $N_2O$  ein Treibhausgas ist und das Ozon in den höheren Luftschichten (Stratosphäre) zerstört.

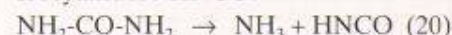
Für Harnstoff ( $NH_2-CO-NH_2$ ) als Reduktionsmittel lassen sich im Prinzip analoge Reaktionsgleichungen aufstellen. Die beiden Hauptreaktionen mit  $NO$  bzw.  $NO_2$  sind:



In diesem Fall entsteht daher zusätzlich noch Kohlendioxid als Reaktionsprodukt. Da das Harnstoffmolekül 2 reduzierende Stickstoffatome enthält, ist der Stöchiometriefaktor  $\alpha$  nun definiert als:

$$\alpha = \frac{\text{Mole dosierter Harnstoff}}{2 \cdot \text{Mole } NO \text{ im Abgas}} \quad (19)$$

Die vergleichsweise einfachen Reaktionsgleichungen sind dabei nur summarisch zu verstehen. In Tat und Wahrheit verlaufen diese Reaktionen über Zwischenprodukte. Bei Erhitzen von Harnstoff über seinen Schmelzpunkt (135°C) hinaus entstehen als primäre Zersetzungsprodukte Ammoniak und Isocyanäure  $HNCO$ :



Zur Entstickung wird üblicherweise eine wässrige Harnstofflösung in den Rauchgasstrom vor Katalysator in feingewandelter Form eingedüst. In Gegenwart von Wasser kann dann die Isocyanäure mehr oder minder mit Wasser zu Ammoniak und Kohlendioxid hydrolysieren:



Bild 5 zeigt Versuchsergebnisse bei der Zersetzung einer wässrigen Harnstofflösung. Dabei wurde Harnstoffflö-



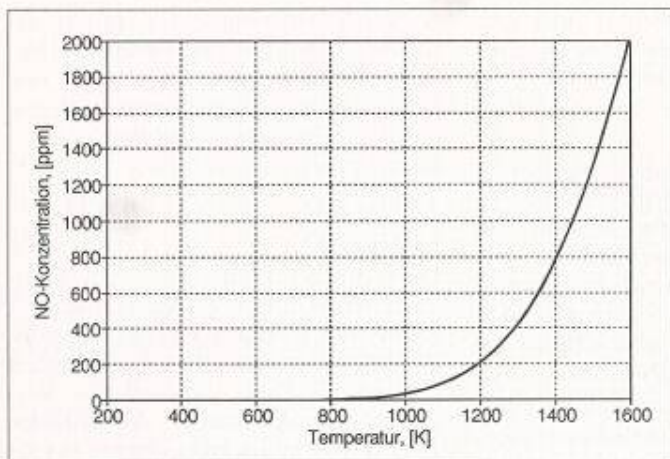


Bild 4. NO-Gleichgewichtskonzentration in Luft (1 ppm =  $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ )

sung (40%) auf das heisse Schüttbett eines Laborreaktors aufgetropft und der Ammoniak- und Isocyan säureanteil (bezogen auf den N-Input des Harnstoffs) bestimmt. Es ist ersichtlich, dass bei Temperaturen oberhalb 350°C nahezu 100% des eingebrachten Harnstoff-N im Pyrolysegas wiedergefunden werden (die Differenz besteht aus noch unzersetztem Harnstoff und teilweise höheren Verbindungen wie Biuret und Cyanursäure). Mit steigender Temperatur sind auch zunehmend kleinere Anteile an Isocyan säure im Pyrolysegas zu finden: bei 350°C sind es 40%, bei 450°C noch etwa 10%. Damit zeigt sich, dass auch bei der Verwendung von Harnstoff letztendlich Ammoniak, teilweise auch noch Isocyan säure, als Reduktionsmittel bei der eigentlichen Entstickungsreaktion wirksam sind.

### Katalysatoren

Für den Hersteller ist es wichtig, einen Katalysator zu entwickeln, bei dem die Hauptreaktionen der eigentlichen Stickoxidreduktion (11) und (12) möglichst rasch, die Nebenreaktionen der Ammoniakverbrennung (14) – (16) dagegen möglichst langsam ablaufen. Laufen die Hauptreaktionen rasch ab, so bedeutet dies, dass man mit einem kleinen Katalysatorvolumen auskommen kann, um einen geforderten Ent-

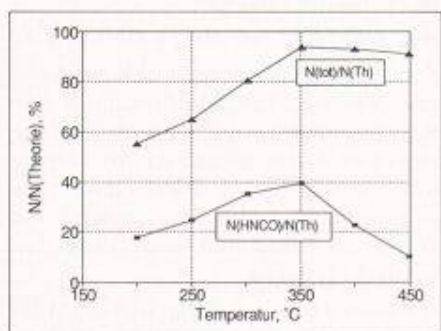


Bild 5. Pyrolyse von 40% Harnstofflösung;  $N(\text{tot}) = \text{NH}_3 + \text{HNCO}$

stickungsgrad zu erreichen. Der Entstickungsgrad ist definiert als:

$$E = \frac{\text{NO}_x(\text{in}) - \text{NO}_x(\text{out})}{\text{NO}_x(\text{in})} \quad (22)$$

wobei  $\text{NO}_x(\text{in})$  die Konzentration vor und  $\text{NO}_x(\text{out})$  die Konzentration nach Katalysator bedeuten. Einen Richtwert für die Dimensionierung eines Katalysators gibt die sog. Raumgeschwindigkeit RG, bei der ein bestimmter Entstickungsgrad erreicht wird:

$$\text{RG} = \frac{\text{Katalysatorvolumen}}{\text{Abgasvolumenstrom}} \quad (23)$$

Dabei ist es üblich, das Katalysatorvolumen in  $\text{m}^3$  und den Abgasvolumenstrom in  $\text{m}^3/\text{h}$  einzusetzen, womit sich für die Raumgeschwindigkeit die Dimension  $\text{h}^{-1}$  ergibt. Je aktiver der Katalysator, desto höher die zulässige Raumgeschwindigkeit. Für eine genaue Dimensionierung des Katalysators müssen allerdings auch andere Faktoren berücksichtigt werden wie Temperatur, Korngrösse der Katalysatorkörner bzw. Zellteilung bei wabenförmigen Katalysatoren, mögliche Verschmutzung und Alterung. Bei den heute mehrheitlich verwendeten SCR-Katalysatoren auf Basis Titanoxid/Vanadiumoxid werden bei einer Raumgeschwindigkeit von 5000 bis 10 000  $\text{h}^{-1}$  und Temperaturen um 350°C typischerweise Umsätze von etwa 90% erreicht. Zum Vergleich hierzu können die Dreiwegekatalysatoren von PKWs mit Raumgeschwindigkeiten von etwa 100 000  $\text{h}^{-1}$  belastet werden. Das bedeutet, dass zur Behandlung eines gleichgrossen Abgasstroms mit dem SCR-Verfahren ein etwa 10- bis 20mal grosserer Katalysator erforderlich ist. Dies stellt ein echtes Problem dar, wenn man an die Entstickung mobiler Dieselmotoren von PKWs oder Lastwagen denkt.

Wie soeben erwähnt, werden heute mehrheitlich Katalysatoren auf der Basis Titanoxid/Vanadiumoxid  $\text{TiO}_2/$

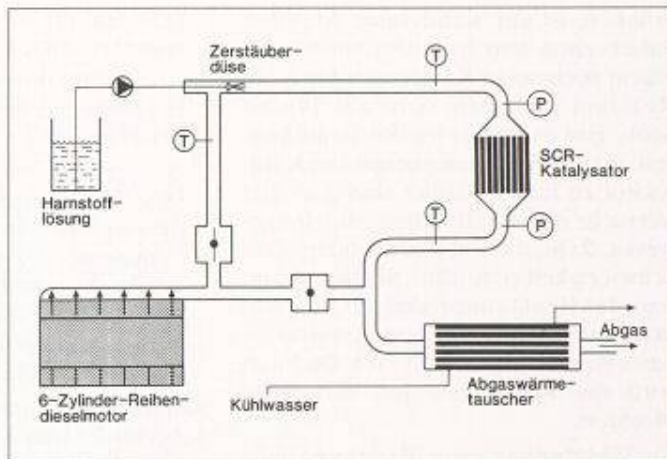


Bild 6. Dieselmotor mit Harnstoff-SCR, Prinzipschema

$\text{V}_2\text{O}_5$  verwendet. Titanoxid ist dabei das Trägermaterial, Vanadiumoxid die katalytisch wirksame Komponente. Es handelt sich dabei um einen typischen «Oxidationskatalysator» (in diesem Fall wird  $\text{NH}_3$  durch  $\text{NO}_x$  oxidiert, umgekehrt auch  $\text{NO}_x$  durch  $\text{NH}_3$  reduziert). Es besteht daher ebenfalls die Gefahr, dass andere oxidierbare Stoffe oxidiert werden, insbesondere Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$ , welches immer in Rauchgasen schwefelhaltiger Brennstoffe enthalten ist. Die Oxidation von  $\text{SO}_2$  durch Luftsauerstoff zu  $\text{SO}_3$  ist unerwünscht, da Schwefeltrioxid mit Ammoniak und Wasser Salze bilden kann, die sich bei zu niedrigeren Temperaturen im Katalysator auslagern können. Auf diese Weise können Mikroporen, welche den Hauptteil der wirksamen Oberfläche des Katalysators ausmachen, verstopft werden, wodurch der Katalysator rasch seine Aktivität verliert.

Um die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu unterdrücken, werden dem Katalysator daher geringe Mengen zusätzlicher Komponenten wie Wolframoxid und/oder Molybdänoxid zugesetzt. In der Regel werden diese Katalysatoren als «Vollkatalysatoren» ausgeführt, d.h. das Trägermaterial Titanoxid ist gleichmässig mit den aktiven Komponenten Vanadiumoxid usw. vermischt. Dies steht im Gegensatz zu beschichteten Katalysatoren, welche nur an der Oberfläche mit aktiven Komponenten versehen sind (Beispiel: Dreiwegekatalysator). Damit sind Vollkatalysatoren auch dann einsetzbar, wenn das Rauchgas erosive Partikel wie Flugasche enthält. Dies ist z.B. beim Einsatz des SCR-Verfahrens bei Kohlekraftwerken, wie er in der Bundesrepublik Deutschland weit verbreitet ist, sehr wichtig.

Die Vanadiumpentoxidkatalysatoren gehen auf ein Patent der Mitsubishi Chemical Industries [5] aus dem Jahre 1974 zurück. Daneben sind jedoch auch viele andere SCR-Katalysatoren bekannt geworden, z.B. auf der Basis von



Oxiden oder Sulfaten des Kupfers, des Eisens, des Mangans, des Chroms usw. Eine neuere Arbeit hierzu stammt z.B. von Weisweiler und Hochstein [6]. Ebenso wurden anfänglich Katalysatoren auf der Basis von Edelmetallen (Pt, Pd) für SCR-Einsatz untersucht. Eine weitere wichtige Gruppe von SCR-Katalysatoren basiert auf Molekularsieben, speziell den Zeolithen. Für die Entstickung bei ausgesprochen niedrigen Temperaturen (125–200°C) werden auch gewisse Aktivkohlen eingesetzt. Einen Überblick über die vielfältigen Möglichkeiten kann man sich beispielsweise in den Arbeiten von Kiovisky, Koradia und Lim [7] oder von Bosch und Janssen [8] verschaffen.

Während früher Katalysatoren in der Regel die Form eines Schüttbetts, z.B. von Kugeln besaßen, findet man in neuerer Zeit vermehrt Katalysatoren in Wabenform (sog. Monolithe). In Grosskraftwerken werden auch Katalysatoren in Plattenform eingesetzt. Diese Formen haben im Vergleich zu einem Schüttbett einen deutlich geringeren Druckabfall pro geometrische Oberflächeneinheit. Dies ist bei Abgasnachbehandlungsanlagen äusserst wichtig, da ein deutlicher Druckabfall auf der Abgasseite mit einem zusätzlichen Aufwand mechanischer Gebläseenergie kompensiert werden muss.

### Praktische Durchführung

Bild 6 zeigt schematisch den Aufbau einer SCR-Pilotanlage zur Entstickung der Abgase eines Dieselmotors mit Harnstoff als Reduktionsmittel. In die heissen Abgase wird eine Harnstofflösung eingedüst und nachfolgend über den SCR-Katalysator geleitet. Bei der Verwendung von Ammoniak ist der Aufbau prinzipiell analog, allenfalls ist die Art der Eindüsung zu ändern. Die in Bild 6 ebenfalls eingezeichneten Abgasklappen dienen zur Umgehung des Katalysators beim Anfahren des Dieselmotors; sie und auch der Abgaswärmetauscher sind nicht unbedingt zwingender Bestandteil einer derartigen Anlage. An dieser Anlage wurden im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit der Dr. Eicher & Pauli AG, Liestal Versuche zur Entstickung der Abgase aus stationären Dieselmotoren durchgeführt, über die wir an anderer Stelle ausführlich berichtet haben [9].

Bild 7 zeigt auszugsweise die erhaltenen Ergebnisse. Man kann sehen, dass bei Katalysatortemperaturen zwischen 270 und 380°C und einem  $\alpha$  von 1.1 (Stöchiometriefaktor gemäss Gln (19)) NO-Restkonzentrationen unter 20 ppm erreicht werden. Bei einer Eintrittskonzentration von 400 ppm entspricht dies einem Reduktionsgrad von

über 95%. In diesem Fall betrug die Raumgeschwindigkeit rund  $6000 \text{ h}^{-1}$ . Bei einer Katalysatortemperatur von 430°C können keine genügend hohen Reduktionsgrade mehr erreicht werden, da hier offenbar bereits die Oxidation von Ammoniak nach Gln (14) störend in Erscheinung tritt. Zu einem gewissen Grad lässt sich diese obere Einsatztemperatur aber durch geringe Modifikation des Katalysators erhöhen. An dieser Anlage wurden auch detaillierte Messungen möglicher Nebenprodukte wie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  durchgeführt. Bild 8 zeigt den Gesamt-schlupf an  $\text{NH}_3 + \text{HNCO}$ . Er liegt bis zu einem  $\alpha$  von 1.1 unter 2 ppm im gesamten Temperaturbereich, bei höheren Werten von  $\alpha$  beginnt er ins Gewicht zu fallen. Lachgas und Blausäure liessen sich unter allen Bedingungen allenfalls in Spuren nachweisen.

Vereinfachend kann daher gesagt werden, dass  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{HCN}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  unter vernünftigen Betriebsbedingungen nicht in störenden Konzentrationen im Abgas auftreten. Zu Beginn unserer Arbeiten mit dem Reduktionsmittel Harnstoff war jedoch noch weitgehend unklar, ob man bei der Verwendung von Harnstoff anstelle von Ammoniak zusätzliche Nebenprodukte im behandelten Abgas erhält. Verwendet man Ammoniak als Reduktionsmittel, so muss mit dem Auftreten der C-haltigen Nebenprodukte  $\text{HNCO}$  und  $\text{HCN}$  nicht gerechnet werden, sondern lediglich mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}$ .

### Dieselenstickung: offene Probleme

In der Schweiz interessieren v.a. die Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens zur Entstickung von stationären Dieselmotoren, wie sie in Blockheizkraftwerken und Grosswärmepumpen eingesetzt werden. Da derartige Anlagen meistens in bewohnte Gebäude zu stehen kommen, besteht eine gewisse Zurückhaltung beim Einsatz von Ammoniak: Toxizität, Auflagen bei der Lagerung im Inneren von Gebäuden. Harnstoff bietet in diesen beiden Punkten deutlich weniger Probleme. Ebenso wird offenbar Harnstoff-SCR gegenwärtig von mehreren Automobil- und Nutzfahrzeugherstellern auf seine mögliche Eignung zur Entstickung mobiler Dieselmotoren hin untersucht. Am Paul-Scherrer-Institut wird zur Zeit eine Versuchsanlage mit einem 100 kW Dieselmotor aufgebaut, an der weitere Erkenntnisse gewonnen werden sollen. Dabei interessieren insbesondere die Entwicklung einer betriebssicheren Harnstoffeindüsung und deren Steuerung/Regelung im nichtstationären Motorbetrieb sowie die Lebensdauer des Katalysators.

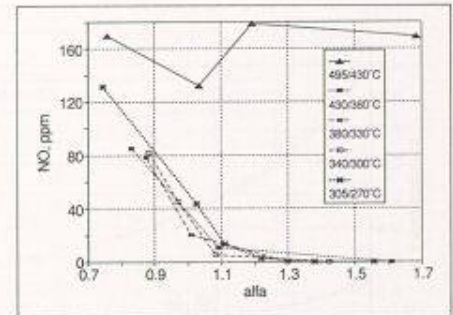


Bild 7. NO nach Katalysator. Parameter = Motor-Abgasstemperatur/Katalysatortemperatur

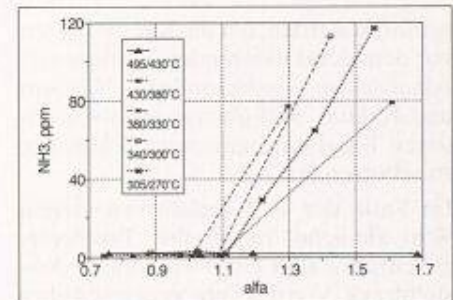


Bild 8.  $\text{NH}_3 + \text{HNCO}$  nach Katalysator. Parameter = Motor-Abgasstemperatur/Katalysatortemperatur

### Weitere Einsatzmöglichkeiten

In der Schweiz sind noch zwei wichtige Grosse mittelen von Bedeutung, bei denen die SCR-Technik eine Stickoxidminderung von 90% erbringen könnte: Kehrlichtverbrennungsanlagen (KVA) und Zementfabriken (Bild 2). Zur Zeit der Niederschrift dieses Aufsatzes wird gerade im Kanton Aargau die Möglichkeit von SCR für KVAs eingehend diskutiert ([10], [11]). Dabei erweist es sich als grosse Schwierigkeit, dass das Rohgas direkt nach Kessel noch grosse Mengen an Staub, saure Gase (kritisch  $\text{SO}_2$ ) und Schwermetalle aufweist. Diese werden erst durch die Rauchgasreinigung der KVA, in der Regel eine Nasswäsche, entfernt. Für den Katalysator stellen aber speziell Staub, Schwermetalle (spez. Arsen), Alkali- und Erdalkalimetalle zusätzliche Risiken dar. Aus diesem Grunde wurden SCR-Anlagen bisher grundsätzlich in Reingassschaltung ausgeführt, d.h. nach der Nasswäsche der Rauchgase. Man kommt dann nicht darum herum, die Rauchgase vor dem Katalysator wieder auf eine gewisse minimale Temperatur aufzuheizen (200 – 300°C), wobei zusätzliche Wärmetauscher und in der Regel noch eine Zusatzfeuerung mit z.B. Erdgas erforderlich werden. Wegen der geringen Gastemperaturen ist ausserdem die zulässige Raumgeschwindigkeit im Katalysator nur gering, die entsprechenden Katalysatormengen gross. Bei Anlagen ohne vorgeschaltete Aktivkohlestufe sollte mit höheren Temperaturen



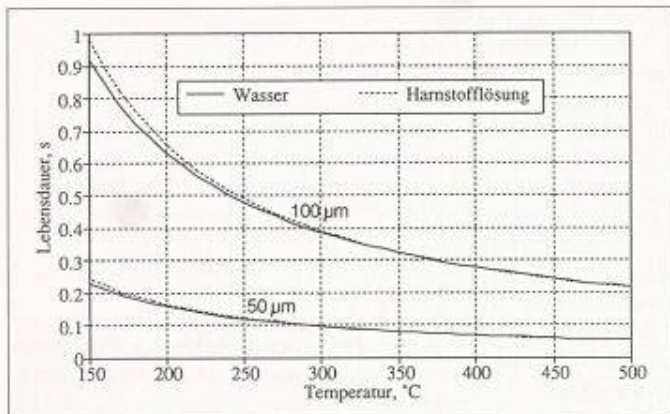


Bild 9. Lebensdauer von Flüssigkeitstropfen in heisser Luft mit 5% Wasserdampf

gefahren werden, um die Katalysatoren vor dem deaktivierenden Einfluss von Alkalisalzen, insbesondere Natrium und Kalium, und ebenso auch vor anderen Katalysatorgiften wie Phosphor zu schützen [12].

Im Falle der Zementfabriken stellen sich ähnliche technische Probleme, gleichzeitig aber ein noch höherer Kostendruck. Von der Temperaturseite her findet man den Temperaturbereich 350–400°C beim Austritt des Abgases aus den Vorwärmern für das Rohmehl. Hier enthält aber das Rauchgas extrem hohe Staubmengen (um 50 g/m<sup>3</sup>). Dies bedeutet für den Katalysator Verstopfung und Oberflächenerosion. Ein besserer Weg erscheint hier die Verwendung eines Katalysators in Wirbelschicht; der hohe Druckabfall einer Wirbelschicht bedeutet allerdings einen deutlichen Mehrverbrauch an mechanischer Energie.

## SNCR-Verfahren

### Die Chemie in homogener Gasphase

Im Gegensatz zu den heterogenen Oberflächenreaktionen des SCR-Verfahrens laufen die SNCR-Reaktionen in einer einzigen Phase, der Gasphase, ab. Dabei spielen kurzlebige, reaktionsfreudige Zwischenprodukte, die sog. Radikale, eine sehr wichtige Rolle ähnlich einem Katalysator: Die Radikale erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung der verschiedenen Produkte. Dabei laufen ein Unzahl von Radikalreaktionen nebeneinander ab; die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen bestimmen letztendlich die Zusammensetzung des Produktgases.

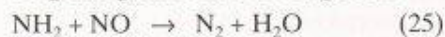
Bei der Betrachtung dieser möglichen Reaktionen stellt man fest, dass sich Ammoniak und Harnstoff im Falle von SNCR verschieden verhalten sollten, ganz im Gegensatz zu SCR, wo praktisch dieselben Reaktionsprodukte mit beiden Reduktionsmitteln entstehen.

Dies wird auch experimentell bestätigt. Dabei besteht der grosse Unterschied darin, dass im Falle der Verwendung von Harnstoff vermehrt Lachgas gebildet wird. Nachfolgend werden die verschiedenen Reaktionswege von Ammoniak und Harnstoff kurz dargelegt:

**Ammoniak:** Wird gasförmiges oder wässriges Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet, so können nur die in den beiden linken Ästen von Bild 10 aufgezeigten Reaktionen auftreten. In Gegenwart von OH-, O- oder H-Radikalen wird in einem ersten Schritt das Amidogen-Radikal NH<sub>2</sub> gebildet:

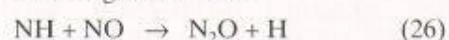


Das Amidogen-Radikal soll in der Folge möglichst mit NO reagieren:



In Konkurrenz zur Reaktion des Amidogenradikals mit NO steht dessen Weiteroxidation, die schliesslich zu unerwünschtem «de novo NO» führt (linker Ast in Bild 10). Sie wird dann begünstigt, wenn das Angebot an oxidierenden Radikalen, speziell OH und O, gross ist. Dies ist bei zu hohen Temperaturen der Fall. Aus diesen beiden grundlegenden Konkurrenzreaktionen des primär gebildeten Amidogenradikals ergibt sich in der Praxis nur ein beschränktes Temperaturfenster, in welchem nützliche Entstickungsgrade erreichbar sind (etwa 800–1050°C). Radikal-liefernde Zusätze wie Wasserstoff (H) oder Wasserstoffperoxid (OH) gestatten die Verschiebung des Temperaturfensters zu tieferen Werten.

Lachgas wird bei Anwendung von Ammoniak nur zu geringen Anteilen gebildet, da die entscheidende Reaktion relativ langsam abläuft:



**Harnstoff:** Wie bereits in 3.1. erwähnt, entstehen bei der Pyrolyse von Harnstoff als Reaktionsprodukte Ammoniak und Isocyanursäure. Während der Ammoniakanteil gemäss den oben aufgeführten, klassischen SNCR-Reaktionen weiter reagiert, ermöglicht die parallel entstehende Isocyanursäure HNCO

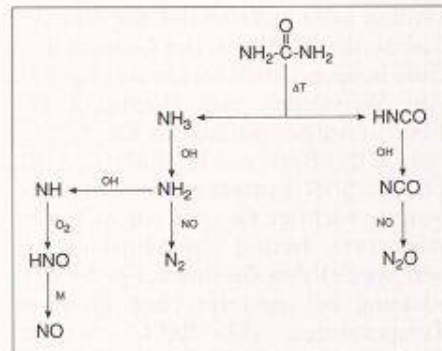
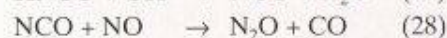
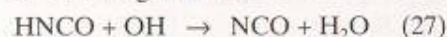


Bild 10. Vereinfachter Reaktionsmechanismus von SNCR mit Harnstoff

nun zusätzliche Reaktionen. Dabei fällt speziell eine mögliche Lachgasbildung ins Gewicht, welche im rechten Ast von Bild 10 dargestellt ist:



Diese Reaktionsmöglichkeit ist für das SNCR-Entstickungsverfahren nachteilig. Isocyanursäure entsteht sowohl bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff wie auch von Cyanursäure. Entsprechend erwartet man vergleichsweise hohe Lachgaskonzentrationen im Produktgas derart behandelter Abgase.

### Versuche in einer Laborapparatur

Das grundsätzlich andere Verhalten von Harnstoff und Ammoniak wurde von uns in einer Laborapparatur aus Quarzglas experimentell untersucht [13]. Einige wichtige Ergebnisse sollen hier kurz beschrieben werden:

**Ammoniak:** Bild 11 zeigt die Ergebnisse für ein typisches Rauchgas (10% Wasser, 4% Restsauerstoff) im Überblick für  $\alpha = 1.2$ . Der maximale Entstickungsgrad bzw. NO-Umsatz wird bei der «Optimaltemperatur» von etwa 950°C erreicht und beträgt 94%. Diese «Optimaltemperatur» von 950°C ist praktisch unabhängig von  $\alpha$ .

Allerdings ist bei dieser Temperatur der Ammoniakverlust noch vergleichsweise hoch, z.B. 80 ppm bei  $\alpha = 1.2$ . Wenn man minimale Emissionswerte von NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub> will, kann es daher besser sein, mit einem höheren  $\alpha$  bei höherer Temperatur zu fahren: So erreicht man bei  $\alpha = 1.2$  und 1000°C einen Reduktionsgrad von 89% (Bild 12), der dazu gehörende Ammoniakverlust beträgt lediglich 2 ppm. Dabei muss man leider einen höheren Ammoniakverbrauch in Kauf nehmen, da in diesem Fall ein Teil des NH<sub>3</sub> zu elementarem Stickstoff verbrennt.

Die Emissionswerte von Lachgas liegen auch bei höheren  $\alpha$ -Werten bis 1.5 durchwegs unter 20 ppm. Höhere Sauerstoffgehalte bis etwa 10% im Rauchgas haben nur einen vergleichsweise ge-



## Literatur

- [1] P. Fuchs, B. Röth, U. Schwing: Abscheidung von  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$  mit Hilfe des Elektronenstrahlverfahrens, in: BMFT-Statusseminar «Stickoxidminderung bei Kraftwerken», 253-276, KFA Jülich, 1./2. Oktober 1986.
- [2] W. Schöngrunder: Stickoxide aus Feuerungsanlagen: Bildung sowie Massnahmen zur Emissionsminderung. Österr. Chem. Zeitung (1989), Heft 7/8, 220-226
- [3] M. Form, H. Gresch, M. Gross, D. Müller: Das SHL-Verfahren zur Simultanabscheidung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  aus Rauchgasen, in: BMFT-Statusseminar «Stickoxidminderung bei Kraftwerken», 287-299, KFA Jülich, 1./2. Oktober 1986.
- [4] Ch. Riesz, F.L. Morritz, K.D. Franson: Catalytic Decomposition of Nitric Oxide. Air Pollution Foundation San Marino, California, Report 20 (May 1957)
- [5] Deutsche Patentschrift DE 2443262 C3
- [6] W. Weisweiler, B. Hochstein: Umweltfreundliche Katalysatoren zur Entstickung – Einsatz der Oxide und Sulfate von Eisen, Mangan sowie von Kupfer. Staub – Reinhaltung der Luft **49** (1989), 37-43.
- [7] J. R. Kiovsy, P.B. Koradia, C.T. Lim: Evaluation of a New Zeolitic Catalyst for  $\text{NO}_x$  Reduction with  $\text{NH}_3$ . Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **19** (1980), 218-225
- [8] H. Bosch, F. Janssen: Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. Catalysis Today, **2** (1988), 369-532
- [9] M. Koebel, M. Elsener, H. Eicher: Stickoxidminderung bei Dieselmotoren. Schweiz. Ing. Arch. **109** (1991), Heft 9, 187-92. Siehe auch Techn. Rundschau **82** (1990), Heft 49, 74-79
- [10] Badener Tagblatt 9. Nov. 1991: KVA Turgi: Ausbau kostet 150 statt 100 Millionen.
- [11] Badener Tagblatt 14. Nov. 1991: KVA Buchs; Stickstoffreduktion nötig.
- [12] Dioxin- und  $\text{NO}_x$ -Minimierungstechniken. Referat von D. O. Reimann. VDI-Seminar vom 17./18. September, München (1991)
- [13] M. Koebel, M. Elsener: Entstickung von Abgasen nach dem SNCR-Verfahren; Ammoniak oder Harnstoff als Reduktionsmittel? Publikation in Vorbereitung in Chem. Ing. Technik
- [14] R.K. Lyon, J.E. Hardy: Discovery and Development of the Thermal De $\text{NO}_x$  Process. Ind. Eng. Chem. Fundam. **25** (1986), 19-24

ringen Einfluss auf die Lachgasbildung (19 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  bei 8%  $\text{O}_2$ , 50 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  bei 21%  $\text{O}_2$ ). Hingegen werden damit die Temperatur des maximalen Entstickungsgrades und der erreichbare Entstickungsgrad E zu tieferen Werten verschoben (950°C, E = 72% bei 8%  $\text{O}_2$ ; 875°C, E = 45% bei 21%  $\text{O}_2$ ).

Harnstoff: Einen Überblick über die Emissionen bei  $\alpha = 1.2$  für ein typisches Rauchgas gibt Bild 13. Die «Optimaltemperatur» für maximalen Entstickungsgrad liegt etwa 50 Grad höher, d.h. bei etwa 1000°C, wobei aber der erreichbare Entstickungsgrad deutlich niedriger ist wie bei Ammoniak (bei  $\alpha = 1.2$  E = 87 statt 94%). Höhere  $\alpha$  führen auch hier zu höheren Reduktionsgraden, erhöhen aber den «Schlupf». Der «Schlupf» unverbrauchten Reduktionsmittels besteht in diesem Fall nicht nur aus Ammoniak, sondern ebenfalls aus Isocyanensäure, beide kommen immer in vergleichbaren Mengen im Abgas vor (Bild 14 und 15). Es erstaunt, dass die in wässriger Lösung leicht hydrolysierbare Isocyanensäure in Gasphase bei derart hohen Temperaturen und Wasserdampfkonzentrationen von 10% kaum zu Ammoniak und Kohlendioxid hydrolysiert.

Im Vergleich zu Ammoniak sind die Lachgaskonzentrationen deutlich höher: Im Bereich der Reaktionstem-

peratur, die für einen maximalen  $\text{NO}_x$ -Reduktionsgrad günstig erscheint (1000°C), betragen sie 100–120 ppm (Bild 16). Bei Reaktionstemperaturen bis 950°C ist überdies die CO-Bildung praktisch gleich der Lachgasbildung. Dies steht im Einklang mit der Lachgasbildung gemäss Reaktion (28).

Diese Versuche zeigen daher, dass man bei Verwendung von Harnstoff statt Ammoniak als SNCR-Reduktionsmittel mit zusätzlichen Nebenprodukten rechnen muss: Lachgas, Isocyanensäure und Kohlenmonoxid. Eigene Feldmessungen an zwei Schwerölf Feuerungen mit Harnstoff-SNCR (maximale Leistung je etwa 10 MW) ergeben folgendes vorläufiges Bild für das Verfahren in der Praxis: An einer Anlage wurden Lachgaskonzentrationen von 15 bis 30, an der zweiten von 15 bis 65 ppm gefunden. Diese Werte sind zwar deutlich tiefer als im Laborversuch; entsprechen aber auch deutlich geringeren Entstickungsgraden von lediglich 35–70%. In aller Regel gehen hoher Entstickungsgrad und hohe Lachgasbildung parallel. Bei hohem Ammoniak-schlupf wurden ausserdem ähnlich grosse Mengen Isocyanensäure im Abgas gefunden.

Bezüglich der Emission von Nebenprodukten weist daher das klassische Reduktionsmittel Ammoniak deutliche

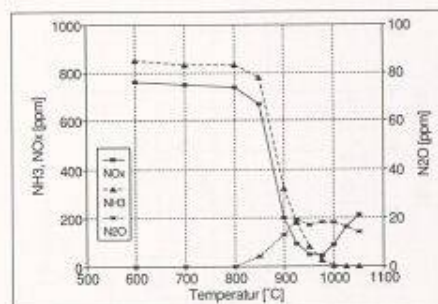


Bild 11. SNCR mit Ammoniak bei  $\alpha = 1.2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 4%  $\text{O}_2$

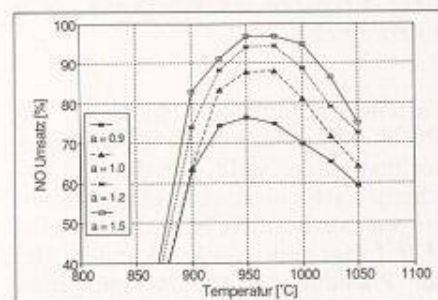


Bild 12. SNCR mit Ammoniak;  $\text{NO}_x$ -Umsatz in Funktion der Temperatur und  $\alpha$  als Parameter

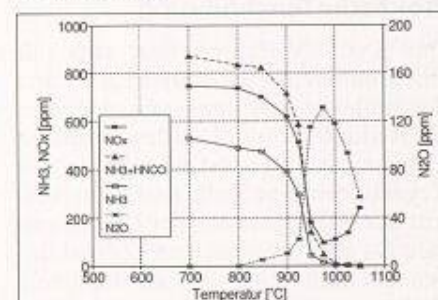


Bild 13. SNCR mit Harnstoff bei  $\alpha = 1.2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 4%  $\text{O}_2$

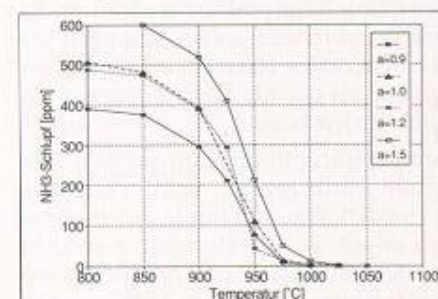


Bild 14. SNCR mit Harnstoff;  $\text{NH}_3$ -Schlupf in Funktion der Temperatur und  $\alpha$  als Parameter

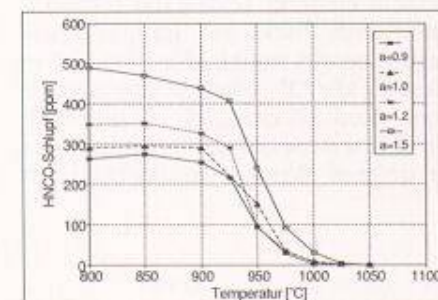


Bild 15. SNCR mit Harnstoff;  $\text{HNCO}$ -Schlupf in Funktion der Temperatur und  $\alpha$  als Parameter



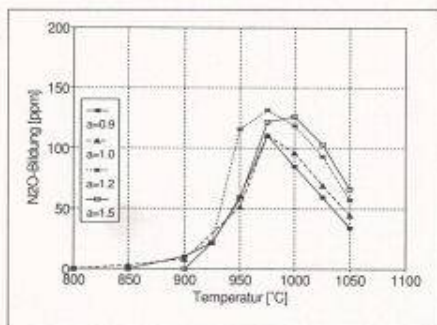


Bild 16. SNCR mit Harnstoff;  $N_2O$ -Bildung in Funktion der Temperatur und  $\alpha$  als Parameter

Vorteile gegenüber Harnstoff im SNCR-Verfahren auf. Es sei aber hier nochmals klargestellt, dass diese Unterschiede nach unseren bisherigen Erfahrungen nur bei SNCR, nicht aber bei SCR festgestellt werden können. Bei der Planung von SNCR-Neuanlagen sollte daher das Reduktionsmittel Harnstoff nur noch in Ausnahmefällen eingesetzt werden.

### Praktische Durchführung

Das SNCR-Verfahren lässt sich mit einem minimalen apparativen Aufwand durchführen: Im Prinzip muss lediglich das Reduktionsmittel bei der optimalen Temperatur eingedüst werden. In der Regel ist dies eine Stelle nach dem Austritt der Rauchgase aus der Brennkammer. Da aber die einzelnen Teilreaktionen ebenfalls eine gewisse minimale Reaktionszeit für einen ausreichenden Umsatz erfordern, liegen gerade hier die entscheidenden Schwierigkeiten für den Erfolg beim praktischen Einsatz. Es sind verschiedene Voraussetzungen, die in einem realen Kessel deutlich weniger optimal als in einer Laborapparatur erfüllt werden können:

**Temperaturoptimum:** Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass der maximale Entstickungsgrad nur in einem ziemlich engen Temperaturfenster erreicht werden kann, der stark von der Zusammensetzung des Abgases (z.B. vom  $O_2$ - und  $H_2$ -Gehalt) abhängt. Diese optimale Temperatur ist nicht in jedem Fall vorhanden; z.B. sind bei einem Kessel bei sehr niedriger Teillast die Temperaturen auch direkt am Brennkammeraustritt bereits zu tief. Man kann sich in diesem Falle z.B. so helfen, dass man mit dem Reduktionsmittel Zusatzstoffe eindüst, welche das Temperaturfenster zu tieferen Werten verschieben, z.B.

Wasserstoff oder Wasserstoffperoxid. Relativ einfache Bedingungen ergeben sich bei Flammrohrkesseln, wo man in der Regel mit einer einzigen Düse, welche von hinten mittels einer Düsenstange in den Kessel eingeführt wird, auskommt. Bei Änderungen der Kesselast kann durch Verschieben der Düsenstange das optimale Temperaturfenster bis zu einem gewissen Grad eingehalten werden. Schwieriger wird es bei Kesseln mit grösseren Querschnitten des Rauchgaszüge, z.B. bei Müllverbrennungskesseln. In diesem Falle können eine beträchtliche Zahl Einzeldüsen erforderlich werden, wenn eine einigermaßen gleichmässige Verteilung des Reduktionsmittels über den ganzen Strömungsquerschnitt (d.h. konstantes  $\alpha$ ) erreicht werden soll.

**Verweilzeit:** Es genügt nicht nur, im optimalen Temperaturbereich einzudüsen, sondern es sind auch bestimmte Minimalanforderungen an die Verweilzeit bei dieser Temperatur zu stellen (ca. 0.05 s). Wenn in dem Abgaszug starke Temperaturgradienten vorliegen, ist diese Bedingung kaum erfüllbar. Für die optimale Durchführung des Verfahrens wäre in vielen Fällen eine zusätzlich Reaktionskammer ideal.

**Durchmischung:** Es ist bekanntlich sehr schwierig, zwei Gase rasch miteinander zu mischen. Beim SNCR-Verfahren werden keine zusätzlichen Mischeinrichtungen eingebaut, so dass man sich auch in diesem Punkt mit Voraussetzungen begnügen muss, welche weit von denen eines guten Laborexperiments abweichen.

**Tropfengrösse:** Bevor die eigentlichen SNCR-Radikalreaktionen einsetzen können, muss der Ammoniak (bzw. die Isocyanäure HNCO) als reines Gas vorliegen. Wird eine wässrige Lösung eingesprüht, benötigt die Verdampfung des Wassers zusätzliche Zeit (Bild 9). Dies lässt sich durch Vorverlegung des Einspritzortes zu höheren Temperaturen hin zwar berücksichtigen, die Verteilung der Tropfengrössen der Sprühdüse sollte aber möglichst eng sein.

Alle diese Faktoren stehen in wechselseitiger Beziehung zueinander und lassen sich nur bedingt voneinander trennen. Optimale Bedingungen für den SNCR-Prozess findet man in der Regel bei praktischen Verbrennungsanlagen nicht, so dass die erreichten Entstickungsgrade weit hinter den Werten zurückbleiben, die man im Labor er-

reicht. Eine Grenze wird dabei in der Regel durch den zulässigen Ammoniak schlupf gesetzt. Bei Flammrohrkesseln (Schwerölfeuerungen) lassen sich typische Entstickungsgrade zwischen 40 und 60% bei einem Schlupf  $< 30 \text{ mg/m}^3_N$  (bez. auf 3%  $O_2$ ) erreichen. Bei KVA-Kesseln wirkt sich die geringe Rauchgasgeschwindigkeit nach der Brennkammer günstig auf das Erreichen ausreichender Verweilzeiten aus, aber wegen geringer Turbulenz ungünstig auf die schnelle Durchmischung. Um Entstickungsgrade über 50% zu erreichen, wird hier häufig mit einem extrem hohen Ammoniaküberschuss ( $\alpha = 3$ ) gearbeitet. Der überschüssige Ammoniak wird anschliessend aus dem Rauchgas ausgewaschen und wieder in den SNCR-Prozess zurückgeführt.

### Einsatzgebiete von SNCR

Nach den ursprünglichen Entwicklungsarbeiten von Exxon [14] hat das Verfahren in den USA eine weite Verbreitung speziell zur Entstickung fossilbefeuerter Kraftwerke gefunden. Auch in der BRD sind einige Kraftwerke mit SNCR ausgerüstet, obgleich hier wie in Japan das SCR-Verfahren bevorzugt wird.

In der Schweiz findet das Verfahren v.a. in KVAs und Zementfabriken Anwendung. Eine fürs SCR-Verfahren problematische Abgaszusammensetzung sowie Kostenüberlegungen sind hier ausschlaggebend. Für KVAs geht jedoch gegenwärtig der Trend in Richtung SCR-Verfahren, da die künftigen LRV-Grenzwerte für KVAs ( $80 \text{ mg/m}^3_N$ , bisher  $500 \text{ mg/m}^3_N$  bei 11%  $O_2$ ) mit dem SNCR-Verfahren schwer zu erreichen sind. Eine weitere Anwendung besteht bei der Entstickung von Schwerölfeuerungen. Während man in der Zementindustrie ausschliesslich Ammoniak als Reduktionsmittel einsetzt, gibt es bei den KVAs und den Schwerölfeuerungen ebenfalls Anlagen mit Harnstoff.

Diese Übersichtsarbeit entstand im Rahmen des Projekts «Reduzierung von Stickoxiden in Abgasen», welches vom Bundesamt für Energiewirtschaft gefördert wird.

Adresse des Verfassers: M. Koebel, Dr. sc. techn., und M. Elsener, Paul-Scherrer-Institut, Sektion Verbrennungstechnik, 5232 Villigen PSI.