



Forschungsstelle

CUTEC-Institut GmbH
Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
Leibnizstr. 21 + 23
38678 Clausthal-Zellerfeld

AiF-Vorhaben-Nr. 14084-N / 2

Bewilligungszeitraum:
01.07.2004 – 31.12.2007

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.07.2004 bis 31.12.2007

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

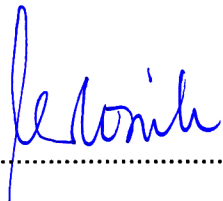
Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

**FORSCHUNGSTHEMA: Bildung und Minderung von Stickoxiden aus
Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen in thermischen
Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer
Abluftvorwärmung**

Clausthal-Zellerfeld, 28.04.2008.....

Ort, Datum


.....
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung der Forschungsarbeiten.....	2
1 Forschungsthema.....	3
2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	3
3 Forschungsziel / Lösungsweg / Ergebnisse	4
3.1 Forschungsziel.....	5
3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse.....	5
3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse.....	6
3.2 Lösungsweg zum Erreichen des Forschungsziels und Ergebnisse	6
3.2.1 Phase 1: Stickoxidbildung in RNV-Anlagen.....	6
3.2.1.1 Versuchstechnik	6
3.2.1.2 Basisparameter ohne Brennstoff-Stickstoff.....	17
3.2.1.3 Versuche mit Brennstoff-Stickstoff.....	19
3.2.2 Zusammenfassung zur Stickoxidbildung	37
3.2.3 Phase 2: Stickoxidminderung bei RNV-Anlagen.....	38
3.2.3.1 Realisierung des SNCR-Systems für die RNV-Anlage.....	39
3.2.3.2 Versuche zur Ermittlung von Basisdaten der Anlage einschließlich des SNCR-Systems mit Brennstoff-Stickstoff.....	40
3.2.3.3 Versuche mit verschiedenen Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen und ausgewählten Betriebsparametern.....	43
3.2.4 Zusammenfassung zur Stickoxidminderung.....	47
3.3 Ausblick	47
4 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)	48
4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse	48
4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU	48
5 Beabsichtigte Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse.....	49
5.1 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	49
6 Durchführende Forschungsstellen	50
6.1 Leiter der Forschungsstelle:	50
6.2 Projektleiter:.....	50
7 Literaturverzeichnis	51
8 Anhang.....	53
8.1 Anhang: Versuchstechnik.....	54
8.2 Anhang: Basisparameter ohne Brennstoff-N	77
8.3 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Basisparameter	89
8.4 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Reaktionsverläufe.....	99
8.5 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Umwandlungsgrade UG	127
8.6 Anhang: Stickoxidminderung mit SNCR	142
8.7 Anhang: Tabellen „Konzentrationen und Umwandlungsgrade“.....	144

Zusammenfassung der Forschungsarbeiten

Thermische Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung (RNV-Anlagen) werden vielfach zur Behandlung kohlenwasserstoffhaltiger Abgase (Ablüfte, d.h. sauerstoffhaltige Abgase) eingesetzt. Häufig enthalten die zu oxidierenden Substanzen Stickstoff in ihrer chemischen Bindung, der sich zu einem erheblichen Teil in NO_x umwandeln und damit zu einer Überschreitung der Emissionswerte der TA Luft führen kann. Das Vorhaben hat sich bezogen auf RNV-Anlagen mit zwei zentralen Fragestellungen auseinandergesetzt.

Frage 1: Welche Umwandlungsraten von (häufig auftretenden) Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen zu Stickoxiden sind abhängig von Art und Konzentration der Verbindungen sowie der Betriebsparameter der Anlage zu erwarten und wann sind Entstickungsmaßnahmen aufgrund von Emissionswertüberschreitungen (novellierte TA Luft) zu ergreifen?

Unterschiedliche Bindungsarten des Stickstoffs führen bei vergleichbaren Ausgangskonzentrationen in RNV-Anlagen zu differierenden Stickoxidkonzentrationen. Höhere Konzentrationen an N-Verbindungen erzeugen bei vergleichbaren Brennraumtemperaturen i. d. R. kleinere Umwandlungsraten in die Stickoxide Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 ; die Stickoxidkonzentration steigt jedoch mit zunehmender Konzentration der N-Verbindung. Bei steigender Brennraumtemperatur erhöht sich die Umwandlungsrate zu den Stickoxiden NO und NO_2 . Wenn neben Brennstoff-N gleichzeitig noch weitere Kohlenwasserstoffe im Abgas vorhanden sind, kann das zu einem Anstieg der NO_x -Konzentration im Reingas führen. Im Flamelessbetrieb¹ ergeben sich höhere Konzentrationen an NO und NO_2 . Neben den Stickoxiden NO und NO_2 werden teilweise erhebliche Mengen an N_2O gebildet. Die Anwesenheit des Zwischenproduktes Cyanwasserstoff HCN in relativ hohen Konzentrationen scheint die Bildung von N_2O zu begünstigen. Dies wird durch Versuche, in denen hohe (z.B. bei DMF) bzw. geringe (z.B. bei DBA) HCN -Konzentrationen auftraten, bestätigt.

Frage 2: Lässt sich ein SNCR-Verfahren auf der Basis von Harnstoff in RNV-Anlagen so integrieren, dass auch bei höheren Frachten an Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen die geforderten Emissionswerte für Stickoxide sicher unterschritten werden können?

Die Stickoxide NO und NO_2 lassen sich durch Eindüsung von Reduktionsmitteln wie Harnstofflösungen unmittelbar im Brennraum reduzieren (integriertes SNCR-Verfahren). Hierfür ist ein im Vergleich zum reinen Oxidationsbetrieb höheres Temperaturniveau notwendig. In durchgeführten Versuchen wurde das Temperaturniveau im Brennraum um 100 Kelvin auf 950°C angehoben. Die dabei erreichten Reduktionsgrade sind etwa mit denen aus der SNCR-Technik bekannter vergleichbar (ca. 70 Prozent). Bei Einspeisung einer Harnstofflösung auf Wasserbasis ist zu beachten, dass der Zusatzbrennstoffbedarf durch die aufzubringende Verdampfungswärme des Wassers erheblich steigen kann. Die Einspeisung einer Harnstofflösung zur Reduktion der Stickoxide NO und NO_2 kann zu einer deutlichen Erhöhung der Emissionen an N_2O führen.

Das Forschungsvorhaben wurde unter der FV-Nr. 14084-N aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungseinrichtungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

¹ Einspeisung des Zusatzbrennstoffes in die Abluft vor der RNV-Anlage und nicht durch einen Brenner in der Brennkammer.

 AiF-Mitgliedsvereinigung

Vorhaben –Nr.:

Antrags-Nr.:

Blatt-Nr./BA-Nr.:

(wird von der AiF eingesetzt)

 Aktenzeichen der MV

Schlussbericht für den Zeitraum 01.07.2004 bis 31.12.2007

1 Forschungsthema

Bildung und Minderung von Stickoxiden aus Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen in thermischen Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Thermische Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung (RNV: **R**egenerative **N**achverbrennung) werden zur Behandlung kohlenwasserstoffhaltiger Ablüfte² seit etwa 15 Jahren in verstärktem Umfang europaweit eingesetzt [1] und ersetzen zunehmend die konventionelle Technik mit rekuperativer Abluftvorwärmung (TNV-Anlagen). RNV-Anlagen zeichnen sich durch extrem hohe Abluftvorwärmtemperaturen (z. B. 770°C bei einer Reaktionstemperatur von 820°C) und dadurch entsprechend niedrigen Zusatzbrennstoffeinsatz aus. Dies wird mit Hilfe zyklisch umgeschalteter Wärmespeicherbetten aus keramischen Werkstoffen erreicht. Sie sind für Produktionsstätten mit niedrigem bzw. stark schwankendem Wärmebedarf und niedriger bis mittlerer Konzentration an Kohlenwasserstoffen (max. bis ca. 20 % der unteren Explosionsgrenze bezogen auf 0°C) wie z. B. organischen Lösemitteln prädestiniert [2–4].

Die Neufassung der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 24.07.2002 enthält erstmals Emissionsbegrenzungen³ für thermische Nachverbrennungsanlagen:

- | | |
|--|-------------------------|
| • Kohlenstoffmonoxid CO | 0,10 g/m ³ |
| • Stickoxide NO _x (bez. auf NO ₂) | 0,10 g/m ³ |
| im Fall von Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen | 0,35 g/m ³ . |

Insbesondere im Fall der Stickoxidemissionen ergibt sich gegenüber der bisherigen Genehmigungspraxis eine Verschärfung durch die Novellierung der TA Luft, der es zu begegnen gilt [5]. Durch die in RNV-Anlagen vorliegenden Prozessbedingungen werden bei der Behandlung von reinen Kohlenwasserstoffen⁴ sehr geringe Stickoxidkonzentrationen im Reingas erreicht. In vielen Einsatzfällen enthalten die zu oxidierenden Substanzen in der Abluft jedoch neben Kohlenstoff, Wasserstoff und ggf. Sauerstoff Stickstoff in ihrer chemischen Bindung, der sich je nach Art der Substanz, Konzentration und Temperatur zu einem erheblichen Teil in Stickoxide umwandeln kann [6]. Vor diesem Hintergrund soll sich das beantragte Forschungsvorhaben verfahrensorientiert mit der Bildung und Minderung von Stickoxiden aus Brennstoff-Stickstoffverbindungen in thermischen Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung befassen.

² Der Begriff Abluft impliziert einen Gehalt an Sauerstoff im Abgas in der Größenordnung von Luft.

³ Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf das trockene Abgas im Normzustand und den gemessenen Sauerstoffgehalt.

⁴ Kohlenwasserstoffe, die in ihrer chemischen Bindung nur die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und ggf. Sauerstoff enthalten.

Die im Bereich der thermischen Abgasreinigung z. B. in [6–10] durchgeführten, systematischen Untersuchungen zur Stickoxidbildung aus Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen beziehen sich ausschließlich auf **Thermische Nachverbrennungsanlagen** mit rekuperativer Abluftvorwärmung (TNV) und sind aufgrund der Reaktionsführung nicht vergleichbar mit der Regeneratortechnik, da die Oxidation im Falle der TNV in einem Brennraum unter Anwesenheit einer Brennerflamme stattfindet und nicht – wie innerhalb einer RNV – als Gasphasenreaktion vorwiegend im keramischen Regeneratorbett [3,4]. Um Emissionskonzentrationen für Stickoxide in RNV-Anlagen bei Einsatz von Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen sicher im Hinblick auf einzuhaltende Grenzwerte vorhersagen zu können, ist eine systematische experimentelle Untersuchung des Stickoxidbildungsverhaltens der wichtigsten Substanzen (z. B. NH_3 , DMF, Amine, Amide, Nitro-Verbindungen) notwendig.

Auch ist die Frage zu beantworten, welche Maßnahmen zu ergreifen sind, falls mit einer Überschreitung der Emissionsbegrenzung für Stickoxide zu rechnen ist. Konventionelle Primärmaßnahmen zur Stickoxidminderung aus Feuerungen, wie Abgasrückführung oder Stufenverbrennung, erweisen sich bei TNV- und RNV-Anlagen aufgrund der Prozessbedingungen (z. B. hoher Sauerstoffüberschuss, niedriges Oxidationstemperaturniveau, Einbringung von stickstoffhaltigen Substanzen über den Abluftpfad) vielfach als weitgehend wirkungslos bzw. nicht einsetzbar [5]. Als Sekundärmaßnahme zur Reduzierung von Stickoxidemissionen wird im Fall der thermischen Abgasreinigung hauptsächlich die nachgeschaltete selektive katalytische Reduktion mit Hilfe von Ammoniak oder Harnstoff ab Temperaturen von ca. 250°C (SCR) [z. B. 7,8] eingesetzt, die jedoch einen erheblichen Investitionsbedarf zur Folge hat. Eine mit wesentlich geringerem Investitionsbedarf (>70 % Einsparung) behaftete Maßnahme ist die selektive nicht katalytische Reduktion (SNCR) bei Temperaturen von $900\text{...}1000^\circ\text{C}$, die schon bei herkömmlichen TNV-Anlagen zur Anwendung kommt [11]. Dieses Verfahren ist bisher an RNV-Anlagen noch nicht untersucht worden. Die Implementierung eines solchen Systems verspricht für die überwiegend mittelständischen deutschen Hersteller von RNV-Anlagen einen erheblichen Wettbewerbsvorteil im Markt der Behandlung von Abgasströmen mit stickstoffhaltigen Verbindungen.

3 Forschungsziel / Lösungsweg / Ergebnisse

Für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens stand eine RNV-Pilotanlage (3 Regeneratoren, maximaler Abgasvolumenstrom $3000\text{ m}^3/\text{h}$, druckseitiger Ventilator) im halbtechnischen Maßstab am CUTEC-Institut zur Verfügung. Messtechnisch ist die Anlage mit einer Mengenerfassung zur Bilanzierung aller relevanten Stoffströme (Abluft, Sperrluft, Spülgas, Zusatzbrennstoff) und Temperaturmesstechnik insbesondere für die Temperaturprofile in den Regeneratoren und die Temperaturen der ein- und austretenden Stoffströme ausgerüstet. Ergänzend dazu kam die am CUTEC-Institut vorhandene kontinuierliche Analytik der Komponenten Σ org. C (FID), O_2 , CO_2 , CO, NO, NO_2 und N_2O konventionell sowie weiterer Komponenten mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) zum Einsatz. Das Foto in **Bild 3.1** zeigt die Seitenansicht der Pilotanlage.



Bild 3.1: RNV-Pilotanlage an der CUTEC-Institut GmbH.

3.1 Forschungsziel

Das Vorhaben sollte sich bezogen auf RNV-Anlagen mit zwei zentralen Fragestellungen auseinandersetzen:

- 1) Welche Umwandlungsraten von (häufig auftretenden) Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen zu Stickoxiden sind abhängig von Art und Konzentration der Verbindungen sowie der Betriebsparameter der Anlage zu erwarten und wann sind Entstickungsmaßnahmen aufgrund von Emissionswertüberschreitungen (novellierte TA Luft) zu ergreifen?
- 2) Lässt sich ein SNCR-Verfahren auf der Basis von Harnstoff in RNV-Anlagen so integrieren, dass auch bei höheren Frachten an Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen die geforderten Emissionswerte für Stickoxide sicher unterschritten werden können?

3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

In der ersten Phase des Forschungsvorhabens galt es zunächst die Stickoxidemissionen im Reingas der Anlage in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen der Anlage, wie Brenner-/Flameless-Betrieb⁵, Reaktorkopftemperatur, Lastzustand und Umschaltzeiten experimentell zu untersuchen. Ein weiteres Ziel war die Herausarbeitung der Abhängigkeiten zwischen den NO_x-Emissionen (NO, NO₂, N₂O) am Reingasaustritt und der Zusammensetzung und Konzentration der Abluftschadstoffe (stickstoffhaltige Verbindungen). Insbesondere sollten die Eingangskonzentrationen und Betriebsbedingungen ermittelt werden, bei denen eine NO_x-Grenzwertüberschreitung zu erwarten ist.

⁵ Beim Flameless-Betrieb wird der Zusatzbrennstoff nicht über den Brenner, sondern der Abluft zugeführt.

In der zweiten Phase wurde eine Einrichtung zur selektiven nicht katalytischen Reduktion mittels Harnstoff⁶ (SNCR) für die RNV-Anlage entwickelt, erprobt und optimiert. Dabei bestand insbesondere das Ziel, eine einfach auch in bestehende Anlagen zu integrierende Technologie bereitzustellen. Im Rahmen der Optimierungsphase sollte neben der Untersuchung der Betriebsparameter (Temperaturbereich und DENOX-Faktor⁷ [11]) eine Steuerungs- und Regelungsstrategie für eine periodische, konzentrationsabhängige Entstickung bei nur zeitweise anfallenden Stickstoffverbindungen in der Abluft entwickelt werden.

3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Wie in Abschnitt 2 ausgeführt, lagen derzeit noch keine systematisch auf der Basis von Experimenten ermittelten Kenntnisse zur Bildung von Stickoxiden aus Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen in RNV-Anlagen vor. Diese sind jedoch notwendig, um im Vorfeld des Einsatzes einer RNV-Anlage beurteilen zu können, unter welchen Randbedingungen Emissionsbegrenzungen für Stickoxide (novellierte TA Luft) ohne zusätzliche Maßnahmen eingehalten werden können.

Die Entwicklung eines SNCR-Systems für RNV-Anlagen stellt eine innovative, kostengünstige Alternative zu der bisherigen Praxis der nachgeschalteten selektiven katalytischen Reduktion dar. Damit ergibt sich eine Weiterentwicklung des Standes der Technik bei derartigen Anlagen im Sinne des BImSchG.

3.2 Lösungsweg zum Erreichen des Forschungsziels und Ergebnisse

Es wird vorausgeschickt, dass bei den folgenden Ausführungen neben Gesamtzusammenhängen auch besonderer Wert auf – eher nebensächlich erscheinende – Details gelegt wird, die jedoch für die Übertragbarkeit der Ergebnisse bedeutsam sein können.

3.2.1 Phase 1: Stickoxidbildung in RNV-Anlagen

Die erste Phase des Forschungsvorhabens widmete sich der experimentellen Untersuchung der Stickoxidbildung⁸ in RNV-Anlagen.

3.2.1.1 Versuchstechnik

Versuchsanlage RNV

Zum besseren Verständnis wird hier zunächst der Aufbau der Versuchsanlage kurz erläutert. Die Hauptkomponenten sind gemäß **Bild 3.2** die Regeneratoren (A, B, C), das unten angeordnete Klappensystem (1) sowie der Brennraum (2) einschließlich Brenner (3). Regeneratoren sind Wärmespeicherbetten, die i. d. R. aus Keramikmasse bestehen und zyklisch umgeschaltet werden. Jeweils ein Bett wärmt die Abluft vor (Regenerator A in Bild 3.2), ein anderes kühlt das durch Oxidation der organischen Schadstoffe gereinigte Gas (Regenerator C), während ein drittes vor Beaufschlagung mit Reingas z. B. mittels Umgebungsluft zur Entfernung von Schadstoffresten gespült wird (Regenerator B). Regeneratoren bewirken ein sehr effizientes Wärmerecycling: Die Abluft bzw. das zu behandelnde Abgas wird extrem weit vorgewärmt, um zum Erreichen der Reaktionstemperatur von größer 800 °C wenig Brennstoff einzusetzen. Gleichzeitig kühlt sich das Reingas sehr weit ab. Geht man davon aus, dass durch Oxidation z.B. je Gramm Lösemittel in der Abluft (bezogen auf den Normzustand) eine Temperaturerhöhung von 20 bis 30 K eintritt und berücksichtigt die Transmissionswärmeverluste der Anlage, wird eine auto-

⁶ Hinweis: Aufgrund des deutlich höheren Aufwandes bei der Lagerung und Dosierung und des höheren Gefährdungspotenzials von Ammoniakwasser wird bei kleineren Feuerungen und thermischen Abgasreinigungsanlagen zunehmend Harnstoff als Entstickungshilfsmittel eingesetzt.

⁷ DENOX-Faktor: Verhältnis des tatsächlich erforderlichen zum stöchiometrischen Massenstrom des Reduktionsmittels (hier: Harnstoff).

⁸ Hinweis: Als Stickoxide werden die Komponenten NO, NO₂ und N₂O erfasst, wobei NO in NO₂ umgerechnet wird, so dass die Stickoxide NO₂ und N₂O angegeben werden.

therme Fahrweise schon ab Abluftbelastungen von ca. ($2...3 \text{ g/m}^3_n$) möglich. Die Brennstoffzufuhr (4) in Bild 3.2 wird dann lediglich zum Anfahren der Anlage benötigt. Steigt die Abluftbelastung über diesen Konzentrationsbereich hinaus an, so kann eine Nutzung der überschüssigen Wärme mittels einer Reingasauskopplung (6, 7) erfolgen.

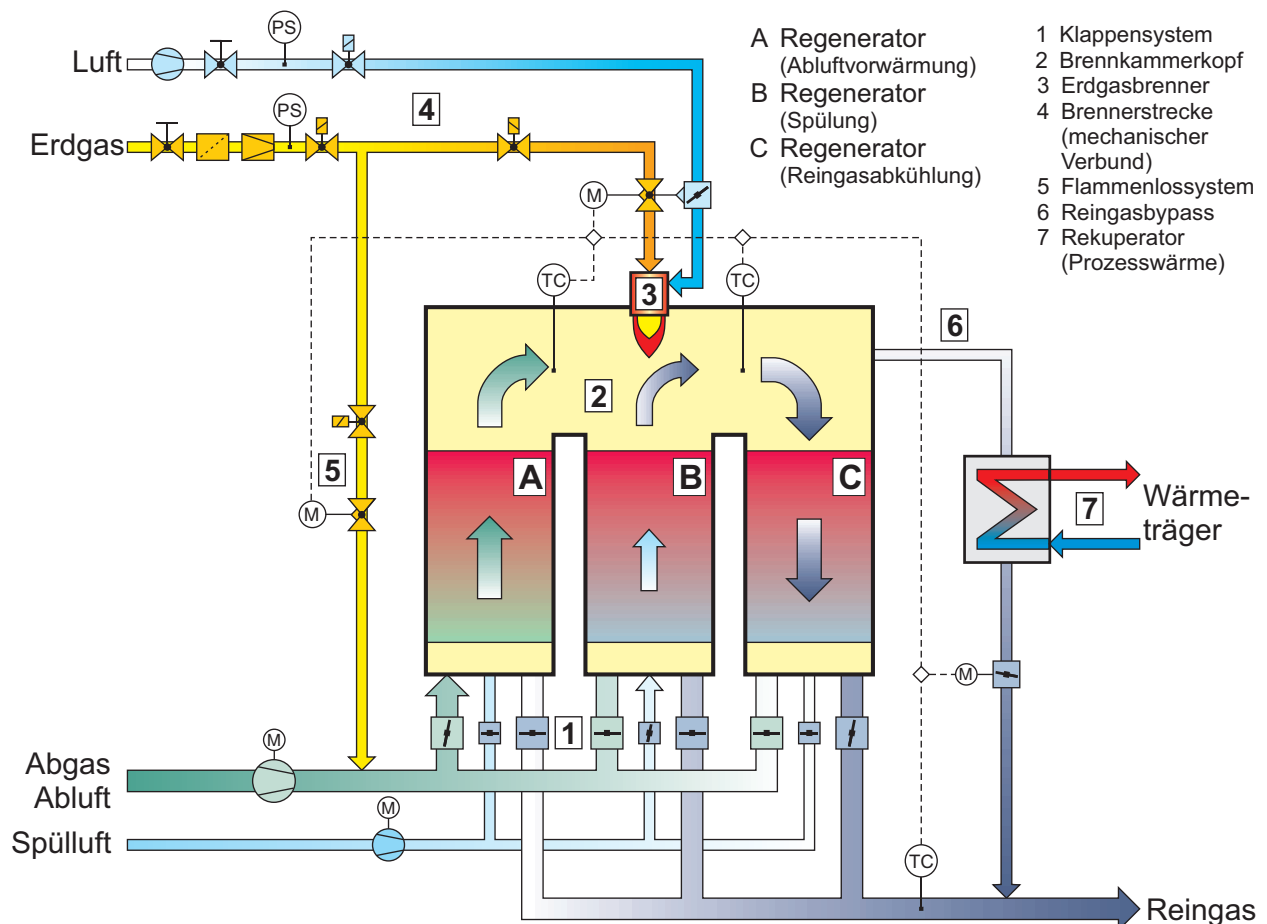


Bild 3.2: Schematische Darstellung einer RNV-Anlage.

Ein vereinfachtes verfahrenstechnisches Fließbild der Anlage einschließlich der verwendeten Messstellen und deren Bezeichnung ist in Anhang **A1.1** dargestellt. Anhang **A1.2** enthält die zugehörige apparatetechnische Ausführung in Form einer Seitenansicht und Draufsicht der Anlage. Entsprechend den auftretenden Temperaturen ist der Anlagenkörper mit Keramikfasermaterial innen ausgekleidet. Als Wärmespeichermasse können wahlweise keramische Wabenkörper (hier verwendet) oder Schüttmaterial eingesetzt werden. Zum Austausch der Wärmespeicher ist der Brennkammerdeckel abnehmbar ausgeführt und ein Kran installiert worden.

Erläuterung des Anlagenparks

Der Weg der Abluft durch den gesamten Anlagenpark soll anhand von **Bild 3.3** verdeutlicht werden. Auf dem Screenshot ist links oben eine TNV gezeigt, in der Umgebungsluft angesaugt und vorgewärmt wird. Die TNV dient also in dieser Schaltungsvariante lediglich der Vorwärmung von Umgebungsluft, damit in der folgenden Lösemitteldosierung keine Kondensation auftritt. Ein Teilstrom der vorgewärmten Umgebungsluft wird als Verbrennungsluft innerhalb der TNV verbraucht, der Rest gelangt über eine temperaturgeregelte Klappe zur Lösemitteldosierung (LöMiDos, links unten), mit deren Hilfe variable Massenkonzentrationen β an Lösemitteln eingestellt werden können. Über drei beheizte Stutzen wird Umgebungsluft mit feinem „Lösemittelspray“ angesaugt sowie mit der vorgewärmten Luft vermischt, so dass die ursprünglich flüssi-

gen Lösemittel vollständig verdampft werden. Das derart erzeugte Rohgas wird vom RNV-Ventilator angesaugt und in den Regeneratoren bzw. der Brennkammer thermisch behandelt (rechte Seite; das Spülluftklappensystem ist nicht dargestellt). Die RNV kann sowohl im Brenner- als auch im Flameless-Betrieb gefahren werden. Weiterhin sind in Bild 3.3 das Messgas-sondensystem mit Verteilung auf die Messtechnikstränge sowie das SNCR-System zur Entstickung dargestellt.

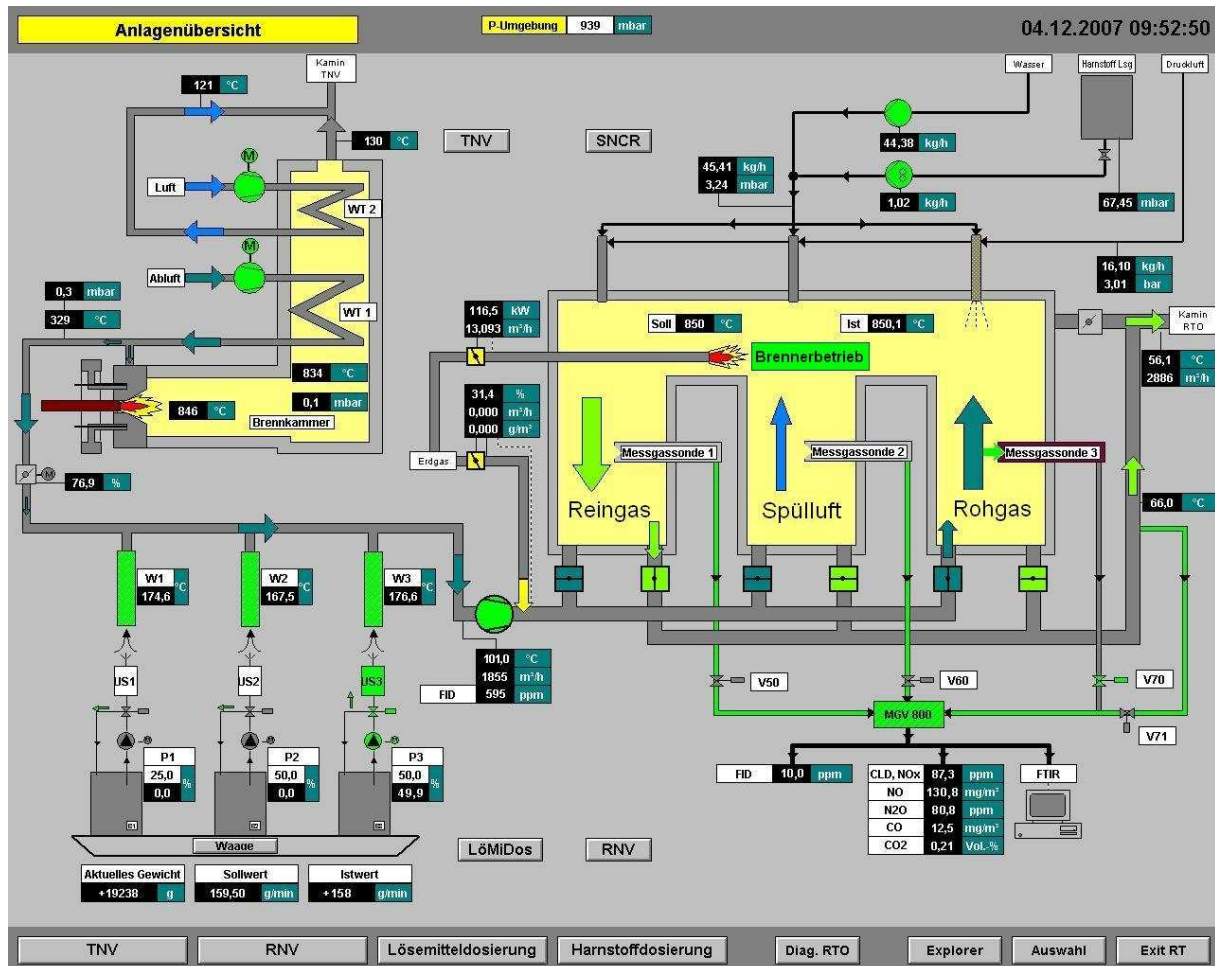


Bild 3.3: Screenshot vom Anlagenpark (Spülluftklappensystem der RNV nicht dargestellt).

Sondensystem/Messtechnik

Von besonderem Interesse im Hinblick auf eine spätere Entstickung ist der Reaktionsverlauf der Schadstoffbelastung in den Regeneratoren. Aufgrund der zyklischen Betriebsweise (jeder Regenerator führt nur etwa 90...120 Sekunden lang Abluft) musste auch die Analyse der Gaszusammensetzungen zyklisch gesteuert an dem jeweils Abluft führenden Regenerator erfolgen. Dazu wurde ein umschaltbares Sondensystem entworfen, das folgende Anforderungen erfüllt:

- Rasche Abkühlung (<180°C) zur Unterbrechung der Oxidationsreaktionen; im weiteren Verlauf Beheizung zur Verhinderung der Kondensatbildung infolge Taupunktunterschreitungen.
- Automatische Umschaltbarkeit der Sonden gekoppelt mit der Anlagensteuerung.
- Messgasberührte Teile aus inertem Material, so dass eine Veränderung der Gaszusammensetzung (z. B. durch katalytische Effekte) weitestgehend auszuschließen ist.
- Verteilung des Messgases auf die Analytoren.
- Geringer Energieausstrag aus dem Regeneratorsystem durch die Sondenkühlung.

- Kleiner Sondendurchmesser, um den Strömungsweg durch die Regeneratoren nicht zu beeinflussen.

Entsprechend diesen Anforderungen wurden sowohl eine gekühlte Sonde als auch automatisch umschaltbare Messgaswege einschließlich der Verteilung auf die Messgeräte konzipiert. Darüber hinaus war die Beschaffung speziell geformter Wabenkörper erforderlich (sog. Brückenform), um ein Einbringen der Sonden in die Speichermasse zu ermöglichen (Anhang **A1.3**). Eine zerstörungsfreie Bearbeitung der ursprünglichen Wabenkörper (Bohrung o. Ä.) erwies sich in der erforderlichen Größe als nicht möglich. Eine schematische Darstellung der Schaltung des Sondensystems ist in Anhang **A1.4** enthalten.

Versuchsaufbau Sondentest

Die Entwicklung der Sonden selbst erfolgte in zwei Stufen. Da die Anlage für Versuche nicht zur Verfügung stand und um stationäre sowie vergleichbare Messbedingungen zu gewährleisten, wurden die jeweiligen Sonden-Prototypen in einem elektrisch beheizten Labor-Muffelofen getestet. Der Versuchsaufbau setzte sich dabei entsprechend Anhang **A1.5** aus den folgenden Komponenten zusammen:

- elektrisch beheizter Laborofen (Fabrikat Nabertherm L9/S27)
- Messgasentnahmesonde (Eigenbau)
- Analyseeinheit (Komponenten: O₂, CO₂, CO, Σ org. C)
- Zuführung von Propan und Stickstoff

Im Anhang **A1.6** ist ein Schnittschema durch Ofen und Sonde enthalten. Innerhalb des Ofens ist ein zylinderförmiger Reaktionsraum angeordnet, in den die Sonde hineinragt (Länge der Sonde im Ofen 240 mm). An der gegenüberliegenden Seite wurde eine Propan/Stickstoffmischung eingedüst, so dass je nach Ofentemperatur unterschiedliche Teiloxidationsprodukte als Messgas in die Sonde gelangten. Die Sonde selbst kann sowohl mit Druckluft als auch Wasser als Kühlmedium betrieben werden, wobei die Volumenströme über Schwebekörperdurchflussmesser angezeigt werden. Zur Überprüfung der Abkühlung des Messgases wurde ein verschiebbares Mantelthermoelement in der Sonde eingebaut. Die Versuchsdaten (Temperaturen und Konzentrationen) wurden über eine Messdatenerfassungseinheit (Yokogawa DR130) gespeichert und mittels einer Tabellenkalkulation (MS Excel) ausgewertet. Anhang **A1.7** zeigt ein Foto des Versuchsaufbaus.

Die Laborversuche wurden durchgeführt, um die generelle Eignung der entwickelten Sonde nachzuweisen, wobei folgende Fragen experimentell beantwortet werden sollten:

- Wie verläuft die Temperatur des Messgases im Entnahmerohr?
- Wird das Messgas ausreichend schnell abgekühlt, um die chemischen Reaktionen „einzufrieren“, sind also z. B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe und CO nachweisbar?
- Kann dabei gleichzeitig eine Taupunktunterschreitung verhindert werden?

Sondenprototyp 1: Luftkühlung und Rohr-in-Rohranordnung

Der erste Entwurf einer luftgekühlten Sonde aus hitzebeständigem Edelstahl (W1.4841) ist in Anhang **A1.8** dargestellt. Im Inneren der Sonde befindet sich das Messgas führende Röhrchen (Abmessung 6x1⁹). Dieses ist an der Sondenspitze und am Sondenende in das Außenrohr (Abmessungen 22x2) eingeschweißt und somit allseitig vom Kühlmedium umströmt. Das Außenrohr ist durch ein Zwischenrohr (Abmessungen 14x1,5) in zwei Strömungskanäle unterteilt, die als Vor- und Rücklauf des Kühlmediums dienen. Die beiden Kanäle sind am Sondenende jeweils mit einem Anschluss versehen. Je nachdem, in welchen der beiden Anschlüsse das Kühlmedium hineinströmt, liegt zwischen dem Messgas (im innersten Rohr) und dem Medium

⁹ Alle Einheiten für die Rohrgröße in mm (Außendurchmesser x Wandstärke)

(im Zwischenkanal) ein Gleich- oder Gegenstrom vor. Um ein vorzeitiges Aufheizen des Kühlmediums auf dem Weg zur Sondenspitze bzw. einen zu großen Wärmeaustausch aus dem Ofen zu verhindern, wurde die Sonde außen mit einem Keramikfaserlayer von ca. 3 mm Dicke gedämmt.

Im ersten Schritt wurde der Temperaturverlauf des Messgases (Volumenstrom 400 l/h) innerhalb der Sonde bei unterschiedlichen Ofentemperaturen und Kühlluftvolumenströmen aufgezeichnet. Die zugehörigen Abkühlkurven sind für eine Ofentemperatur von 800°C in den Anhängen **A1.9** und **A1.10** dargestellt. Es zeigte sich, dass eine zufriedenstellend schnelle Abkühlung nur im Gleichstrombetrieb und bei Kühlluftvolumenströmen > 5000 l/h erreicht wurde. Eine weitere Erhöhung des Kühlluftstromes führte zu einer zu starken Abkühlung am Messgasaustritt (Gefahr von Taupunktunterschreitungen). Zur Ermittlung, ob die Messgasabkühlung ausreicht, um die Reaktion einzufrieren, wurde eine Propaneindüsung in den Reaktionsraum vorgenommen. Die beispielhaft in Anhang **A1.11** tabellierten Ergebnisse zeigen, dass selbst bei nur geringen Ofentemperaturen (600°C) und starker Kühlung der Sonde (4000 l/h) keine nennenswerten Konzentrationen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen (C_{ges}) gemessen wurden, obwohl recht hohe CO-Konzentrationen vorlagen. Es wurde daher davon ausgegangen, dass der stark chrom- und nickelhaltige Stahl aufgrund seiner katalytischen Wirkung bei den erreichten Abkühlungsgraden noch für einen Umsatz des Propans im vorderen Teil der Sonde sorgte.

Sondenprototyp 2: Wasserkühlung und Kühlkörper an der Sondenspitze

Da die Nachteile des ersten Sondenprototyps, wie

- katalytische Wirkung des Messgasrohres
- ausreichende Kühlung nur bei sehr großen Kühlluftvolumenströmen
- Taupunktunterschreitung bei ausreichender Kühlung

nicht durch veränderte Versuchsparameter ausgeglichen werden konnten, wurde ein zweiter Prototyp entwickelt und gebaut, bei dem das Messgas über ein Quarzglasrohr abgesaugt wird und die Sonde nur an der Spitze mit einem Kühlkörper versehen ist, der mit Wasser gekühlt wird. Anhang **A1.12** zeigt den Längsschnitt durch die Sonde. Die Zufuhr des Kühlwassers erfolgt über zwei Rohre (Abmessung 6x1), die im Inneren der Sonde nach vorne zum Kühleinsatz geführt werden. In diesen ist schraubenförmig ein Kühlkanal eingefräst, der je nach Anschlussrichtung das Wasser in Gleich- oder Gegenstromrichtung am Messgasrohr vorbeiführt. Das Quarzglasrohr (Abmessung 6mm x 1mm) kann über eine Bohrung am Sondenende durchgeführt und in den Kühleinsatz eingebracht werden. Das Rohr ist nur lose eingesteckt und somit leicht zu wechseln. Die Sonde wurde ebenfalls außen mit 3 mm Mineralfaserpapier gedämmt. Auch der Sondenprototyp II wurde im oben beschriebenen Versuchsaufbau detailliert untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

Anhang **A1.13** zeigt die bei einer Ofentemperatur von 800°C und unterschiedlichen Kühlwasserströmen gemessenen Temperaturprofile innerhalb des Messgasrohres. Man erkennt, dass die Profile bei dieser Bauart im Vergleich zum Prototyp I deutlich unempfindlicher gegenüber Volumenstromänderungen des Kühlmediums reagieren. Des Weiteren verlaufen die Temperaturprofile am Anfang der Sonde wesentlich steiler, was für den Einsatzzweck der Sonde sehr günstig ist. Da das Messgas nur unmittelbar in der Sondenspitze gekühlt wird, heizt es sich bis zum Verlassen des Ofens noch einmal geringfügig auf. Danach kühlt es sich nahezu linear ab, ohne jedoch den Taupunkt deutlich zu unterschreiten. Diese Abkühlung kann durch den Einfluss der parallel verlaufenden, kalten Kühlwasserrohre erklärt werden.

Auch diese Sonde wurde hinsichtlich des Einflusses der Gleich-/Gegenstromführung untersucht. Die Abkühlkurven in Anhang **A1.14** machen im Vergleich zu denen in A1.13 allerdings deutlich, dass bei dieser Bauart nahezu keine Abhängigkeit besteht. Dies kann dadurch begründet werden, dass aufgrund des hohen Kapazitätsstromes des Kühlwassers, des guten Wärmeübergangs auf der Wasserseite, der großen Speicherwirkung und der guten Wärmeleit-

fähigkeit des Kühleinsatzes sich in der Sondenspitze überall annähernd die gleiche Temperatur einstellt.

Auch hinsichtlich der bei Propanzufuhr gemessenen Gaskonzentrationen erwies sich der zweite Prototyp als günstiger. In Anhang **A1.15** sind die bei einem konstanten Kühlwasserdurchfluss von 66 l/h und unterschiedlichen Ofentemperaturen gemessenen Konzentrationen von CO, CO₂ sowie unverbrannten Kohlenwasserstoffen (FID) dargestellt. Das wesentlichste Ergebnis ist, dass bis zu einer Ofentemperatur von 850 °C noch Kohlenwasserstoffe gemessen werden konnten. Des Weiteren erkennt man, dass erst ab einer Temperatur von mehr als 750 °C ein messbarer Umsatz eintritt, der sich zunächst in einer Erhöhung der CO₂-Konzentration, bei weiterer Steigerung der Temperatur auch der CO-Konzentration bemerkbar macht.

Mit diesen Ergebnissen und entsprechend den o.g. Anforderungen wurden sowohl gekühlte Messgasentnahmesonden analog zu Prototyp II gefertigt als auch automatisch umschaltbare Messgaswege einschließlich der Verteilung auf die Messgeräte (FID, FTIR und konventionelle IR-Gasanalyse) konzipiert. Die notwendigen Steuerungs- und Regelfunktionen wurden in die SPS integriert.

In Anhang **A1.16** ist das Verfahrensfließbild für das Messgasentnahmesystem enthalten. Kernstück des Systems ist der vom Heizaggregat W8 beheizte Messgassammler und -verteiler MG800 (Foto in Anhang **A1.17**), der mittels beheizten Magnetventilen V50/60/70 die Umschaltung des Messgasweges ermöglicht. Jeweils eine Sonde wird über eine Stopfbuchse in einer der 5 verfügbaren Messstellen bzw. Sondenebenen (SE) in jedem Regenerator verschraubt (siehe Fotos in **A1.18** und **A1.19**). Die Leitungen zwischen den Sonden und dem MG800 sowie zwischen MG800 und Analysatoren sind mit geregelten Beheizungen ausgestattet. Alle messgasberührten Teile sind in PTFE ausgeführt. Die Kühlwasserversorgung der Sonden erfolgt über eine Verteilstation, die eine Durchflussüberwachung beinhaltet (s. Foto in **A1.20**).

Die Steuerung des Gasentnahmesystems sowie der Lösemitteldosierung erfolgte über einen separaten Schaltschrank mit einer eigenen speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS, Typ Simatic S7-300). Dieser wurde aufgrund der erforderlichen umfangreichen sicherheitstechnischen Ausstattung notwendig, die nicht – wie ursprünglich vorgesehen – im Schaltschrank der RNV-Anlage untergebracht werden konnte. Die Kommunikation mit der SPS der RNV wurde über eine Profibus-Leitung gewährleistet.

Parallel zum Aufbau des Systems an der Versuchsanlage wurden weitere Tests der Sonden in einem Muffelofen durchgeführt und dabei auch die Gaszusammensetzung mit Hilfe eines FTIR gemessen. Hierbei wurde der über die Sonde abgesaugte Messgasstrom aufgeteilt und parallel dem FTIR, einem FID und einem IR-Analysator zugeführt. Die zugehörigen Ergebnisse sind in den Diagrammen **A1.21** bis **A1.23** enthalten. Der Verlauf der Konzentrationen in Abhängigkeit von der Ofentemperatur in Diagramm **A1.22** zeigt, dass sich die Bildung von Reaktionszwischenprodukten mit Hilfe des FTIR messen lässt. Unterhalb 750 °C ist noch kein nennenswerter Umsatz des Propans festzustellen. Oberhalb von 750 °C nimmt die am FTIR gemessene Propankonzentration stärker ab, als die FID-Konzentration. Im gleichen Zuge steigen die Konzentrationen von Reaktionszwischenprodukten wie Propen, Ethen und Formaldehyd an. Sie erreichen ihr Maximum bei etwas unterhalb 800 °C, fallen dann bis ca. 850 °C wieder ab. Im Gegenzug zeigen die steigenden CO- und CO₂-Konzentration den Umsatzfortschritt bei höheren Temperaturen. In **A1.23** sind die mit dem FTIR gemessenen Werte für CO und CO₂ den mit konventioneller IR-Messtechnik ermittelten Werten gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass qualitativ eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse erzielt wurde. Die quantitativen Unterschiede sind dadurch begründet, dass das IR-Messgerät für Konzentrationsbereiche bis 25 Vol.-% CO₂ ausgelegt ist, d.h. die gemessenen Werte liegen sehr nahe der Messbereichsuntergrenze und sind dementsprechend weniger genau. Abschließend lässt sich feststellen, dass das entwickelte Sondensystem in Verbindung mit der verwendeten Messtechnik für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes offensichtlich geeignet ist.

Optimierungen während des Forschungsvorhabens

Eine Optimierung der ursprünglich gewickelten Wärmeisolierungen an den Messgassonden wurde erforderlich, da diese bereits nach wenigen Messeinsätzen durch Ein- und Ausbau in den verschiedenen Messstuzenebenen Schäden aufwiesen (Foto **A1.24**). Es wurde ein Isolierungsaufbau entwickelt, dessen äußere Oberfläche von zwei verschweißten „Halbschalen“ geschützt ist. Mit dieser Erweiterung wurde ein störungsfreier Messbetrieb erreicht (Foto **A1.25**). Zur Eindämmung der Geruchsproblematik wurden Absaugvorrichtungen im Bereich der Messstutzen (Foto **A1.26**) und des Ventilators vorgesehen.

Das SPS-Programm wurde dahingehend erweitert, so dass wahlweise in den Roh- oder Reingas führenden Reaktoren gemessen werden kann.

Am Messgassammler und -verteiler MGV800 wurde ein 4. Eingang nachgerüstet, über den das Reingas aus dem Kamin auf die Messtechniken verteilt wird. Über die SPS kann MGV800 derart gefahren werden, dass alle drei beheizten Magnetventile V50/60/70 geschlossen bleiben und durch manuelles Öffnen des Kugelhahns V71 das „Reingas Kamin“ zur Messtechnik gelangt. Der Vorteil liegt darin, dass der Transport der kompletten Messtechnik zu verschiedenen Messorten entfällt, da nun alle Messstellen über beheizte Leitungen am Messgassammler und -verteiler angeschlossen sind. Der nachgerüstete MGV800 und die Reingasmessstelle sind den Fotos A1.17 bzw. **A1.27** zu entnehmen, die Umschaltung der Messgase zeigt der Screen-Shot in **A1.36**.

Das entwickelte Sondensystem incl. Messtechnik arbeitet betriebssicher und ist sehr gut handhabbar. Auf Grund seiner Komplexität und Optionsmöglichkeiten wurde ähnlich wie im Punkt „Lösemitteldosierung“ eine Bedienungsanleitung entwickelt (siehe Anhang **A1.28**).

Einrichtung zur Lösemitteldosierung (LöMiDos)

Parallel zur Entwicklung des Sondensystems wurde eine Dosiereinrichtung für die Beladung des Abgas- bzw. Abluftstromes mit Lösemitteln und Lösemittelgemischen installiert und in die vorhandene Anlagensteuerung eingebunden.

Konzept der Dosiereinrichtung

Bei der im Folgenden beschriebenen Konzeption des Dosiersystems wurden verschiedene Anforderungen realisiert:

- Mischung von unterschiedlichen Komponenten (Lösemitteln)
- Großer Regelbereich des Lösemittelvolumenstroms (0,5...10 l/h)
- Feine Dispergierung der Lösemittel im Prozessluftstrom
- Explosionsschutz (integrierte Absaugung und Inertisierung mit Stickstoff)
- einfaches Lösemittelhandling
- Einbindung in die Anlagensteuerung und Automatisierung
- Verhindern von Kondensatbildung nach der Einmischung

Das Dosiersystem besteht aus drei parallelen Einzelbehältern, die jeweils mit Pumpeneinheit und Ultraschallzerstäuber ausgerüstet sind. Die Pumpeneinheiten lassen sich über einen Analogeingang kontinuierlich regeln. Die Ultraschallzerstäuber erzeugen ein lösemittelhaltiges Spray, das zusammen mit Umgebungsluft über beheizte Rohrstutzen einer Sammelleitung zugeführt wird. Von dort wird das Rohgas vom Prozessluftgebläse angesaugt und zur RNV gefördert. Das Anlagengestell der RNV wurde dahingehend erweitert, dass das Dosiersystem in unmittelbarer Nähe der Rohgasansaugung installiert werden konnte. Für eine optimale Raumausnutzung wurde eine Arbeitsbühne errichtet, auf der die drei Dosierstränge incl. gemeinsamer Auffangwanne für etwaige Undichtigkeiten montiert wurden. Über der Auffangwanne ist eine

begehbare Einhausung angeordnet, die mittels des Prozessluftgebläses der RNV abgesaugt wird. Im unteren Bereich der Arbeitsbühne ist die Aufstellung der Harnstoff- bzw. NO_x -Reduktionsmittelversorgung vorgesehen.

Für die folgende Erläuterung der Dosieranlage wird auf das „Verfahrenstechnische Fließbild und MSR-Technik der Lösemitteldosierung“ im Anhang **A1.29** verwiesen. Die drei Stränge zur Lösemitteldosierung sind baugleich, so dass an dieser Stelle nur der Strang S10 beschrieben wird (Lösemitteldosierung 1, Baugruppe 100).

Förderung

Der Behälter B1 (Werkstoff PE, Lösemittelvolumen 150 Liter) stellt die Lösemittelvorlage dar, die Nachfüllung über den Strang S11 erfolgt je nach Bedarf diskontinuierlich. Zur Inertisierung des Behältervolumens oberhalb des Flüssigkeitsspiegels wird kontinuierlich ein Volumenstrom an Stickstoff in den Behälter geführt. Die Dosierpumpe P1 entspricht der ATEX 94/9/EG. Der über den Frequenzumrichter am Pumpenmotor stufenlos regelbare Volumenstrom beträgt 1 – 15 l/h. Im Betrieb sollten bis zu 10 l/h gefördert werden, da dieser Wert als maximale Größe für den Ultraschallzerstäuber vorgegeben war. Das Ventil V11 dient als Druckhalte- bzw. Überströmventil.

Nach Überprüfung diverser Sicherheitsketten durch die SPS öffnet das Magnetventil V10 und gibt die Lösemitteldosierung zur Zerstäubung frei. Eventuelle Druckstöße der Förderpumpe werden vom Pulsationsdämpfer PDM1 kompensiert, der mit Stickstoff befüllt ist. Das Ventil V13 dient zur Druckentlastung bei Wartungsarbeiten am Dämpfer, z.B. Prüfungen oder N_2 -Nachfüllungen.

Zerstäubung

Das Lösemittel wird unter Druck dem Zerstäuber über den Flüssigkeitsanschluss zugeführt, der Volumenstrom beträgt dabei 1 – 10 l/h. Als Trägermedium wird Druckluft oder Stickstoff eingesetzt, das Ventil V14 stellt Vordruck und Durchfluss ein. Das Magnetventil V12 schaltet den Einlass in den Zerstäuber frei. Am Austritt des Ultraschallzerstäubers entsteht also ein feines Spray, das über die Parameter Lösemittelzufluss, Trägerluft sowie der Arbeitsfrequenz des Oszillators beeinflussbar ist und schließlich von der Ansaugung erfasst wird.

Für die Lösemittelzerstäubung wurden zunächst die Verfahren „Düse“ und „Ultraschall“ hinsichtlich ihrer jeweiligen Vor- und Nachteile miteinander verglichen. Die Ultraschallzerstäubung stellte sich für diesen Anwendungsfall als geeigneter heraus, da im Gegensatz zu herkömmlichen Druckzerstäubern keine Geschwindigkeitserhöhung durch Druckabbau erzeugt wird, sondern sich eine amplituden- bzw. leistungsabhängige Austrittsgeschwindigkeit ergibt. Die Tropfen werden schnell gebremst und folgen besonderen Umgebungsverhältnissen, wie z.B. Luftströmungen. Es entsteht also kein stabiler, harter Sprühstrahl, sondern ein weiches, leicht beeinflussbares Tropfenbündel, dessen Sprühform von der Schwingungsrichtung der Zerstäubungsfläche vorgegeben ist. Durchflussmengen sind bis auf annähernd Null regelbar, jedoch wird bei weniger als ca. 30% des Nennvolumenstroms kein geschlossenes Sprühbild mehr ausgebildet. Bei der für einen bestimmten Zerstäubertyp festgelegten, optimalen HF-Leistung ergibt sich ein relativ enges Tropfenspektrum mit einem ausgeprägten Maximum in der Häufigkeitsverteilung.

Der ausgewählte Typ US10 der Fa. Lechler weist die folgenden technischen Daten auf:

- Volumenstrom 1 - 10 l/h
- Arbeitsfrequenz HF 45 kHz
- Häufigster Tropfendurchmesser 35 μm .

Ein Anschluss für Trägerluft bzw. –gas zur Ausweitung des Sprühstrahles zu einem annähernden Vollkegel von ca. 30° ist vorhanden.

Ansaugung

Als Ansaugstutzen dient eine Rohrleitung DN200, deren unteres offenes Ende in die Einhausung ragt und das Spray des Ultraschallzerstäubers aufgrund der Unterdruckverhältnisse erfasst. Gleichzeitig wird ein Luftvolumenstrom von ca. 1000 m³/h (1/3 des Gesamtvolumenstroms) angesaugt, so dass ein beladenes „Rohgas“ aus diesem Luftstrom und dem Spray entsteht. Nachströmende Zuluft gelangt über einen komplett umlaufenden Fugenspalt zwischen Auffangwanne und Unterkante Einhausung in die Einhausung.

Die Rohrleitung DN200 besitzt eine Rohrbegleitheizung W1, deren Leistung von der Temperaturmessstelle TIC100 geregelt wird. Angestrebt werden Rohroberflächentemperaturen im Bereich von 90 – 200°C, damit je nach verwendetem Lösemittel und dessen chemischen Eigenschaften eine Rückkondensation vermieden werden kann. Im Falle dennoch auftretender Kondensate werden diese aufgefangen und über den Strang S15 abgeleitet. Das obere Ende der Rohrleitung DN200 mündet in eine Rohgassammelleitung DN500, die zur Saugseite des Ventilators V400 führt, der das Rohgas in die RNV fördert.

Aufbau und Montage

Die Einhausung - bestehend aus einem Stahlgerüst und Plexiglasscheiben - wurde auf einer neu errichteten Arbeitsbühne montiert. Anschließend erfolgte die saugseitige Anbindung an das Rohgasgebläse. Das Foto in Anhang **A1.30** zeigt die fertige Einhausung mit Auffangwanne, beheizten Ansaugstutzen und Sammelleitung.

Anhang **A1.31** enthält eine Aufnahme vom Inneren der Einhausung. Die Vorlagebehälter, Dosierpumpen und isolierten Ansaugstutzen mit Kondensatauffang der drei Dosierungslinien sind erkennbar.

Ex-Schutz-Konzept

Das Ex-Schutz-Konzept besteht aus der Einhaltung eines konsequenten Unterdruckes innerhalb der Einhausung aufgrund permanenter Absaugung durch das Rohgasgebläse über drei Ansaugstutzen. Dadurch wurde ein 200 bis 300-facher Luftwechsel pro Stunde erzeugt. Weiterhin werden die drei Vorlagebehälter durch einen N₂-Volumenstrom inertisiert. Innerhalb der Einhausung befinden sich keine elektrischen Komponenten außer den drei gemäß ATEX zugelassenen Dosierpumpen. Die Beschilderung entspricht den Vorschriften, unterhalb der Einhausung wurden zwei Feuerlöscher mit unterschiedlichen Löschmedien installiert. Während der Dosierung wird die untere Explosionsgrenze des Gemisches saugseitig in der Sammelleitung von einem UEG-Sensor permanent erfasst und im Rahmen der Prozessvisualisierung angezeigt. Bei Überschreitung eines Grenzwertes wird die Dosierung gestoppt und ein akustisches Warnsignal ertönt.

Im Zuge des ersten Treffens des projektbegleitenden Ausschusses am 21.06.2005 wurde die Dosiereinrichtung vorgestellt und speziell das Ex-Schutz-Konzept erläutert. Es ergaben sich keine Verbesserungsvorschläge oder Kritikpunkte. Der Aufbau der Anlage und der Dosierstation wurde vom Vorsitzenden des projektbegleitenden Ausschusses ausdrücklich für gut befunden.

SPS-Programmierung

Die SPS wurde gemäß den Vorgaben aus dem Verfahrensfliessbild in Anhang A1.29 programmiert. Nach der Einstellung einiger Basisgrößen (z.B. Hub der Dosierpumpe) vor Ort kann die Dosiervorrichtung über die Visualisierung am Rechner gefahren werden. Nach Einschalten des Schaltschranks wird durch die SPS zunächst eine Sicherheitskette abgefragt, bevor die Dosierung in Betrieb genommen werden kann.

Inbetriebnahme und Betriebserfahrungen

Erste Vorversuche bzw. die Inbetriebnahme der Lösemitteldosierung erfolgten mit dem Lösemittel Ethylacetat. Bereits nach kurzer Zeit ergaben sich Probleme mit der chemischen Beständigkeit der eingesetzten Materialien gegenüber diesem Lösemittel, so dass ein Materialwechsel für einige der verwendeten Kunststoffleitungen, -dichtungen und -formstücke erforderlich war. Die zunächst eingesetzte Ansaughilfe wurde komplett gegen eine Glaskonstruktion ausgetauscht.

Nach weiteren Testläufen wurde ein zweites Druckhalteventil (V15 im Verfahrensfliessbild) eingebaut, um im Fall einer Drucküberschreitung (Störung bei V10 oder V11) das Lösemittel automatisch zurück in den Vorlagebehälter zu fördern. Weiterhin werden je nach Betriebssituation beide Druckausgänge des 3-Wegeventils V10 genutzt und damit entweder die Kreislaufförderung zum Druckaufbau oder die Förderung zum Ultraschallzerstäuber realisiert.

Während der ersten Versuche mit **Dimethylformamid (DMF)** trat am Oszillator von Zerstäuber 1 ein Schadensfall auf (Anhang **A1.32**). DMF gelangte über das Hochfrequenzkabel in die Oszillatoreinheit und löste die Bodenplatte von innen auf. Die Funktion wurde nicht beeinträchtigt, Durch Montage einer Metallplatte und Austausch der Dichtung an den Zerstäubern konnte die Funktion des Systems gesichert werden.

Die ursprünglich montierte Rohrbegleitheizung für die drei Stränge erwies sich als zu gering dimensioniert, da bereits bei relativ geringen Dosierungsmengen Kondensationserscheinungen auftraten. Nach Montage einer leistungsstärkeren Rohrbegleitheizung konnten (je nach Einstellung) Oberflächentemperaturen an den Ansaugstutzen von bis zu 180°C erreicht werden, Kondensate traten seitdem nicht mehr auf. Anhang **A1.33** zeigt den Übergang von Strang 2 in die Sammelleitung. Man erkennt die Begleitheizung und die Wärmedämmung. Die Verfärbungen rühren von einer nicht temperaturbeständigen Dichtungsmasse her, die gegen eine hochtemperaturfeste ausgetauscht wurde.

Die Dosierungsvorrichtung arbeitet betriebssicher, ist sehr gut handhabbar (siehe Bedienungsanleitung in Anhang **A1.34**) und liefert im Rahmen der benötigten Genauigkeit reproduzierbare Konzentrationen. Die maximal dosierte Konzentration betrug 8,7 g DMF/m³. Die Dosierung war meist tagsüber unter Beaufsichtigung in Betrieb, aber auch ein Dauerbetrieb von 48 Stunden verlief störungsfrei.

Optimierungsarbeiten im Bereich der Lösemitteldosierung

Chemische Beständigkeit

Probleme mit der chemischen Beständigkeit der eingesetzten Materialien gegenüber den untersuchten Lösemitteln traten noch vereinzelt auf, konnten aber weitestgehend mit Hilfe der Informationen in **Tabelle 3.1** gelöst werden. Weitere Daten zu den verwendeten Lösemitteln finden sich in Anhang **A1.35**.

Tabelle 3.1: Chemische Beständigkeiten der verwendeten Kunststoffe

Name	Formel	PA	PTFE	PVDF	FPM	FFKM
Ammoniakwasser	NH ₃	(3)	1	1	(3)	(1)
Dibutylamin	C ₄ H ₉ -NH-C ₄ H ₉	(2)	(1)	(2)	4	(2)
Dimethylformamid	HCON(CH ₃) ₂	1	1	4	4	(1)
2-Nitrotoluol	C ₆ H ₄ CH ₃ NO ₂	4	1	1	4	(1)
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	1	1	3	4	(1)

1: sehr gut beständig; 2: gut beständig; 3:eingeschränkt beständig; 4: nicht beständig; (): Schätzwert

Zum Teil erfolgte eine lösemittelspezifische Auslegung der einzelnen Dosierstränge hinsichtlich der verwendeten Kunststoffe. Alle Leitungen wurden in PTFE verlegt, während z.B. die Formstücke zur Dosierung von Dimethylformamid aus PA bzw. von 2-Nitrotoluol aus PVDF bestehen. Die Originaldichtungen der wesentlichen Magnetventile V10/20/30 bestehen aus FPM. Nachdem deren Reste gegen Dichtungen aus der Materialmischung FFPM (innen FPM, medienberührend FFKM) ausgetauscht wurden, traten an den Magnetventilen keine Betriebsstörungen mehr auf.

Geregelte Dosierung

Die ursprüngliche Vorgehensweise zur Einstellung einer Lösemittelkonzentration im Rohgas bestand aus der Umrechnung der gewünschten Konzentration mittels Responsefaktor in eine Konzentration an Σ org. C, die mit einem im Rohgas messenden FID überwacht wurde. Aus diesem FID-Wert heraus wurde die Förderleistung der Pumpe ggf. angepasst. Als zusätzliche Konzentrationskontrolle diente die Massenabnahme Δm der Lösemittelvorlage, die in regelmäßigen Zeitabständen von einer Waage abgelesen und auf den Volumenstrom bezogen wurde. Nach Beschaffung einer Waage mit RS232-Schnittstelle bestand dann die Möglichkeit einer geregelten Dosierung mit Hilfe des erweiterten SPS-Programms. Das Programm bezieht z.B. das Δm -Signal der Waage in g/min auf den mittleren Volumenstrom in m^3_n/min der SPS und vergleicht diese errechnete Ist-Konzentration mit einer vorgegebenen Sollkonzentration. Die Differenz zwischen den Konzentrationen regelt den Frequenzrichter am Motor der Förderpumpe. Eine Füllstandsüberwachung LAS- in Abhängigkeit des Volumens der verwendeten Lösemittelvorlage ist programmiert. Im Anhang **A1.36** befindet sich ein Screen-Shot vom Bild der Lösemitteldosierung.

Die geregelte Dosierung stellt eine wesentliche Optimierung dar und gestattete die exakte Dosierung von Lösemitteln in reproduzierbaren Konzentrationen.

Vermeidung von Kondensation

a) Mehrere Ultraschallzerstäuber an einer Förderpumpe

Obwohl die Rohrbegleitheizungen die maximale Rohraußenwandtemperatur von 180°C sicher und dauerhaft aufrecht erhalten, beträgt die Rohgaseintrittstemperatur in die RNV je nach Versuchshallentemperatur lediglich bis ca. 40°C. Verschiedene Versuchseinstellungen haben gezeigt, dass in Abhängigkeit der Lösemittelart, -konzentration und Rohgaseintrittstemperatur dabei Kondensationserscheinungen auftreten können. Dieser Effekt verursachte speziell bei der Dosierung von 2-Nitrotoluol Probleme. Zur Eindämmung der Lösemittelrückkondensation wurde die druckseitige Verschlauchung um verschiedene Formstücke erweitert, so dass nun die Möglichkeit besteht, drei Ultraschallzerstäuber von einer Pumpe versorgen zu lassen und somit die dosierte Lösemittelmenge pro Strang geringer ausfällt. Ein wesentlicher Erfolg hinsichtlich Kondensationsminimierung konnte mit dieser Maßnahme nicht erzielt werden.

b) Rohgasvorwärmung durch TNV

Als zweiter Versuch, diese Effekte zu minimieren, wurde als Rohgasvorwärmung ein Teilstrom an vorgewärmter Luft mit ca. 260°C von einer TNV in die horizontale Sammelleitung eingespeist. Die Menge dieses Teilstroms wird über eine Regelklappe eingestellt (Anhang **A1.37**) und beträgt bei einem Sollvolumenstrom zur RNV von 2.000 m^3_n/h ca. 180 m^3_n/h . Die Rohgaseintrittstemperatur in die RNV wird dadurch von ca. 40°C auf 100°C angehoben, Kondensation trat seitdem nicht mehr auf.

3.2.1.2 Basisparameter ohne Brennstoff-Stickstoff

Zunächst wurde das Betriebsverhalten der Pilotanlage ohne Brennstoff-Stickstoffverbindungen untersucht. Zielstellungen waren dabei im Wesentlichen die wiederholte Überprüfung von Energie- und Massenbilanzen und die Untersuchung von Möglichkeiten zur beladungsabhängigen Steuerung der Temperaturprofile in den Regeneratorbetten (wesentlich für eine spätere Entstickung). Die Bestimmung der Basisdaten umfasste dabei die Ermittlung der Gaszusammensetzung (NO_x , CO , $\Sigma \text{ org. C}$, O_2 und CO_2) im Reingas sowie den Verlauf der Oxidationsreaktion ($\Sigma \text{ org. C}$, CO , CO_2) in Abhängigkeit von den Parametern Regeltemperatur¹⁰, Abgasvolumenstrom, Brenner-/Flameless-Betrieb und Umschaltzeit (Klappensteuerung). Grundsätzlich sollte für jeden Versuch der Temperatur- und Reaktionsverlaufverlauf in den Regeneratoren aufgenommen werden.

Es wurde ein an die zyklische Umschaltung angepasstes Auswertungs- sowie Bilanzierungskonzept entwickelt und mit früheren Versuchsdaten verifiziert. Weiterhin sind die durch die Gutachtergruppe geforderten Messungen der Strömungsverteilung oberhalb der Regeneratoren (Kaltversuche) durchgeführt worden. Die Verteilung bei einer Wabenkörperfüllung mit 5 Lagen 40x40-Zeller-Monolithen (vgl. Anhang A1.3) ist im Anhang **A2.1** dargestellt. Es zeigt sich, dass die mittleren Geschwindigkeiten an allen 3 Türmen nur sehr wenig voneinander abweichen. Auch Abweichungen der Geschwindigkeitsverteilung sind auch aus der Kenntnis von Anlagen in der industriellen Praxis heraus noch tolerabel. Gleichwohl wurden bei der Neubefüllung der Regeneratoren 300 mm hohe Sattelnkörperschichten unter den Wabenkörpern vorgesehen, die für eine Vergleichmäßigung des Strömungsprofils derart gesorgt haben, dass Geschwindigkeitsabweichungen lediglich im Rahmen der Messtoleranz auftraten. Weiter ist im Heißbetrieb zu berücksichtigen, dass die Druckverluste als Folge der höheren Zähigkeit der Gase ansteigen und eine weitere Vergleichmäßigung erfolgt.

Auswertekonzept

Wie oben bereits erwähnt wurde in der ersten Versuchsphase das Betriebsverhalten der Pilotanlage zunächst ohne Brennstoff-Stickstoffverbindungen untersucht. Diese Phase diente auch dazu, das Auswertekonzept zu überarbeiten, um aus den zahlreichen Messwerten geeignete Aussagen für die einzelnen Versuche ableiten zu können. Für jeden Versuch wurde ein Datensatz einschließlich Bilanzierung, Zyklusbetrachtungen und grafischer Aufbereitung der Ergebnisse erzeugt, wie er in Anhang **A2.2** bis **A2.7** exemplarisch aufgeführt ist.

Im Einzelnen umfasst er folgende Punkte:

- Versuchsprotokoll mit einer Übersicht der wichtigsten Ergebnisse (A2.2)
- detaillierte Massen-, Energie- und Stoffbilanz (A2.3)
- gemittelter Zyklusverlauf der Regeneratortemperaturen über den Versuchszeitraum (A2.4)
- mittlere Temperaturprofile der Regeneratoren für Abluft-, Spülluft- und Reingaszyklus (A2.5)
- Verläufe aller relevanten Messgrößen über den Versuchszeitraum (beispielhaft Regeneratortemperaturen A2.6 und Volumenströme A2.7).

Um die Datenmenge überschaubar zu halten, wurde für jede Versuchseinstellung nach Erreichen eines quasistationären Betriebszustands ein Zeitraum von ca. 2 Stunden ausgewertet.

Versuchsergebnisse

Im Weiteren soll auf einige Sachverhalte zum Betriebsverhalten der Anlage ohne Dosierung von Brennstoff-Stickstoff eingegangen werden.

¹⁰Die Regeltemperatur ist hier die auf einen vorgegebenen Istwert geregelte Reaktionstemperatur im Reaktorkopf.

Zunächst wurde die NO_x -Bildung bei verschiedenen Brennkammertemperaturen (780 °C bis 1000 °C) im Brennerbetrieb untersucht. Dabei wurde deutlich, dass die thermische Bildung von Stickoxiden als $\text{NO}_{x(2)}$ durchweg auf relativ niedrigem Niveau liegt (auch bei 1000 °C mittlere Werte unterhalb 40 mg/m^3) und mit steigender Temperatur leicht zunimmt. Im Flamelessbetrieb lagen sämtliche Stickoxidkonzentrationen unterhalb von 5 mg/m^3 .

Das Diagramm in Anhang **A2.8** stellt die Abhängigkeit des Vorwärmwirkungsgrades und der zugehörigen C_{ges} -Konzentration im Reingas von der Umschaltzeit, die von 60 Sekunden bis 240 Sekunden variiert wurde, dar. Die Anlage wurde im Flamelessbetrieb bei 850 °C gefahren. Es zeigt sich der erwartete Zusammenhang eines sinkenden Abluftvorwärmgrades mit zunehmender Umschaltzeit. Dies liegt darin begründet, dass die Abluftvorwärmtemperatur zu Beginn eines Zyklus auf Reingastemperaturniveau liegt, gegen Zyklusende jedoch mit zunehmender Zyklusdauer stärker abnimmt, so dass sich niedrigere mittlere Abluftvorwärmtemperaturen ergeben. Der Einfluss ist jedoch insgesamt relativ gering.

Abbildung **A2.9** beinhaltet für weitere Versuche die gemessenen Reingaskonzentrationen für CO und C_{ges} für Brennerbetrieb und Flamelessbetrieb bei verschiedenen Betriebstemperaturen. Im Brennerbetrieb sind die Werte sehr niedrig (nahe der Nachweisgrenze). Im Flamelessbetrieb liegen höhere Gesamtkohlenstoff-Konzentrationen vor. Ursache hierfür ist die im Flamelessbetrieb eingesetzte künstliche Beladung mit Erdgas zur Regelung der Temperatur, aus der Umschaltpeaks im Reingas resultieren (nicht ganz vollständige Spülung).

In der Abbildung **A2.10** sind die gemessenen Temperaturprofile (Mittelwerte aller Regeneratoren) bei verschiedenen Solltemperaturen für beide Betriebsarten dargestellt. Die Solltemperaturen werden im Regelbetrieb sehr gut eingehalten.

Die ermittelten Abluftvorwärmgrade bei einem Sollvolumenstrom von $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ und einer Umschaltzeit von 120 s sind sowohl im Brenner- als auch im Flamelessbetrieb untersucht worden. Sie betragen im Brennerbetrieb etwa 95%, im Flamelessbetrieb im Mittel 96,2%. Der etwas geringere Vorwärmgrad im Brennerbetrieb liegt in der Zufuhr von kalter Verbrennungsluft begründet.

Um das Systemverhalten im Flamelessbetrieb weiter zu charakterisieren, wurden Versuche mit einer Beladungsänderung in Form einer Sprungfunktion ausgehend von einer autothermen Beladung durchgeführt. Das zugehörige Diagramm in Anhang **A2.11** zeigt die Veränderung des Temperaturprofils nach einer Verdopplung der Beladung von $1,56 \text{ g/m}^3$ auf $3,1 \text{ g/m}^3$ bei einem Abluftvolumenstrom von $2000 \text{ m}^3/\text{h}$. Ausgangspunkt ist dabei der autotherme Betriebspunkt der Anlage bei ca. 800 °C (Kurve 1. Zyklus; Hinweis: der Brennraum ist in dieser Darstellung auf die Koordinate 0 mm projiziert). Man erkennt zunächst einen starken Anstieg der Maximaltemperatur bis auf etwa 1050 °C (40. Zyklus). Dabei wandert das Temperaturmaximum in den Regenerator hinein. Im weiteren Verlauf steigt die Maximaltemperatur im Regenerator nicht weiter an, jedoch ist eine weitere Verschiebung des Maximums in Richtung Regenerator Ein-/Austritt zu verzeichnen. Die endgültige Lage erreicht das System nach ca. 400 Zyklen (etwa 30 Stunden). Im weiteren zeitlichen Verlauf sind keine signifikanten Veränderungen mehr festzustellen. Die Höhe des Temperaturmaximums (ca. 250 °C oberhalb der Ausgangstemperatur) liegt weit über der durch die zusätzliche Reaktionsenthalpie verursachten Temperaturdifferenz (theoretisch ca. 40...50 K). Interessant an diesem Phänomen ist, dass etwa 2/3 der Regeneratorfläche an der Wärmeübertragung (Abluftvorwärmung/Reingasabkühlung) nicht mehr teilnehmen. Stattdessen beobachtet man zum Brennraum hin ein Absinken der Temperatur auf ca. 800 °C. Dies hat zur Folge, dass eine Temperaturregelung, die sich an der Brennkammertemperatur orientiert, den Brennstoffmassenstrom erhöht, obwohl ein deutlich überautothermer Betrieb vorliegt [12].

In Anhang **A2.12** ist der Temperaturverlauf für einen Versuch mit Beladungssprung bei einem Volumenstrom von $3000 \text{ m}^3/\text{h}$ Abluft aufgenommen worden. Hier zeigt sich, dass das Temperaturmaximum in ähnlicher Größenordnung vorliegt, jedoch nicht ganz so weit nach außen wan-

dert, wie im Teillastfall (A2.11). Anhang **A2.13** zeigt den Temperaturverlauf für einen geringeren Sprung von $1,6 \text{ g/m}^3$ auf $2,1 \text{ g/m}^3$. Es wird deutlich, dass hierbei noch keine relevante Verschiebung des Temperaturmaximums nach außen erfolgt, jedoch die Maximaltemperatur ebenfalls um ein Vielfaches der durch die zusätzliche Reaktionsenthalpie verursachten Temperaturerhöhung (theoretisch ca. $10 \dots 20 \text{ }^\circ\text{C}$) ansteigt. Temperaturmaxima in den Regeneratoren sind – wie später noch deutlich wird – auch für die Stickoxidbildung aus Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen bedeutsam. Der Einbruch der Temperaturprofile (Bild A2.11 und Bild A2.12) lässt sich im überautothermen Betriebsfall durch Transmissionswärmeverluste einer RNV an die Umgebung erklären [12].

3.2.1.3 Versuche mit Brennstoff-Stickstoff

3.2.1.3.1 Untersuchung der Basisparameter (Tastversuche)

Unter diesem Punkt des Vorhabens ist die Untersuchung des Betriebsverhaltens der Anlage für die Abluftschadstoffe Dimethylformamid (DMF) und Dibutylamin (DBA) als typische Vertreter der Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen durchgeführt worden, um systematische Zusammenhänge zu erkennen, damit die Parametervielfalt bei der Untersuchung weiterer Stoffe so weit wie möglich eingeschränkt werden kann (Tastversuche). Dabei wurde die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung (NO_x , CO , $\Sigma \text{ org. C}$, O_2 und CO_2) im Reingas einschließlich des Oxidationsverlaufes im Rohgas entsprechend den klassischen Betriebsfällen einer RNV-Anlage insbesondere von den Parametern Abgasbeladung, Abluftvolumenstrom und Brenner- / Flamelessbetrieb untersucht. Die Abgaseintrittstemperatur betrug bei diesen Versuchen ca. 40°C .

Umwandlungsgrad zu Stickoxiden

Um die Versuchsergebnisse unabhängig von Konzentrationen und Beladungsarten des Abgases miteinander vergleichen zu können, wurde als dimensionslose Größe der Umwandlungsgrad (UG) definiert. Darunter soll hier das prozentuale Massenverhältnis von Stickstoff in den Stickoxidverbindungen ($\text{NO}_{x(2)}\text{-N}$ und $\text{N}_2\text{O-N}$) zum eingebrachten Brennstoff-Stickstoff (Gl. 1 und 2) verstanden werden.

$$\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}} = \frac{\text{NO}_{x(2)}\text{-N}}{\text{Brennstoff-N}} \times 100\% \quad (\text{Gl.1})$$

$$\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{\text{N}_2\text{O-N}}{\text{Brennstoff-N}} \times 100\% \quad (\text{Gl.2})$$

$$\text{UG}_{\text{Ges}} = \frac{\text{NO}_{x(2)}\text{-N} + \text{N}_2\text{O-N}}{\text{Brennstoff-N}} \times 100\% \quad (\text{Gl.3})$$

$$\text{NO}_{x(2)} = \text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}} \times \text{Brennstoff-N} \times \frac{M_{\text{NO}_2}}{M_{\text{N}}} \quad (\text{Gl.4})$$

$$\text{N}_2\text{O} = \text{UG}_{\text{N}_2\text{O}} \times \text{Brennstoff-N} \times \frac{M_{\text{N}_2\text{O}}}{M_{\text{N}}} \quad (\text{Gl.5})$$

Aus der Addition beider Umwandlungsgrade $\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$ und $\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$ errechnet sich der Gesamtumwandlungsgrad UG_{Ges} (Gl.3). Mit den Gleichungen 4 und 5 lassen sich Reingaskonzentrationen an $\text{NO}_{x(2)}$ und N_2O aus den Größen Umwandlungsgrad, Brennstoff-N und Molmassenverhältnis (M: Molmasse) berechnen.

Basisparameter Dimethylformamid (DMF)

In den untenstehenden **Tabellen 3.2** und **3.3** sind die gemessenen NO_2 -Konzentrationen¹¹, bei unterschiedlichen DMF-Beladungen und unterschiedlichen Brennkammertemperaturen für den Brennerbetrieb und den Flamelessbetrieb angegeben. Die kursiv dargestellten Werte in Tabelle 3.2 wurden nicht im Reingaskamin ermittelt, sondern im Reingas führenden Reaktor in der Sondenebene 3 und fallen deshalb höher aus, weil z.B. die Verdünnung auf Grund der Sperrluft aus dem Bereich der Reingasklappen entfällt. Die unerwartet hohe NO_2 -Konzentration von 88 mg/m^3 für die Parameter $1,0 \text{ gDMF/m}^3$ und Brennkammertemperatur 900°C passt tendenziell nicht in die Messreihen.

Tabelle 3.2: Gemessene NO_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Beladung und der Brennkammertemperatur im Brennerbetrieb.

DMF-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur		
	850°C	900°C	950°C
	NO ₂ -Konzentration [mg/m ³]		
0,0	11	13	19
0,5	34	59*	71
1,0	36	88*	80
2,0	59*	68 / 83*	100

* *Kursiv* = Konzentrationen im Reingas führenden Reaktor in Sondenebene 3.

Tabelle 3.3: Gemessene NO_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Beladung und der Brennkammertemperatur im Flamelessbetrieb.

DMF-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur		
	850°C	900°C	950°C
	NO ₂ -Konzentration [mg/m ³]		
0,0	0..2	0..2	2
0,5	81	110	144
1,0	99	145	217

In den Anhängen **A3.1** und **A3.2** sind die Ergebnisse der Messungen grafisch dargestellt. Es wird zwischen den Begriffen „Brennkammertemperatur“ und „Maximaltemperatur“ unterschieden. Die Brennkammertemperatur stellt die Solltemperatur dar, die durch Brennerleistung oder Flamelesseindüsung eingestellt wird. Die Maximaltemperatur ist die maximal im System auftretende Temperatur, die z. B. im Fall höherer Beladungen durch Wanderung von Temperaturprofilen in die Regeneratoren verursacht werden kann [12]. Jeweils die höhere der beiden Temperaturen wird verwendet und in den Diagrammen als „Maximaltemperatur“ bezeichnet.

Insgesamt zeigt sich, dass ohne Lösemittelbeladung der Emissionsgrenzwert nach TA-Luft von $0,10 \text{ g/m}^3$ im Brennerbetrieb um den Faktor 5 unterschritten wird, im Flamelessbetrieb werden praktisch keine Stickoxide gebildet (Werte nahe der Messbereichsuntergrenze).

Mit Zugabe von Lösemitteln steigen die $\text{NO}_{x(2)}$ -Konzentrationen erwartungsgemäß an. Man erkennt, dass die Konzentrationen im Flamelessbetrieb bei gleicher Lösemittelbeladung deutlich höher sind (mehr als doppelt so hoch) als im Brennerbetrieb. Dennoch wird bei den hier genannten Versuchseinstellungen (bis max. 2 gDMF/m^3) der Grenzwert von $0,35 \text{ g/m}^3$ für den Fall

¹¹ NO und NO_2 bezogen auf NO_2

von Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen ebenfalls nicht erreicht. In weiteren Versuchen wurde ermittelt, dass im Fall des Brennerbetriebs dieser Grenzwert bei etwa 6 gDMF/m³ Lösemittelbeladung erreicht wird (339 mgNO₂/m³ bei T_{max}=986°C), im Flamelessbetrieb bei etwa 4 gDMF/m³ jedoch bereits deutlich überschritten wird (767 mgNO₂/m³ bei T_{max}=1033°C).

Aus den im Brennerbetrieb gemessenen Einstellungen bzw. im untersuchten Temperaturbereich lässt sich vereinfacht eine lineare Abhängigkeit der Stickoxidkonzentration von der Temperatur (Abb. **A3.1** unten) ableiten, wobei die Geradensteigung mit höherer Lösemittelbeladung zunimmt. Auch im Flamelessbetrieb deuten die Messwerte auf eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur hin (Abb. **A3.2** unten), obgleich einige Messwerte stärker vom idealisierten Zusammenhang abweichen. Diese Abweichungen sind jedoch eher durch seinerzeit noch schwankendere Einstellungen der Beladung erklärlich. Die Beladungseinstellung wurde danach technisch optimiert.

Trägt man die Ergebnisse in Abhängigkeit der **Beladung** auf (A3.1 und A3.2; oben), so ergeben sich Verläufe, die bei höheren Temperaturen zu höheren Stickoxidkonzentrationen führen, bei höheren Beladungen aber flacher werden. Dies spiegelt sich auch im Umwandlungsgrad (Brennstoff-Stickstoff zu Stickoxid-Stickstoff) wider (**A 3.3** und **A 3.4**). Es ist ersichtlich, dass bei gleicher Temperatur der umgesetzte Anteil mit zunehmender Lösemittelbeladung abnimmt (oben). Bei gleicher Beladung und steigender Temperatur (unten) zeigen die bisherigen Messungen im Brennerbetrieb einen Anstieg des Umwandlungsgrades. Hierbei liegt der Umsatzgrad in den meisten Fällen zwischen etwa 7% und 20%, steigt aber bei 950°C und 0,5 gDMF/m³ bis auf 35% an. Im Flamelessbetrieb liegen die Umsatzgrade zwischen ca. 20% und 70% und sind somit deutlich höher als im Brennerbetrieb, was sich schließlich auch in den höheren NO_x-Konzentrationen wiederfindet. Verglichen mit dem Brennerbetrieb scheint sich hier jedoch (bei gleich bleibender Lösemittelkonzentration) mit steigender Temperatur im untersuchten Bereich ein maximaler Umsatzgrad einzustellen (A 3.4 unten), der bei 0,5 gDMF/m³ etwa 65% bei 1,0 gDMF/m³ ca. 50% beträgt.

Parallel zu den Messungen der NO_x-Konzentrationen wurde in diesem Arbeitsschritt auch der Einfluss der Lösemitteldosierung auf das Betriebsverhalten untersucht.

Die Diagramme der Anhänge **A3.5** bis **A3.8** zeigen die im Flamelessbetrieb bei einem Soll-Abluftvolumenstrom von 2000 m³_n/h gemessenen Temperaturprofile innerhalb der Regeneratoren für verschiedene DMF-Massenströme und Brennkammer-Solltemperaturen (dargestellt sind ~1 kg/h, ~2 kg/h, ~9 kg/h bzw. 850°C, 900°C und 950 °C). Hierbei ist links der Abluft führende Regenerator (0 mm bis 1500 mm) abgebildet und rechts der Reingas führende Regenerator (3500 mm bis 5000 mm). Der gezeigte Verlauf entspricht also dem Temperaturverlauf, den die Abluft beim Durchströmen der Anlage annimmt.

Wie Anhang A3.5 zeigt, ist bei 850°C kein Unterschied im Temperaturverlauf ohne und mit Lösemitteln zu erkennen. Auch hinsichtlich des Lösemittelstroms (1 kg/h und 2 kg/h) zeigt sich keine Beeinflussung. Gleiches gilt für die Messung bei 900°C und 1,9 kg/h (A3.6).

Bei einer Brennkammer-Solltemperatur von 950°C ergibt sich jedoch schon bei einem DMF-Strom von 1 kg/h ein deutlicher Unterschied im Temperaturverlauf (A3.7). Es entstehen zwei Maxima, die, vom Brennraum aus betrachtet, in die Regeneratoren hinein verschoben sind. Dieses Verhalten lässt sich auch bei geringeren Temperaturen beobachten, sofern der Lösemittelstrom deutlich erhöht wird (vgl. A3.8 für 900°C und ~9kg/h). In diesem Ergebnis spiegelt sich die Kinetik der chemischen Umsetzungsreaktionen wider. Dieses Phänomen wurde auch schon bei einem Betrieb mit Erdgas beobachtet (vgl. A2.11ff). In der Praxis ist dieses Phänomen ebenfalls zu beobachten. Die dort häufig eingesetzte Regelungsstrategie versucht dem Absinken der Brennkammersolltemperatur durch Erhöhung der Brennerleistung bzw. Flamelesseindüsung entgegenzuwirken. Damit steigt der Energieverbrauch und der Effekt der verschobenen Tempe-

raturmaxima wird noch verstärkt. Dies zeigt, dass die Temperatur im Brennraum als alleinige Regelgröße nicht ausreicht [12].

Basisparameter Dibutylamin (DBA)

Anhang **A3.9** zeigt oben die im Brennerbetrieb gemessenen $\text{NO}_{x(2)}$ -Konzentrationen in Abhängigkeit der DBA-Beladung für verschiedene Brennkammer-Solltemperaturen, unten sind die gemessenen NO_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen DBA-Beladungen dargestellt. **Tabelle 3.4** zeigt die zugehörigen Werte.

Tabelle 3.4: Gemessene NO_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit der DBA-Beladung und der Brennkammertemperatur im Brennerbetrieb.

DBA-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur		
	850°C	900°C	950°C
	NO ₂ -Konzentration [mg/m ³]		
0,0	13	14	19
~0,5	40	56	72
~1,0	61 / 64	80	99

Die Messungen bestätigen insgesamt die bei den Versuchen mit Dimethylformamid festgestellten Zusammenhänge. Bei gleicher DBA-Beladung kann auch hier (im untersuchten Bereich) eine (vereinfacht) lineare Abhängigkeit von der Temperatur (A3.9 unten) angenommen werden, deren Anstieg mit zunehmender Beladung steiler wird. Da diese Messungen im Brennerbetrieb durchgeführt wurden, werden auch ohne Zufuhr von Brennstoff-Stickstoff Stickoxide gebildet.

Trägt man die gemessenen NO_x -Konzentrationen für verschiedene Temperaturen über der Lösemittelbeladung auf (A3.9 oben), zeigt sich auch hier mit höheren Beladungen eine degressive Tendenz. Der Stickstoff-Umwandlungsgrad (**A3.10**) liegt im untersuchten Bereich zwischen 25% und 75% und ist somit etwa doppelt so hoch wie bei DMF.

Bei der Abhängigkeit der Temperaturprofile von den Betriebsbedingungen (**A3.11** bis **A3.13**) ergibt sich ein ähnliches Verhalten, wie bei den Versuchen mit Dimethylformamid, obwohl es sich hierbei um Messungen handelt, die im Brennerbetrieb stattgefunden haben. Bei einer Brennkammertemperatur von 850°C (A3.11) zeigt sich bei den Lösemittelströmen von 1 kg/h und 2 kg/h kein Unterschied zwischen den Temperaturprofilen mit und ohne Lösemittelzufuhr, ebenso bei 900°C und 1 kg/h (A3.12). Wird dann jedoch bei gleicher Solltemperatur der Lösemittelstrom auf 2,2 kg/h erhöht, beginnt das Temperaturprofil auseinanderzuwandern. Der gleiche Effekt tritt bei 950°C schon bei einem Lösemittelstrom von 1 kg/h auf und prägt sich bei einer weiteren Steigerung der Lösemittelzufuhr weiter aus (A 3.13). Verglichen mit DMF sind die Maxima jedoch deutlich geringer (**A3.14**). Dies kann, trotz des höheren Heizwertes von DBA ($H_u=40,466$ MJ/kg) gegenüber Dimethylformamid ($H_u=26,567$ MJ/kg) mit der niedrigeren Zündtemperatur begründet werden (260°C bei DBA gegenüber 440°C bei DMF). Die vergleichsweise höheren Temperaturen für DBA im unteren Regeneratorteil bestätigen dies.

3.2.1.3.2 Systematische Versuche mit verschiedenen Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen

Aufgrund der in den ersten Versuchsphasen des Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse über das Betriebsverhalten verschiedener Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen konnte die folgende systematische Untersuchung weiterer Verbindungen auf wesentliche Betriebspunkte konzentriert werden. Für die Untersuchung der Einzelkomponenten wurden in Absprache mit dem pro-

Der weitaus größte Teil der Abhandlungen befasst sich dabei mit herkömmlichen Feuerungen zur Wärmeerzeugung aus gasförmigen, flüssigen oder festen Brennstoffen oder mit Verbrennungsanlagen für Abgase mit niedrigem Sauerstoffgehalt.

Bei der Stickoxidbildung in thermischen Abgasreinigungsanlagen sind im Vergleich zu herkömmlichen Verbrennungssystemen grundsätzlich andere Randbedingungen anzutreffen [5]:

- An Stelle der Verbrennungsluft wird kohlenwasserstoffhaltige Abluft eingesetzt. Es treten Wechselwirkungen zwischen in der Brennerflamme mit Zusatzbrennstoff gebildeten Stickoxiden und den Kohlenwasserstoffen aus der Abluft auf.
- In den zu behandelnden Schadstoffen vorliegende stickstoffhaltige Verbindungen werden nicht über den Brennstoffpfad, sondern über den Abluftpfad zugeführt, so dass die Abhängigkeit der Stickoxidemissionen von der Art der Brennstoff-Stickstoffverbindung vielfach stärker ausgeprägt ist, als bei herkömmlichen Feuerungen zur Wärmeerzeugung. Dies liegt darin begründet, dass der Verbrennungsvorgang fast vollständig in einer oxidierenden Atmosphäre stattfindet und die bei herkömmlichen Feuerungen ausgeprägten brennstoffreichen Reaktionszonen fehlen.
- Das mittlere Oxidationstemperaturniveau liegt für viele Abluftzusammensetzungen mit ca. 800...900 °C deutlich unterhalb desjenigen von herkömmlichen Feuerungen.
- Das Sauerstoffangebot für die Reaktion ist infolge der hohen Abluftvorwärmungen und dem damit geringen Brennstoffbedarf – bezogen auf den Gesamtprozess – mit einem Luftverhältnis $\lambda \approx 7$ (TNV) bis $\lambda > 20$ (RNV) sehr viel höher als das von herkömmlichen Gas- und Ölfeuerungen ($\lambda = 1,1 \dots 1,3$).
- Im Flamelessbetrieb sind im Reaktor keine Flammenfronten vorhanden.

Auf Grund der vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen und der fehlenden Flammenfronten kann die Stickoxidbildung über den thermischen bzw. prompten Mechanismus als weniger bedeutsam angesehen werden. Den Hauptbeitrag liefert der Brennstoff-Stickstoff-Mechanismus.

Wie oben bereits erwähnt, beziehen sich die im Bereich der thermischen Abgasreinigung z.B. in [6-10, 28, 39] durchgeführten Untersuchungen zur Stickoxidbildung aus Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen ausschließlich auf thermische Nachverbrennungsanlagen mit rekuperativer Abluftvorwärmung (TNV) und wurden – aufgrund des damaligen Standes der Technik sowie der zugehörigen Genehmigungspraxis – teilweise nicht unter der Prämisse eines strikten Emissionswertes für Kohlenstoffmonoxid¹² durchgeführt [z.B. 8, 28]. Aufgrund der Reaktionsführung sind diese nicht vergleichbar mit der Regeneratortechnik, da die Oxidation im Falle der TNV in einem Brennraum unter Anwesenheit einer Brennerflamme stattfindet und nicht – wie innerhalb einer RNV – als Gasphasenreaktion vorwiegend im keramischen Regeneratorbett [3, 4].

Untersuchung der Reaktionsverläufe und der Reaktionszwischenprodukte

Anhand der Temperaturverläufe (z.B. Abb. A3.14) ist deutlich geworden, dass wesentliche Teile der Oxidation schon in den Regeneratoren ablaufen. Insofern ist eine nähere Untersuchung der zugehörigen Reaktionsverläufe dort von Bedeutung. Mit einem FTIR-Analysator (DX-2000 der Fa. Gaset) wurden die Reaktionsverläufe und –zwischenprodukte in den Rohgas- bzw. Reingas führenden Regeneratoren in den Sondenebenen SE 1 bis 3 untersucht. Der Messort wird durch den Parameter „Strömungslänge“ definiert, darunter versteht sich der zurückgelegte Weg des Abgases durch die RNV. **Tabelle 3.5** gibt einen Überblick zu Strömungslängen, Messstel-

¹²Erhöhte Konzentrationen an Kohlenstoffmonoxid wirken sich aufgrund ihres Reduktionspotenziales inhibierend auf die Stickoxidbildung aus.

len und Messgasen. Die Strömungslängen sind in den Grafiken in Anhang **A8.4ff** als Abszisse aufgetragen.

Tabelle 3.5: Strömungslängen und Messstellen

Strömungslänge [mm]	Messstelle	Messgas
900	Sondenebene 3	Rohgas
1.200	Sondenebene 2	Rohgas
1.500	Sondenebene 1	Rohgas
3.500	Sondenebene 1	Reingas
3.800	Sondenebene 2	Reingas
4.100	Sondenebene 3	Reingas
7.000	Kamin	Reingas

Zur Optimierung des Messablaufes und um häufige Sondenwechsel zu vermeiden, wurde zunächst jeweils eine Ebene komplett rohgas-/reingastechnisch untersucht, bevor die nächste Ebene gemessen wurde. Die Umschaltung zwischen den Messgasen erfolgte mit dem modifizierten SPS-Programm zur Ansteuerung des Messgasverteilers MGV800. Die Messstelle „Reingas Kamin“ wurde nachgerüstet, so dass auch dort Messungen stattfinden konnten. Die Ergebnisausgabe des FTIR in [ppm] wurde beibehalten, die Konzentrationen der im Anhang dargestellten Kurvenzüge sind **Mittelwerte** aus verschiedenen Messtagen mit identischen und reproduzierten Versuchseinstellungen.

Um Effekte und Konzentrationsänderungen während eines Zyklus sehen und bewerten zu können, werden vom FTIR im 5 Sekunden-Takt Spektren aufgenommen und vom Steuerungs- und Auswertungsprogramm (Calcmel) gespeichert. Für die Auswertung und Ergebnisausgabe der Messspektren standen vorher aufgenommene Referenzspektren zur Verfügung. In **Bild 3.7** ist ein typischer Messverlauf dargestellt. Fünf Komponenten können ausgewählt werden, um deren Konzentrationsverläufe gleichzeitig auf dem Monitor verfolgen zu können. Die Kurven zeigen die Verläufe des dosierten Lösemittels DMF (rot), der Zwischenprodukte CO (schwarz) und HCN (blau) sowie die Endprodukte N₂O (pink) und NO_x (grün). Die Werte für die NO_x-Konzentrationen werden aus den Konzentrationen der Komponenten NO (Kanal 4) und NO₂ (Kanal 5) summiert.

Die erhaltenen Daten werden weiter mittels Excel bearbeitet (**Bild 3.8a+b**). Bild 3.8a zeigt die Kurvenverläufe ausgesuchter Komponenten. Weiterhin werden die für die spätere Auswertung zu berücksichtigenden Zeitintervalle durch rot gepunktete Senkrechten festgelegt. Zum Beispiel wurde nach einer gewissen Einlaufzeit der Zeitraum von 9:15 – 9:59 Uhr für den jeweils Rohgas führenden Regenerator in SE 3 berücksichtigt (im Bild „Sondenebene 3AbG“). In Bild 3.8b wird das schwarze Rechteck aus Bild 3.8a genauer untersucht. Gemessen wurde im Rohgas der Sondenebene 2. Die Zeitachse bildet 12 Minuten ab, so dass bei einer Umschaltzeit der Regeneratoren von 120 Sekunden die Verläufe der Rohgaskonzentrationen für jeden Regenerator zweimal im betrachteten Zeitfenster dargestellt werden. Der Legende am oberen Bildrand sind die betrachteten Eingangsstoffe sowie Zwischen- bzw. Endprodukte zu entnehmen. Das **Bild 3.9** enthält die Mittelwerte der Konzentrationen, die in allen drei Regeneratoren während der ausgewerteten Zeitintervalle für die verschiedenen Sondenebenen bzw. Roh- und Reingase (vgl. Tabelle 3.5) gemessen wurden.

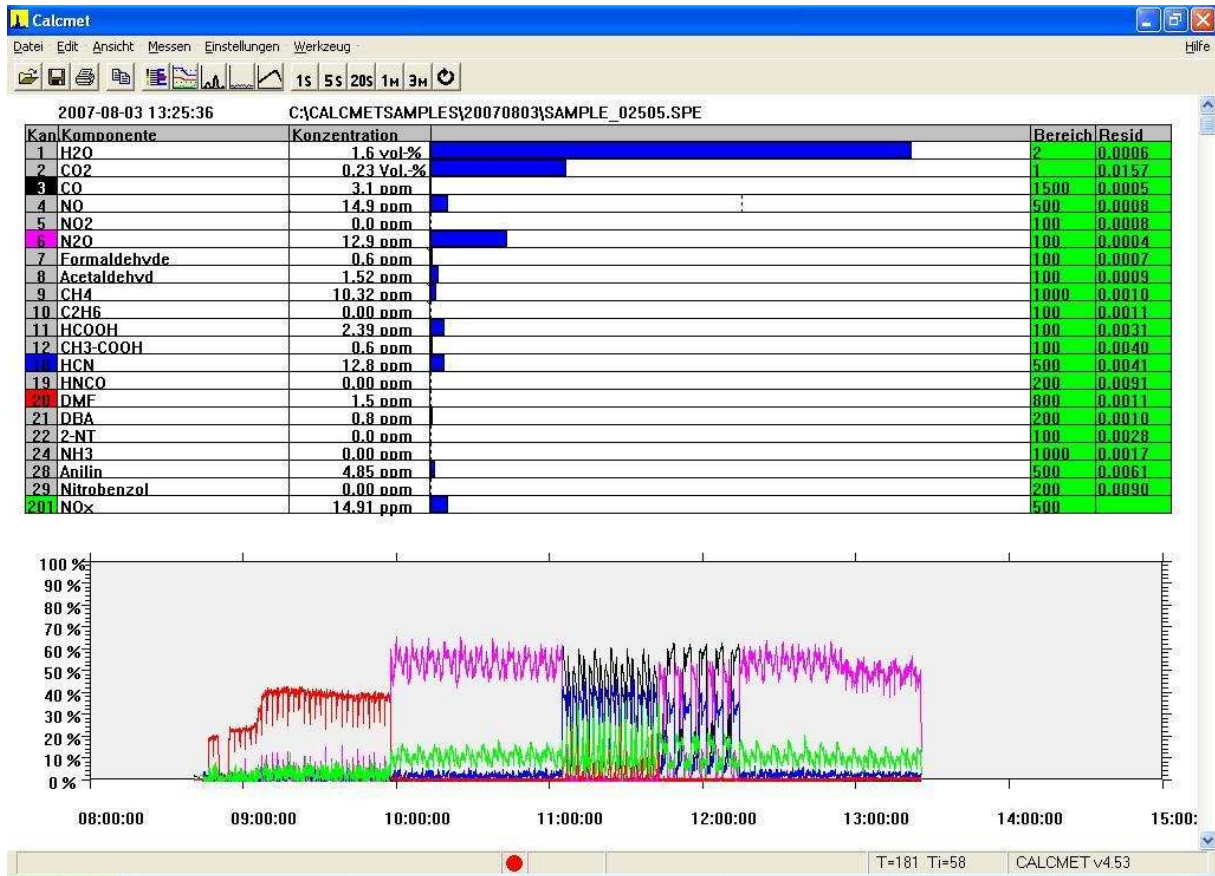


Bild 3.7: Screenshot vom FTIR-Programm Calmet während einer Messung.

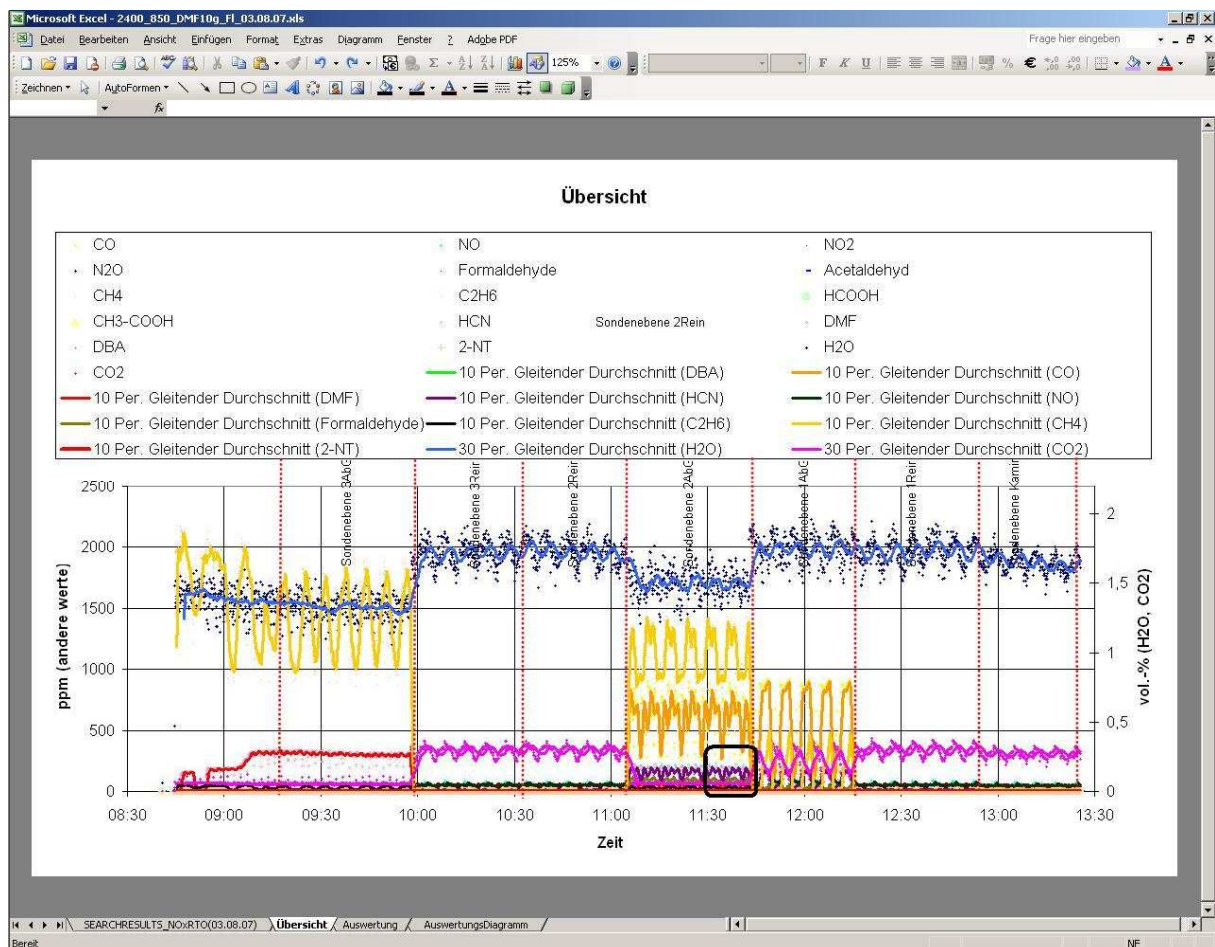


Bild 3.8a: Screenshot, Übersicht der Kurvenverläufe von ausgesuchten Messparametern.

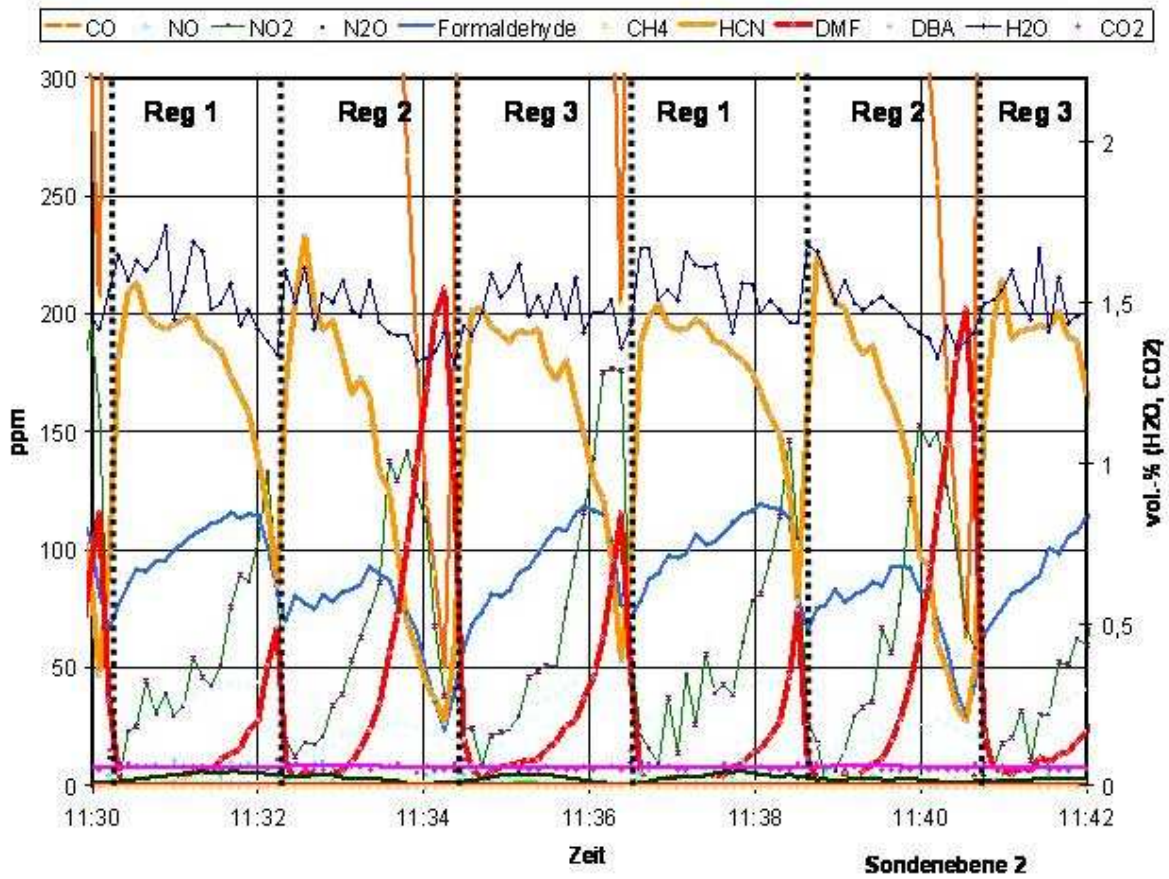


Bild 3.8b: Screenshot, Detailausschnitt (schwarzes Rechteck) von Bild 3.8a.

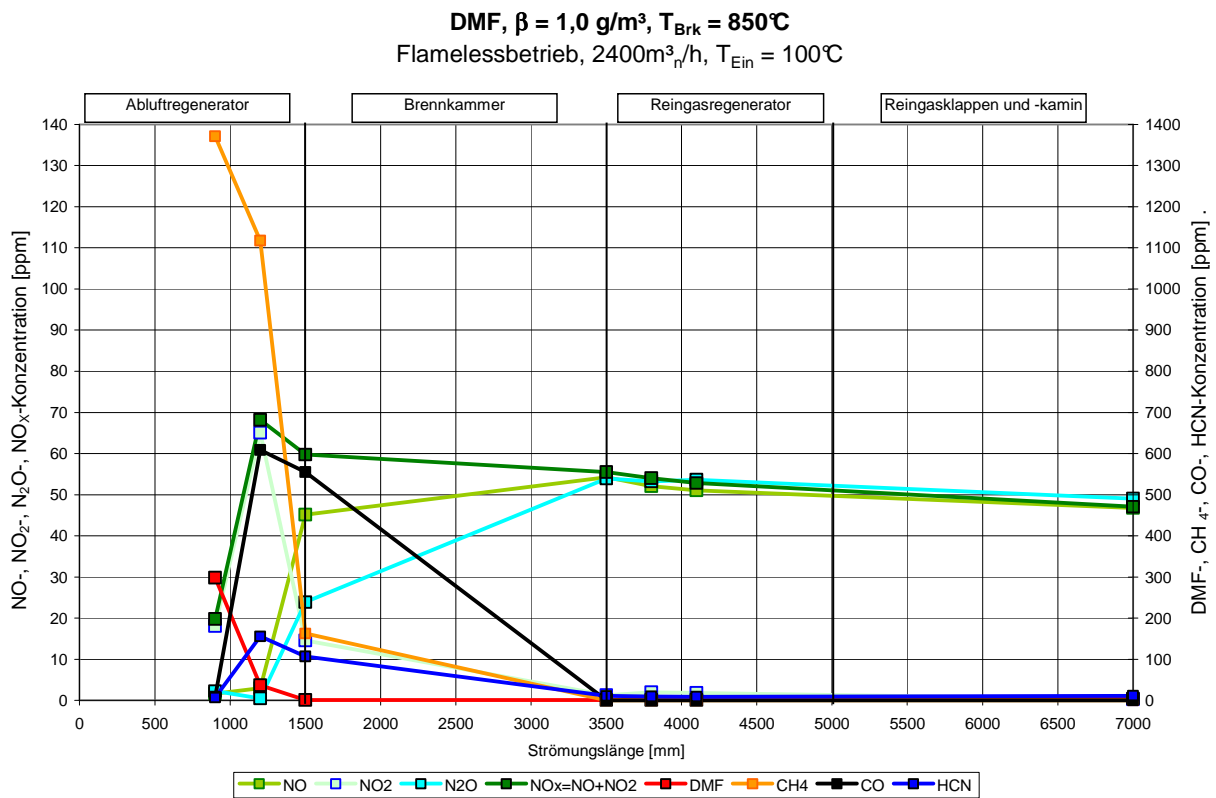


Bild 3.9: Vollständige Auswertung eines Versuchstages (Die dargestellten Kurven stellen nur eine Auswahl dar).

Sämtliche FTIR-Auswertungen im Anhang **A8.4ff** unterliegen demselben Schema. Im oberen Bild sind die Konzentrationen des dosierten Lösemittels auf der Ordinate rechts bzw. der gebildeten Stickoxide NO, NO₂ und N₂O auf der Ordinate links abzulesen. Der Parameter NO_x bildet die Summe aus NO und NO₂. Im unteren Bild findet sich eine Auswahl an Konzentrationen von Zwischenprodukten. Die Werte der geringeren Konzentrationen wie z.B. Formaldehyd (HCHO), Methan (CH₄) und Ethan (C₂H₆) befinden sich auf der Ordinate links, die Hauptvertreter Cyanwasserstoff (HCN) und Kohlenstoffmonoxid (CO) auf der Ordinate rechts.

Weiterhin wurden zunächst die Brennkammertemperatur T_{Brk} konstant gehalten (z.B. 850°C) und Konzentrationssteigerungen von z.B. 0,5/1,0/2,0 g/m³ graphisch dargestellt. Anschließend folgen zwei Vergleichsgrafiken. Schließlich werden die T_{Brk} = 900/950°C mit identischen Konzentrationen als Vergleichsgrafiken gezeigt. Die ersten Versuche mit DMF (bis A4.9) wurden mit einer Ablufteintrittstemperatur von T_{Ein} = 40°C gefahren. Zur Kondensationsminimierung bei höheren Konzentrationen bzw. anderen Lösemitteln wurde die TNV zur Abluftvorwärmung in Betrieb genommen (s. Seite 16), so dass die folgenden Versuche alle mit T_{Ein} = 100°C durchgeführt wurden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde versucht, so weit wie möglich die Skalierungen der Ordinaten innerhalb eines Lösemitteluntersuchungsprogrammes konstant zu halten. Zur besseren Übersicht gibt die **Tabelle 3.6** den Inhalt des Anhangs 8.4 wieder.

Tabelle 3.6: Verzeichnis des Anhangs 8.4 „Versuche mit Brennstoff-N; Reaktionsverläufe“

Lösemittel	Reaktionsverläufe
DMF	A4.1 – A4.17
DBA	A4.18 – A4.25
2-NT	A4.26 – A4.34
NH ₃	A4.35 – A4.36
NB	A4.37 – A4.40
AB	A4.41 – A4.44
Vergleich DMF, DBA und NH ₃	A4.45 – A4.46
Vergleich DMF und DBA	A4.47 – A4.50
Mischungsversuch DMF / CH ₄	A4.51 – A4.52

Beispielhafte Erläuterung der Reaktionsverläufe

In Anhang **A4.1** sind Konzentrationsverläufe für eine DMF-Dosierung von $\beta = 0,5 \text{ g/m}^3$ bei einer Brennkammertemperatur von 850°C, einem Rohgasvolumenstrom von 2.000 m³/h und einer Rohgaseintrittstemperatur von 40°C im Brennerbetrieb gezeigt. In der Sondenebene 3 (Strömungslänge = 900mm) beträgt die gemessene DMF-Konzentration ca. 175 ppm, die etwa der dosierten Ausgangskonzentration von 0,5 g/m³ entspricht. Die Zündtemperatur von DMF wird mit 440°C angegeben. Das deutet darauf hin, dass in dieser Ebene noch kein bzw. nur ein geringer Abbau stattfindet. Im weiteren Verlauf des Strömungswegs nimmt die DMF-Konzentration deutlich ab, sie ist bereits in Sondenebene 1 – also noch vor Erreichen der Brennkammer – nicht mehr nachweisbar. Die NO_x-Konzentration erreicht ein Maximum in SE1 (1.500mm) und fällt dann geringfügig ab. In SE2 (1.200mm) befindet sich das Maximum der NO₂-Konzentration, anschließend ist die Verbindung nicht mehr nachweisbar, so dass NO_x nur noch aus NO besteht. Die N₂O-Konzentration weist eine steigende Tendenz auf und fällt im Reingas höher als die NO_x-Konzentration aus.

Im unteren Bild erreichen die Konzentrationen aller Zwischenprodukte ihr Maximum in SE2 (1.200mm). Als Hauptkomponenten sind CO (180 ppm) und HCN (100 ppm) zu verzeichnen.

Die Konzentrationen der übrigen Komponenten fallen < 25 ppm aus. Im Reingasregenerator sind die Zwischenprodukte nicht mehr nachweisbar, es erfolgte ein Abbau zu NO_x und N_2O bzw. von CO zu CO_2 .

Die Anhänge **A4.2** bzw. **A4.3** enthalten die Konzentrationsverläufe für DMF-Dosierungen von $\beta = 1,0 \text{ g/m}^3$ bzw. $2,0 \text{ g/m}^3$.

In **A4.4** (Vergleichsgrafik) ist ein Vergleich der DMF- und Stickoxidkonzentrationen in Abhängigkeit der drei o.g. dosierten Eingangskonzentrationen bei konstanter Brennkammertemperatur von 850°C gezeigt. Die Qualität der Kurvenverläufe entspricht denen der oben beschriebenen, mit zunehmender DMF-Beladung nehmen die Konzentrationen insbesondere an N_2O und geringfügig an NO_x zu. Die Konzentrationen an N_2O fallen höher als die für NO_x aus, im Fall der hohen Dosierung von $2,0 \text{ gDMF/m}^3$ bis zu Faktor $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x = 5$. Auffällig ist eine Abnahme der NO_x -Konzentrationen auf dem Strömungsweg durch die Brennkammer ($1500 - 3500\text{mm}$) für die DMF-Beladungen von $1,0$ bzw. $2,0 \text{ g/m}^3$. Ursache hierfür könnten Reduktionseffekte durch Kohlenstoffmonoxid sein.

Im Anhang **A4.5** (Vergleichsgrafik) ist ein Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte dargestellt. Die Maxima der Verbindungen CO , HCN und HCHO wurden in der 2. Sondenebene (1.200mm) bestimmt, in den Ebenen des Reingasreaktors fallen sämtliche Konzentrationen < 5 ppm aus.

In **A4.6** ist ein Vergleich der DMF- und Stickoxidkonzentrationen in Abhängigkeit der dosierten Eingangskonzentration bei konstanter Brennkammertemperatur von 900°C gezeigt. Auf Grund der höheren Temperatur ist DMF ($2,0\text{g/m}^3$) in SE3 (900mm) bereits weiter abgebaut als bei 850°C , alle 3 Dosierungskonzentrationen sind ab SE2 (1200mm) nicht mehr nachweisbar. Bei den Stickoxiden fallen die Konzentrationen für N_2O bei fallender Tendenz überwiegend höher aus als für NO_x , das Niveau ist jedoch geringer als bei 850°C . Im Anhang **A4.7** ist ein Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte dargestellt. Die Maxima der Verbindungen CO und HCN liegen in der 2. Sondenebene (1.200mm). Die höchste HCHO -Konzentration wurde bereits in SE3 (900mm) bestimmt¹³, was im temperaturbedingten früheren Beginn des DMF-Abbaus begründet liegt. In den Ebenen des Reingasreaktors fallen sämtliche Konzentrationen erneut < 5 ppm aus.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Lösemittelversuche nur noch über die Umwandlungsgrade diskutiert werden und nicht mehr über die einzelnen Reaktionsverläufe. Weiterhin gilt für die Ergebnisse grundsätzlich, dass ein vollständiger Ausbrand der Schadstoffe innerhalb der RNV erzielt wurde und keine relevanten Restkonzentrationen an Σ org. C und CO im Reingas auftraten.

Dimethylformamid (DMF)

Von den eingesetzten Lösemitteln wurde DMF am ausführlichsten untersucht. In Anhang **A5.1** sind die Umwandlungsgrade UG von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit von der DMF-Beladung und der Betriebsart dargestellt (zur Definition des UG vgl. Kapitel 3.2.1.3.1). Zusätzliche Informationen zu den eingestellten Versuchsparametern Abluftvolumenstrom, Abluft-eintrittstemperatur, Brenner-/Flamelessbetrieb, Brennkammertemperatur und Position der Messstelle sind dem Feld „Parameter“ rechts oben innerhalb der Grafik zu entnehmen. Aufgetragen über den dosierten Konzentrationen $0,5 \text{ g/m}^3$, $1,0 \text{ g/m}^3$ und $2,0 \text{ g/m}^3$ sind $\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$ (schwarze Kurven), $\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$ (rot) und als die Summe aus beiden UG_{Ges} (grün). Die gestrichelten Kurven beschreiben die Umwandlungsgrade für Brenner- bzw. die durchgezogenen für Flamelessbetrieb. Mit der Grafik in A5.1 lassen sich folgende Aussagen treffen:

¹³ Hier wird bewusst nicht von Maximum gesprochen, da nicht auszuschließen ist, dass auf kürzeren Strömungslängen noch höhere Werte vorgelegen haben.

- Für $\text{NO}_{x(2)}$ nehmen die Umwandlungsgrade mit zunehmender Beladung ab. Die Umwandlungsgrade fallen im Flamelessbetrieb höher aus als im Brennerbetrieb.
- Die Umwandlungsgrade für N_2O zeigen bei zunehmender Beladung für 850°C eine leicht steigende Tendenz und liegen im Flamelessbetrieb oberhalb der Daten des Brennerbetriebs.
- Die Kurven für den Gesamtumwandlungsgrad zeigen tendenziell den gleichen Verlauf wie beim $\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$, es ergeben sich lediglich höhere Werte durch die Addition des nur gering zunehmenden $\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$.
- Mit zunehmender Beladung (autothermer Betrieb) gleichen sich die Kurven für Brenner- und Flamelessbetrieb bei allen drei UG an.

In **A5.2** sind die Ergebnisse einer nahezu identischen Versuchsreihe aufgezeigt, einzig der Volumenstrom wurde von $V1 = 1.800 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$ auf $V2 = 2.400 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$ erhöht. Tendenziell zeigen die Kurven des $\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$ einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie in A5.1. Auch für $\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$ ergeben sich näherungsweise entsprechende Kurvendarstellungen, allerdings fallen bei höheren Beladungen die größeren $\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$ im Brennerbetrieb an. Die Anhänge **A5.3** und **A5.4** zeigen die Umwandlungsgrade in Abhängigkeit des Parameters Volumenstrom $V1$ (durchgezogene Linie) bzw. $V2$ (gestrichelt).

Als Ergebnis sind in Anhang **A5.5** die Gesamtumwandlungsgrade UG_{Ges} in Abhängigkeit von der Betriebsart und des Volumenstroms über der Beladung aufgetragen. Es zeigt sich, dass im Flameless- (rot) im Vergleich zum Brennerbetrieb (schwarz) höhere UG_{Ges} auftreten. Bei höheren Volumenströmen (gestrichelt) ergeben jeweils geringere UG_{Ges} als bei den geringeren (durchgezogen).

Wie oben bereits erwähnt, liegt bei den untersuchten Lösemitteln für die Verbindung DMF die größte Menge an Daten vor. Die beschriebenen Versuche wurden nochmals mit den Temperaturen 900°C und 950°C im Brennerbetrieb mit einem Volumenstrom von $1800 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$ gefahren. Die Ergebnisse sind den **Bildern 3.10** und **3.11** zu entnehmen:

- Die $\text{NO}_{x(2)}$ -Bildung verläuft – wie bekannt – mit einem degressiven Anstieg bei steigender Beladung und konstanter Temperatur.
- Mit steigender Temperatur steigt der Umwandlungsgrad zu $\text{NO}_{x(2)}$ (ist ebenfalls bekannt) bei konstanter Beladung.
- Mit steigender Beladung steigt der Umwandlungsgrad zu N_2O bei konstanter Temperatur degressiv an.
- Mit steigender Temperatur nimmt der Umwandlungsgrad zu N_2O bei konstanter Beladung ab.
- Der Gesamtumwandlungsgrad (addiert) zu $\text{NO}_{x(2)}$ und N_2O nimmt mit steigender Temperatur ab.

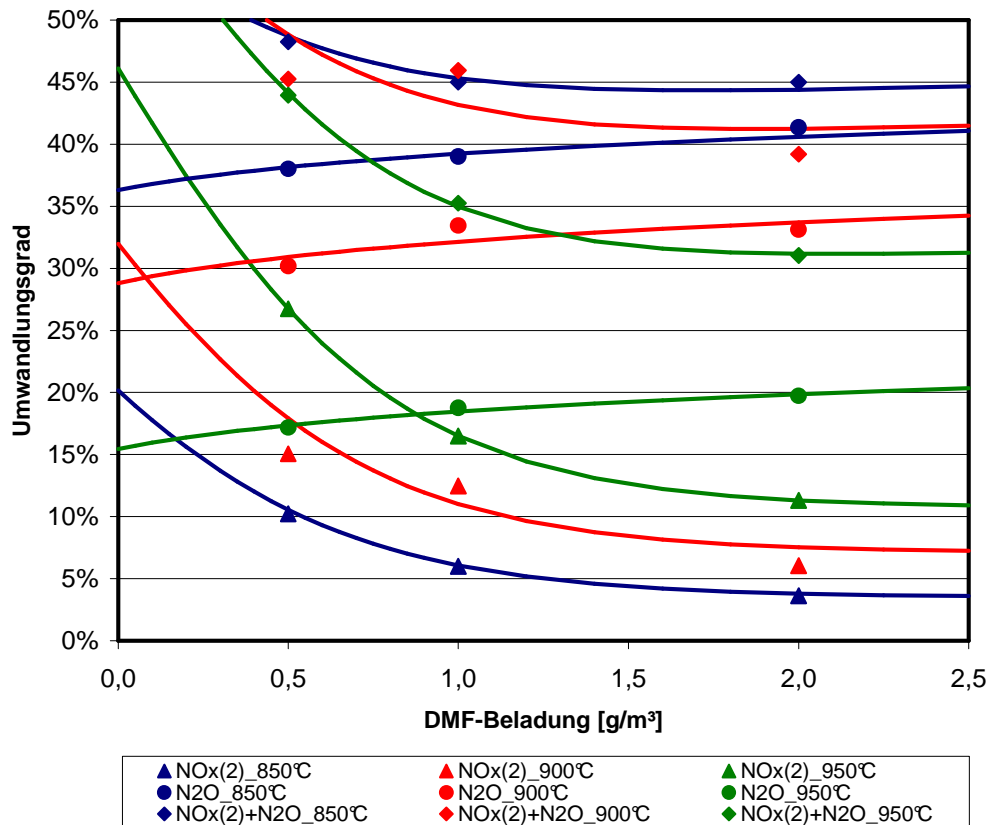


Bild 3.10: Umwandlungsgrade von Brennstoff-Stickstoff in $NO_{x(2)}$ -N und N_2O -N in Abhängigkeit der DMF-Beladung und der Brennkammertemperatur (Brennerbetrieb).

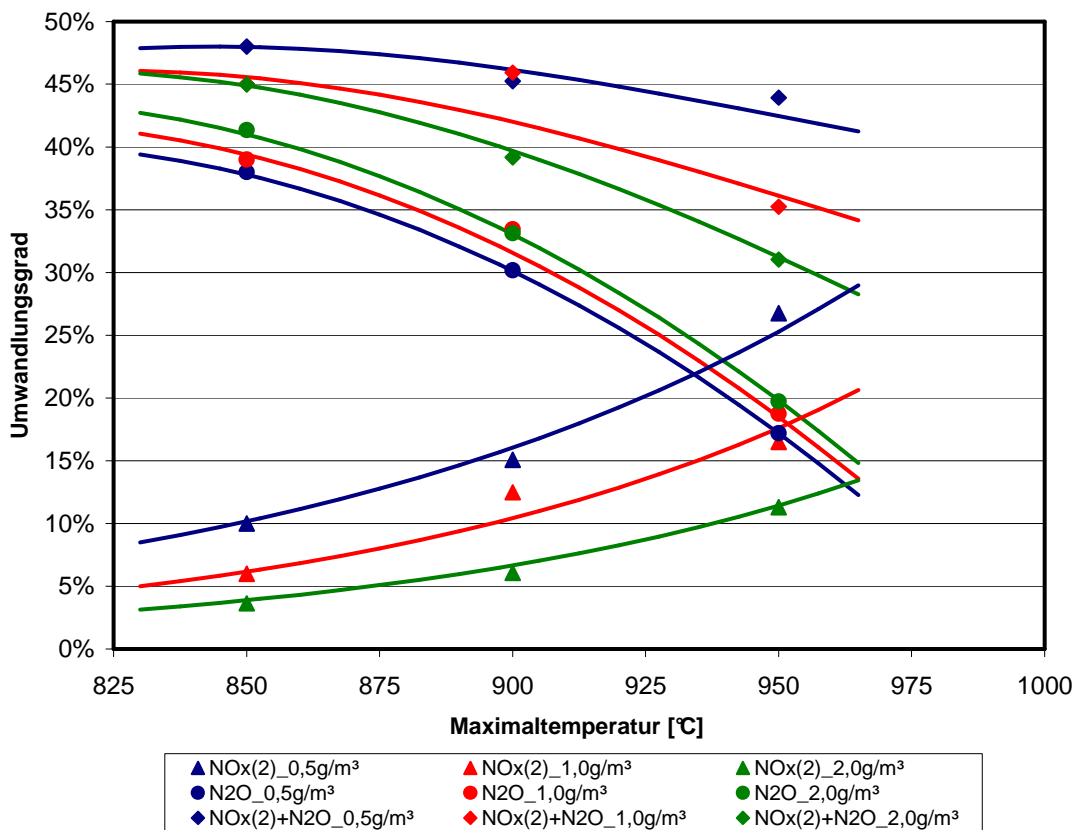


Bild 3.11: Umwandlungsgrade von Brennstoff-Stickstoff in $NO_{x(2)}$ -N und N_2O -N in Abhängigkeit der Brennkammertemperatur und der DMF-Beladung (Brennerbetrieb).

Bild 3.11 zeigt einen mit zunehmender Temperatur steigenden Verlauf der $\text{NO}_{x(2)}$ -Umwandlungsgradkurven bzw. fallende Tendenzen für N_2O [40]. Das bedeutet, dass abhängig von der dosierten Lösemittelkonzentration ab einer bestimmten Oxidationstemperatur mehr Brennstoff-N zu $\text{NO}_{x(2)}$ reagiert, während es zeitgleich zu einem thermisch bedingten Zerfall von N_2O kommt [40].

Weitere Daten zu $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen mit zugehörigen Umwandlungsgraden in Abhängigkeit von der Betriebsweise und Volumenstrom sind im **Anhang 8.7** tabellarisch aufgelistet.

Dibutylamin (DBA) und 2-Nitrotoluol (2-NT)

Das Schema der Ergebnispräsentationen für DBA und 2-NT entspricht dem von DMF. Die Umwandlungsgrade für DBA finden sich in den Anhängen **A5.6** bis **A5.9** mit einer zusammenfassenden Darstellung in **A5.10**, für 2-NT in den Anhängen **A5.11** bis **A5.15**.

Bei $\text{NO}_{x(2)}$ nehmen für die untersuchte Temperatur von 850°C die Umwandlungsgrade mit zunehmender Beladung ab. Im Flameless- werden höhere $\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$ erzielt als im Brennerbetrieb. Weiterhin fallen die $\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$ im Brennerbetrieb bei einem höheren Volumenstrom geringer aus. Im Flamelessbetrieb ergeben sich auch bei unterschiedlichen Volumenströmen in etwa identische $\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$.

Die Umwandlungsgrade für N_2O zeigen bei zunehmender Beladung eine steigende Tendenz, fallen aber für beide Lösemittel geringer aus als bei DMF. Die Kurvenverläufe sind bei den entsprechenden Parametervariationen vergleichbar und liegen in ähnlichen Größenordnungen vor.

Nitrobenzol (NB)

Die Umwandlungsgrade für NB finden sich in den Anhängen **A5.16** bis **A5.19**. Für Nitrobenzol wurden ebenfalls vermehrt Versuche gefahren, so dass zusätzliche Ergebnisse für die Brennkammertemperaturen 900°C, 950°C und 980°C bei einem Volumenstrom von 1800 m³_n/h vorliegen (**Bild 3.12**).

Verglichen mit den übrigen untersuchten Lösemitteln ist im Falle von Nitrobenzol ein besonderes Verhalten festzustellen. Unabhängig von Reaktionstemperatur und Konzentration wird annähernd der gesamte Brennstoff-Stickstoff des Nitrobenzols in NO_x umgewandelt. Der NO_{x(2)}-Umwandlungsgrad erreicht überwiegend Werte größer 80%.

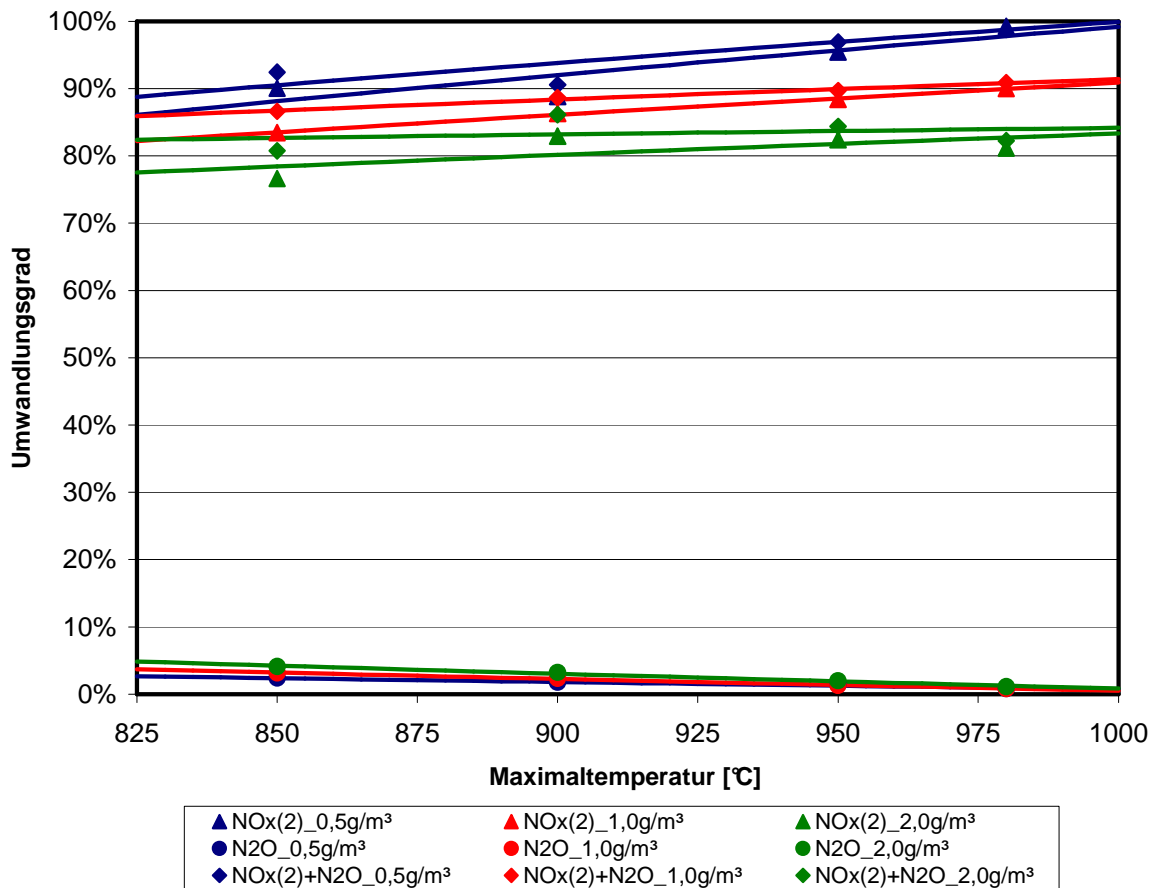


Bild 3.12: Umwandlungsgrade von Brennstoff-Stickstoff in NO_{x(2)}-N und N₂O-N in Abhängigkeit der Brennkammertemperatur und der Nitrobenzol-Beladung (Brennerbetrieb).

Aminobenzol (AB)

In den Anhängen **A5.20** bis **A5.23** sind die Umwandlungsgrade für AB enthalten. Für Aminobenzol wurden ebenfalls zusätzliche Versuche gefahren, so dass auch hier weitere Ergebnisse für die Brennkammertemperaturen 900°C, 950°C und 98 0°C bei einem Volumenstrom von 1800 m³_n/h vorliegen (**Bild 3.13**).

Bei der Dosierung von Aminobenzol verläuft die Umwandlung von Brennstoff-Stickstoff in Stickoxide ähnlich wie bei DMF. Mit zunehmender Temperatur steigt der NO_{x(2)}-Umwandlungsgrad bzw. fällt der Umwandlungsgrad für N₂O. Der Verlauf des Gesamtumwandlungsgrades weist für NB eine ähnliche Tendenz wie bei DMF auf.

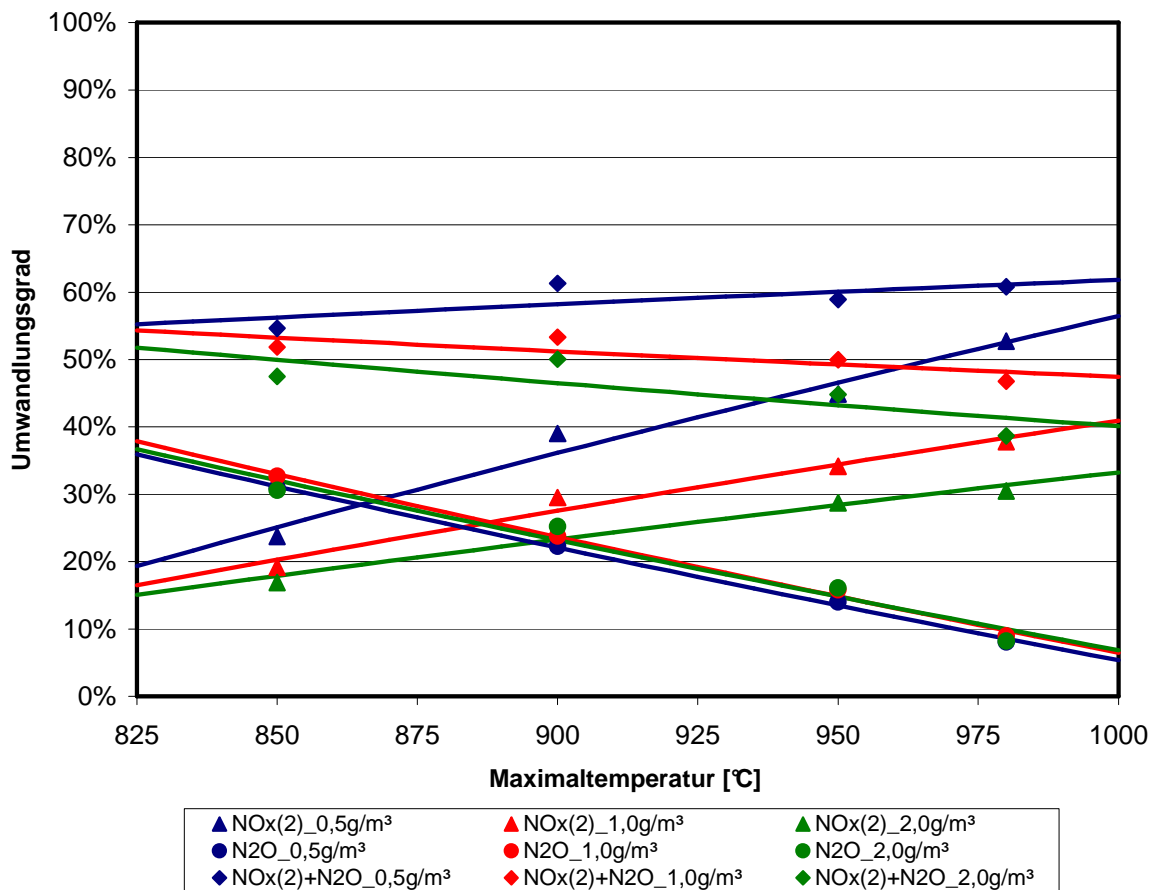


Bild 3.13: Umwandlungsgrade von Brennstoff-Stickstoff in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N in Abhängigkeit der Brennkammertemperatur und der Aminobenzol-Beladung (Brennerbetrieb).

Vergleich der Lösemittel DMF, DBA, 2-NT, NB und AB

Tabelle 3.7 enthält Umwandlungsgrade in Abhängigkeit von der Betriebsart (Brenner/Flameless) sowie dem Volumenstrom ($1800 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$; $2400 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$) bei 850°C Brennraumtemperatur und 100°C Rohgaseintrittstemperatur. Der Flameless- im Vergleich zum Brennerbetrieb begünstigt i.d.R. die Bildung von $\text{NO}_{x(2)}$, signifikante Unterschiede bei der N_2O -Bildung sind überwiegend nicht festzustellen. Größere Volumenströme (und damit verbunden geringere Verweilzeiten) zeigen eine Tendenz zu niedrigeren Stickoxid-Umwandlungsraten.

Für Amino- und Nitrobenzol sind in **Tabelle A7.20** weitere Daten zu Umwandlungsgraden von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N sowie UG_{Ges} in Abhängigkeit von der Beladung und verschiedener Brennkammertemperaturen aufgelistet.

Tabelle 3.7: Umwandlungsgrade in Abhängigkeit von Lösemittel und Betriebsparametern.

850°C		$UG_{NO_{x(2)}}$ [%]		UG_{N_2O} [%]		UG_{Ges} [%]	
		Brenner	Flameless	Brenner	Flameless	Brenner	Flameless
1800 m ³ /h	NB	90/83/77 ¹⁾	94/81/79	2 / 3 / 4	2 / 3 / 3	92/87/81	96/84/82
	AB	24/19/17	43/31/21	31/33/31	24/27/29	55/52/47	67/58/50
	DMF	19/10/ 5	29/14/ 5	32/35/38	35/39/39	50/45/44	63/53/45
	DBA	35/24/20	41/28/18	26/30/33	24/29/34	61/54/52	65/58/52
	2-NT	46/27/21	54/41/35	30/26/30	19/20/30	76/53/51	73/61/66
2400 m ³ /h	DMF	14/13/ 6	32/17/ 7	25/32/36	28/35/35	38/45/42	60/52/42
	DBA	22/17/17	40/30/19	27/31/32	25/30/34	49/48/49	66/59/52
	2-NT	38/28/25	58/43/32	23/26/26	21/25/28	61/54/51	79/67/60

1) 90 / 83 / 77 zeigt den Bereich des Umwandlungsgrades für die dosierten Eintrittskonzentrationen 0,5 g/m³ / 1,0 g/m³ / 2,0 g/m³.

Für die untersuchten Lösemittel Dimethylformamid, Dibutylamin, 2-Nitrotoluol und Aminobenzol wird bis zu einer Eingangskonzentration des jeweiligen Lösemittels von 2,0g/m³ der Grenzwert für NO_{x(2)} (0,35g/m³) nicht überschritten. Für Nitrobenzol liegt die Grenzkonzentration bei ca. 1,0 bis 1,2g/m³. Der Vollständigkeit halber wird ein Berechnungsbeispiel (Nitrobenzol, Konzentration 1,0 g/m³) zur Umrechnung der Lösemittelkonzentration auf die Stickoxidkonzentration (NO_{x(2)}) im Reingas angeführt:

Brennstoff-N:

$$1,0\text{g/m}^3 \times 0,114 \text{ N-Gehalt im Lösemittel (Anhang A1.35)} = \mathbf{114 \text{ mgN/m}^3}$$

NO_{x(2)}-Konzentration (Gl. 4 in Kap. 3.2.1.3.1):

$$0,83 \text{ (Tab. 3.6)} \times 114 \text{ mgN/m}^3 \times 46/14 = \mathbf{311 \text{ mgNO}_{x(2)}/\text{m}^3}$$

Bild 3.14 zeigt in einer zusammenfassenden Übersicht den Verlauf der Umwandlungsgrade bzw. Gesamtumwandlungsgrade für die fünf näher untersuchten Lösemittel im Fall der Parameter 850°C, 1800 m³/h (Leerrohrgeschwindigkeit im Normzustand 0,62m/s) und Brennerbetrieb. Das unterschiedliche Oxidationsverhalten der Lösemittel und die damit verbundenen Unterschiede bei der Stickoxidbildung sind – wie schon vermutet – stark vom Charakter der Stickstoffbindung abhängig. Die geringsten Umwandlungsgrade sind bei DMF erkennbar. Hier ist der Stickstoff fest an drei Kohlenstoff-Atome gebunden, so dass die zur Spaltung benötigte Energie relativ hoch ist und der Umwandlungsgrad daher relativ gering. Für AB verhält es sich ähnlich, da die N-C- und N-H-Bindungen ungefähr doppelt so hohe Bindungsenergien besitzen wie die N-O-Bindung. Es wird mehr Energie benötigt, um Brennstoff-Stickstoff in Stickoxide umzuwandeln, als bei der Abspaltung einer vorhandenen NO-Gruppe.

Die deutlich höchsten Umwandlungsgrade von Brennstoff-Stickstoff in NO_{x(2)}- N sind für Nitrobenzol feststellbar. Eine Begründung für diesen Fall könnte einerseits die sich abspaltende Nitrogruppe (-NO₂) darstellen [7], andererseits der die Bindungsstärke vermindern negative induktive Effekt (-I-Effekt). Der große Unterschied bei den Umwandlungsgraden für ähnliche Verbindungen wie z.B. NB und 2-NT lässt sich durch den positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) der Methylgruppe bei 2-NT erklären. Der induktive Effekt kann sich über mehrere Bindungen hinweg auf andere Atome bzw. Atomgruppen auswirken. In diesem Fall ist zu vermuten, dass innerhalb der 2-NT-Moleküle der +I-Effekt der Methylgruppe die C-N-Bindung der Nitrogruppe verstärkt.

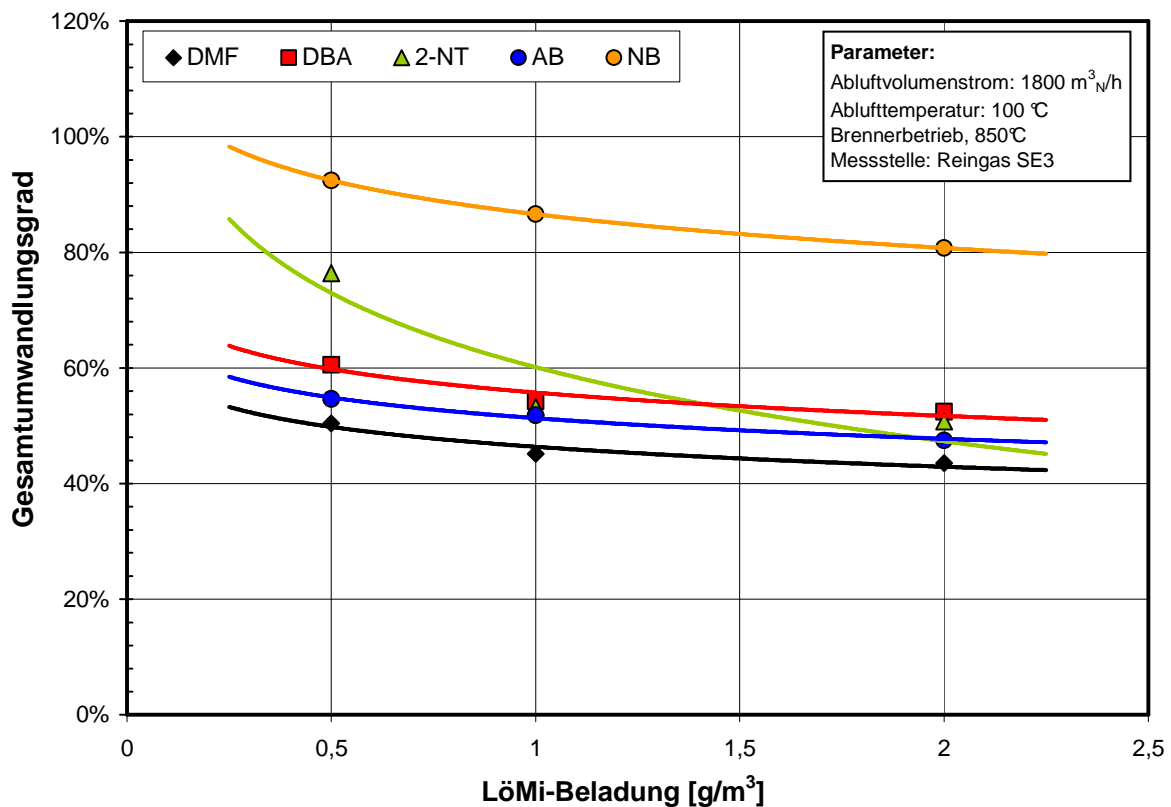
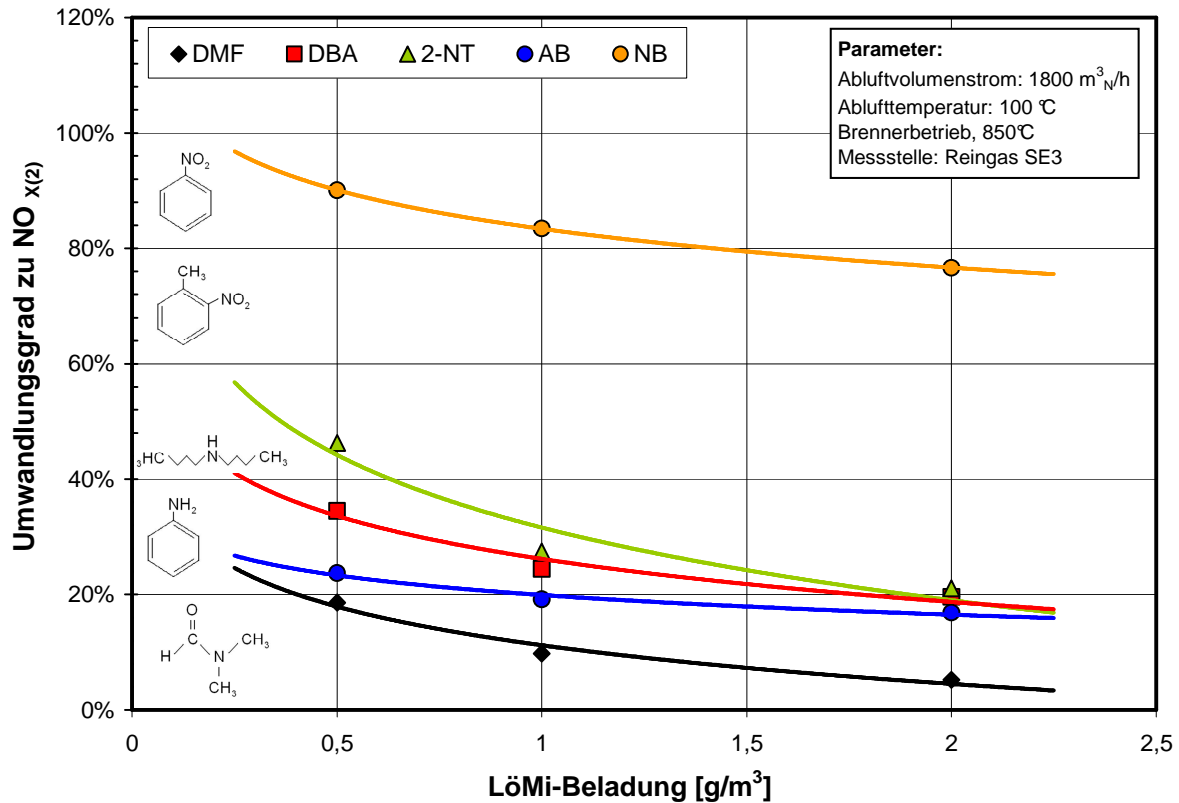


Bild 3.14: Vergleichende Übersicht der Umwandlungsgrade zu NO_{x(2)} (oben) und Gesamtumwandlungsgrade (unten) von Brennstoff-Stickstoff in Abhängigkeit vom Lösemittel und dessen Beladung im Abgas (Brennerbetrieb, 850°C, 1800 m³_N/h).

Weitere vergleichende Übersichten für den Umwandlungsgrad zu N_2O im Brennerbetrieb bzw. allen drei Umwandlungsgraden im Flamelessbetrieb sind den Anhängen **A5.24** bis **A5.27** zu entnehmen.

Mischungsversuche mit Dimethylformamid und Erdgas (DMF/ CH_4)

Aufgrund der vergleichsweise höheren Stickoxidkonzentrationen im Flameless-Betrieb wurden zusätzlich mit Hilfe von Erdgas (CH_4 als Vertreter für die Anwesenheit weiterer Kohlenwasserstoffe) und DMF verschiedene Schadstoffmischungen im Rohgas erzeugt (850°C , $1800 \text{ m}^3 \text{ n/h}$, Brenner), da Mischungen in der Praxis häufig auftreten. Bei einer reinen Erdgasverbrennung waren weder NO_x noch N_2O im Reingas in relevanten Konzentrationen nachweisbar, während bei den Mischungsversuchen N_2O -Konzentrationen in Höhe einer reinen DMF-Dosierung vorlagen, die NO_x -Werte jedoch deutlich (bis um den Faktor 2) höher ausfielen. Dieser Effekt ist für die Anlagenauslegung bedeutsam; er kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Anwesenheit zusätzlicher Kohlenwasserstoffe die Temperatur bei der Oxidation im Regeneratorbett ansteigt und dies der Auslöser erhöhter NO_x -Konzentrationen ist. In diesem Zusammenhang wird auf die steigenden Umwandlungsgrade zu NO_x mit höheren Temperaturen z.B. im Fall von DMF (Bild 3.10) verwiesen.

3.2.2 Zusammenfassung zur Stickoxidbildung

Die Untersuchungen im Bereich „Versuche mit Brennstoff-Stickstoff“ sowie die Auswertungen der FTIR-Ergebnisse haben sich als sehr komplex erwiesen. Im Zuge der Bearbeitung konnten zahlreiche Erkenntnisse gewonnen werden, die sich wie folgt zusammenfassen lassen.

- Höhere Konzentrationen an N-Verbindungen führen bei vergleichbaren Reaktionstemperaturen (Brennraumtemperaturen) i. d. R. zu kleineren Umwandlungsraten in die Stickoxide Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2); die Stickoxidkonzentration steigt jedoch mit zunehmender Konzentration der N-Verbindung (grundsätzliche Bestätigung von Erkenntnissen aus der Brennerforschung). Bei steigender Reaktionstemperatur (Brennraumtemperatur) erhöht sich die Umwandlungsrate zu den Stickoxiden NO und NO_2 .
- Die Umwandlungsrate zu den Stickoxiden NO und NO_2 ist von der Art der chemischen Bindung des Stickstoffs abhängig. Dies ist schon von klassischen thermischen Abgasreinigungsanlagen mit rekuperativer Abgasvorwärmung bekannt und bestätigt sich grundsätzlich auch bei thermischen Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abgasvorwärmung.
- Die Umwandlungsrate zu den Stickoxiden NO und NO_2 ist auch davon abhängig, ob im unterautothermen Betrieb einer thermischen Abgasreinigungsanlage mit regenerativer Abgasvorwärmung der notwendige Zusatzbrennstoff dem Rohgas vor Eintritt in die Anlage beigemischt (Flamelessbetrieb) oder in den Brennraum eingeleitet wird (Brennerbetrieb). Im Flamelessbetrieb ergeben sich höhere Konzentrationen an NO und NO_2 .
- Wenn neben Brennstoff-N gleichzeitig noch weitere Kohlenwasserstoffe im Abgas vorhanden sind, kann das zu einem Anstieg der NO_x -Konzentration im Reingas führen.
- Höhere Abgasdurchsätze können die Bildung von Stickoxiden (NO_x) verringern.
- Bei einigen N-Verbindungen (z. B. Dimethylformamid, Dibutylamin) entstehen noch bis zu beträchtlichen Konzentrationen im Rohgas (z. B. $2,0 \text{ g/m}^3 \text{ n}$ für DMF) relativ niedrige Konzentrationen an NO und NO_2 im Reingas, die deutlich unter den geforderten Emissionswerten für Stickoxide der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (Fassung 2002) liegen können. Daneben können sich jedoch erhebliche Konzentrationen an

Distickstoffmonoxid (N_2O) bilden. Zwar ist N_2O weniger toxisch als NO_2 , jedoch wegen seines klimawirksamen Potenzials bedeutsam. Während die N_2O -Konzentration – tendenziell ähnlich wie bei NO und NO_2 – mit steigender Konzentration der N-Verbindung ansteigt, fällt die N_2O -Konzentration bei sonst gleich bleibenden Parametern mit steigender Reaktions- bzw. Brennraumtemperatur. Dies ist auf einen thermisch bedingten Zerfall zurückzuführen.

- Die Anwesenheit des Zwischenproduktes Cyanwasserstoff HCN in relativ hohen Konzentrationen scheint die Bildung von N_2O zu begünstigen. Dies wird durch Versuche, in denen hohe HCN-Konzentrationen (DMF) bzw. geringe (DBA oder NB) auftraten, bestätigt.

3.2.3 Phase 2: Stickoxidminderung bei RNV-Anlagen

Bei der Realisierung des SNCR-Systems bestand die besondere Herausforderung in der zyklischen Betriebsweise der RNV-Anlage. Wie in **Bild 3.15** dargestellt, muss die Zufuhr des Entstickungshilfsmittels (Harnstoff) entsprechend dem Umschaltzyklus der Anlage an jedem der drei Regeneratoren erfolgen. Im Fall einer notwendigen Entstickung (Hinweis: Insbesondere in der mittelständischen Industrie werden vielfach nur zeitweise Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen freigesetzt) wird das Reaktorkopftemperaturniveau T_{RK} von z. B. 850 °C (typisches Temperaturniveau für reine Kohlenwasserstoffe in RNV-Anlagen) auf z. B. 950 °C angehoben. Wie anhand der vorstehenden Untersuchungen deutlich geworden ist, reagieren bereits bei niedrigeren Temperaturen (örtlich weit unterhalb der Harnstoffeindüsung in den Regeneratoren) die Abluftschadstoffe unter Bildung von Stickoxiden (zum Temperaturverlauf bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Regeneratoren siehe auch [4,5]). Zur anschließenden Denoxierung wird eine wässrige Harnstofflösung oberhalb der monolithischen Wabenkörper über ein luftgekühltes Verteilsystem eingespeist. Der Harnstoffmassenstrom soll in Abhängigkeit von der Stickoxidkonzentration im Reingas oberhalb des jeweils Abluft führenden Regeneratorbettes zudosiert werden.

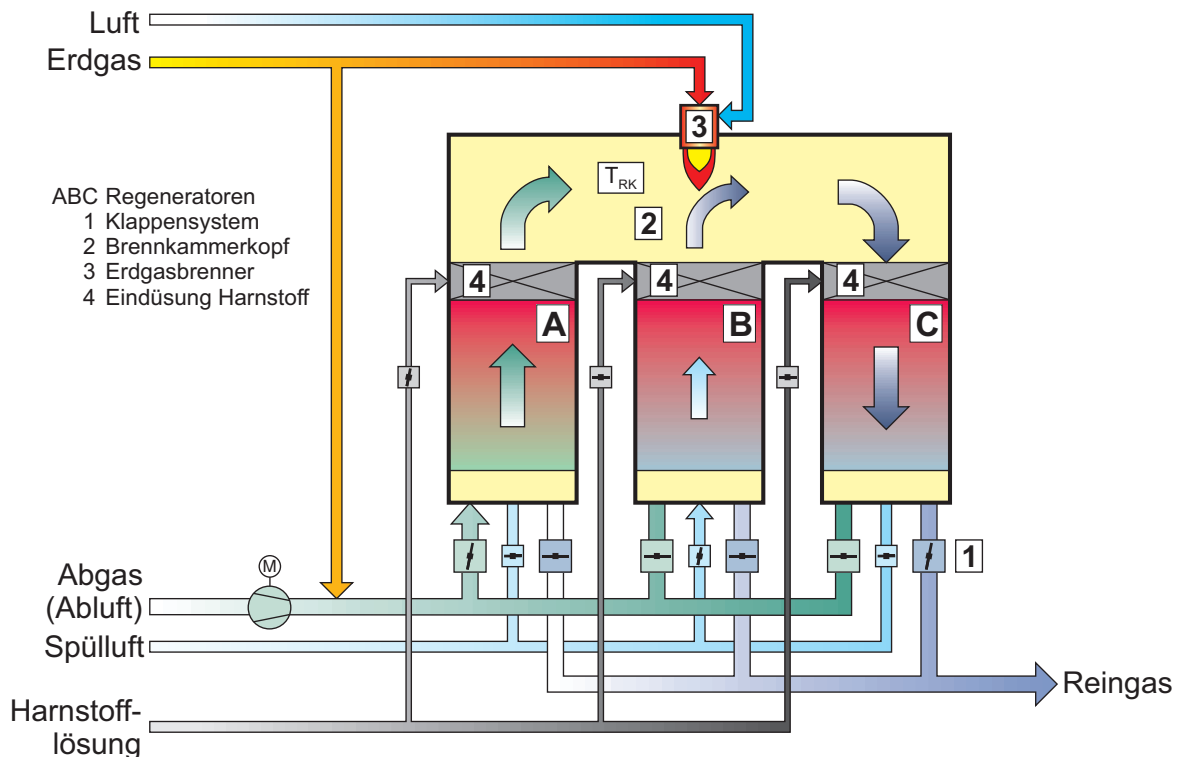


Bild 3.15: Schematische Darstellung der periodischen Entstickung in den Regeneratorbetten einer RNV-Anlage mit selektiver nicht katalytischer Reduktion (SNCR).

Zunächst sind die Basisdaten des SNCR-Systems mit dem Abluftschadstoff DMF experimentell ermittelt worden. Dabei wurden Regeltemperatur und Schadstoffbelastung variiert, um einerseits festzustellen, inwieweit die für die SNCR benötigte höhere Temperatur sich auf die NO_x -Konzentration auswirkt und andererseits einen optimalen Temperaturbereich (T_{SNCR}) für die Entstickung zu finden.

Wie schon in Phase 1 des Vorhabens sollte bei den folgenden Untersuchungen von unterschiedlichen Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen mit ausgewählten Betriebsparametern ausgegangen werden. Zielstellung war es, optimierte SNCR-Parameter (Regeltemperatur, DENOX-Faktor) für die in Phase 1 untersuchten Einzelverbindungen zu finden. Hierzu wurden die Reaktionstemperatur und die Beladung variiert.

3.2.3.1 Realisierung des SNCR-Systems für die RNV-Anlage

Beim SNCR-System wurde auf eine handelsübliche Ausführung zurückgegriffen und diese angepasst. Die Programmierung der SPS erfolgte durch CUTEK. Anhang **A6.1** zeigt einen Screenshot der Prozessvisualisierung.

Die DeNO_x-Anlage besteht im Wesentlichen aus folgenden Baugruppen:

- **Vorratscontainer für Entstickungshilfsmittel mit Füllstandsmessung**

Der Behälter, in dem das Reduktionsmittel (Carbamin 5722, 40%ige Harnstofflösung) bevorratet wird, stellt einen Lagercontainer dar, der auf einer Auffangwanne steht. Dieser Lagerbehälter wird mit dem Entstickungshilfsmittel aus Wechselcontainern befüllt. Das Befüllen erfolgt mit einer Faßpumpe, die an eine geschaltete Steckdose am Lagertank angeschlossen wird. Bei Erreichen eines bestimmten Füllstands wird die Steckdose stromlos geschaltet und die Befüllung unterbrochen.

- **Misch- und Messmodul**

Im Misch- und Messmodul (Dosierschrank) wird das für die Entstickung notwendige Gemisch aus Harnstofflösung und Wasser hergestellt und zu den Lanzen geführt. Im Schrank befinden sich die frequenzgeregelten Pumpen und die pneumatischen Absperrventile sowie die Messgeräte, die zur Gemischbildung bzw. Bilanzierung/Überwachung erforderlich sind. Der komplette Dosierschrank ist so ausgeführt, dass durch eventuelle Leckagen auslaufende Flüssigkeit in der integrierten Tropfwanne aufgefangen wird. In Anhang **A6.2** sind eine Gesamt- und eine Detailansicht des Misch- und Messmoduls der SNCR dargestellt.

- **Eindüssystem**

Über das Eindüssystem gelangt das mit Wasser vermischte Entstickungshilfsmittel in das Abgas des Rohgas führenden Regenerators der RNV-Anlage. Das Gemisch und die Druckluft zur Zerstäubung der Flüssigkeit bzw. Lanzenkühlung werden vom Misch- und Messmodul über möglichst kurze Leitungen zu den Lanzen geführt, die mit einem Kugelhahn abschließen. Kugelhähne und Lanzen sind durch flexible, armierte Schläuche derart miteinander verbunden, so dass für den Ausbau, z. B. zur Wartung, keine Rohrleitungsverbindungen gelöst werden müssen. Die Lanzen des Eindüsystems wurden apparativ am Brennkammerkopf angeordnet und düsen im Gegenstrom in das Rohgas ein. Anhang **A6.3** zeigt die installierten Denoxlanzen im Betrieb aus verschiedenen Blickwinkeln.

Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahme erfolgte zunächst mit einer reinen Wassereindüsung, um verschiedene Basisereinstellungen für z.B. Grenzwerte und Durchflussmengen zu ermöglichen bzw. Kalibrierungen zur Füllstandsmessung im Vorlagebehälter durchzuführen. Eine geeignete Strategie für das Handling der Denoxlanzen im laufenden RNV-Betrieb wurde entwickelt. Die Inbetriebnahme war nach wenigen Versuchstagen abgeschlossen, die ausgewählte SNCR-Anlage zeichnet sich

durch eine sehr gute Handhabbarkeit aus. Die positiven Betriebserfahrungen liegen auch in der präzisen Umsetzung der MSR-Vorgaben in die SPS begründet.

3.2.3.2 Versuche zur Ermittlung von Basisdaten der Anlage einschließlich des SNCR-Systems mit Brennstoff-Stickstoff

Für die Versuche zur Ermittlung der Basisdaten wurden die in **Tabelle 3.8** enthaltenen Parameter eingestellt:

Tabelle 3.8: Parametervariationen

Parameter	Einstellung
RNV	
Volumenstrom [m ³ _n /h]	1800
Betriebsweise	Brenner
Brennkammertemperaturen [°C]	850 / 900 / 950 / 980
Abgaseintrittstemperatur [°C]	100
Lösemittel	
Nitrobenzol, Konzentration [g/m ³]	2,0 / 4,0
Aminobenzol, Konzentration [g/m ³]	2,0 / 6,0
SNCR	
Gemischmenge [kg/h]	25 ¹⁾ / 40
Anteil Harnstofflösung (DENOX-Faktor)	variabel
Massenstrom Druckluft [kg/h]	DL1: 13-15 / DL2: 18-19 ¹⁾
1) Diese Parametereinstellungen wurden nach ersten Untersuchungen konstant gehalten.	

Die RNV wurde während sämtlicher SNCR-Versuche mit einem konstanten Volumenstrom von 1800 m³_n/h im Brennerbetrieb und einer Abgaseintrittstemperatur von 100°C gefahren. Die Brennkammertemperaturen lagen in einem Bereich von 850 – 980°C. Als Lösemittel kamen Nitro- und Aminobenzol mit jeweils einer mittleren bzw. erhöhten Konzentrationen zum Einsatz, weil diese Verbindungen signifikant unterschiedliche NO_x-Konzentrationen im Reingas verursachen. Am SNCR-System wurden zunächst zwei unterschiedliche Gemischmengen mit variablen Anteilen an Harnstofflösung untersucht. Hinsichtlich der Entstickungsleistung waren keine wesentlichen Unterschiede zu verzeichnen, jedoch ergaben sich im Fall der größeren Menge von 40 kg/h erhöhte Verbräuche an Erdgas für den RNV-Brenner (Aufbringung insbesondere der Verdampfungsenthalpie des Wassers), so dass im Folgenden nur die Ergebnisse mit einer Gemischmenge von 25 kg/h berücksichtigt werden. Durch die Variation des Druckluftmassenstroms zur Zerstäuberdüse wurden verschiedene Tropfenspektren erzeugt. Bessere Ergebnisse erbrachte der erhöhte Massenstrom DL2 mit 18-19 kg/h, so dass diese Einstellung für die folgenden Versuche beibehalten wurde.

In den **Bildern 3.16 bis 3.20** sind Reingaskonzentrationen in Abhängigkeit von Brennkammertemperatur und Harnstoffmengen dargestellt, wobei die Ergebnisausgabe des FTIR in [ppm] beibehalten wurde. Jeder Datensatz besteht aus fünf Säulen. Die Angabe z.B. 25/5 bedeutet, dass der Massenstrom des SNCR-Gemisches konstant 25kg/h beträgt und der darin enthaltene Massenteilstrom an 40%-iger Harnstofflösung 5kg/h. Die SNCR ist außer Betrieb beim Wertepaar 0/0 (Referenzbedingungen). Das Wertepaar 25/0 stellt einen Sonderfall dar, weil nur Wasser verdunstet wird. Mögliche Konzentrationsänderungen an insbesondere Stickstoffmonoxid für

dieses Wertepaar und die Kombination 0/0 sind auf eine angepasste Brennerleistung zurückzuführen (zusätzliche Energiezufuhr zur Wasserverdampfung / Temperaturerhöhung).

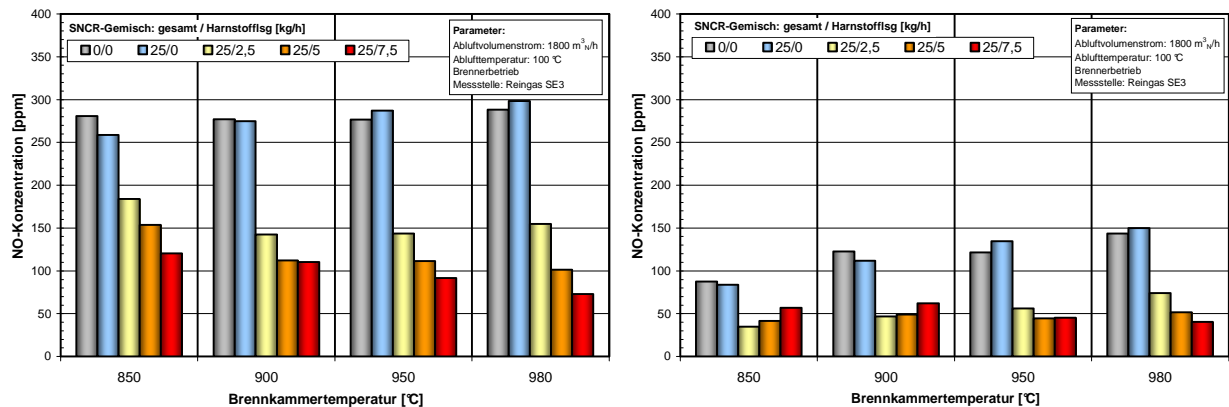


Bild 3.16: NO-Konzentration bei der Dosierung von 2,0 g/m³ Nitrobenzol (links) bzw. Aminobenzol (rechts) in Abhängigkeit von verschiedenen Mengen an Harnstofflösung und Brennkammertemperaturen.

Anhand der Ergebnisse in Bild 3.16 wird deutlich, dass erwartungsgemäß der zudosierte Harnstoff zu einer Minderung der Konzentration an NO_{x(2)} führt. Bei NB wird der zunächst fast um den Faktor 2 überschrittene Grenzwert (0,35g/m³ entsprechend rückgerechnet 170ppm) nach Zugabe des Gemisches 25/5 eingehalten. Ab einer Brennkammertemperatur von 900°C ist dafür bereits ein Mischungsverhältnis von 25/2,5 ausreichend. NO-Konzentrationen bei der AB-Nachverbrennung (Bild 3.16, rechts) zeigen, dass im SNCR-Betrieb und im Temperaturbereich von 850°C bis 950°C ein Harnstoffoptimum existiert, bei dessen Überschreitung wieder mehr NO entsteht.

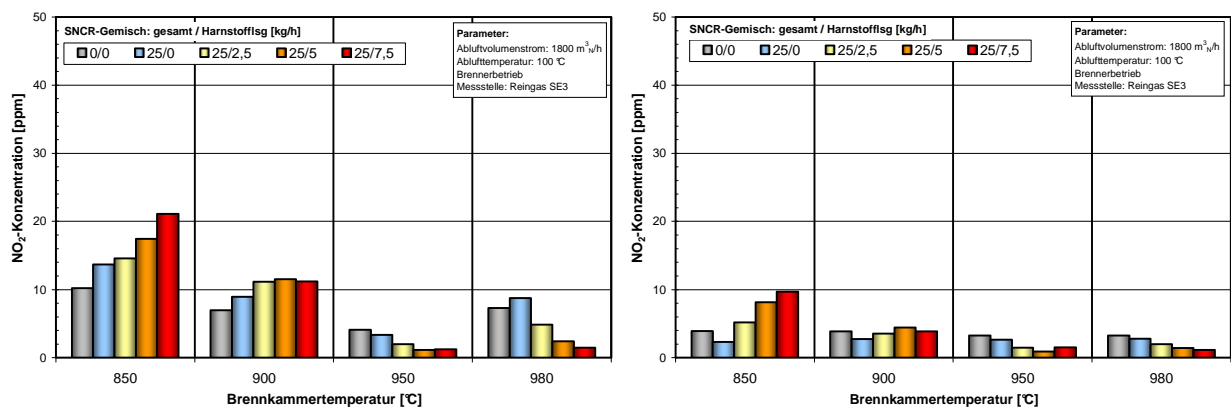


Bild 3.17: NO₂-Konzentration bei der Dosierung von 2,0 g/m³ Nitrobenzol (links) bzw. Aminobenzol (rechts) in Abhängigkeit von verschiedenen Mengen an Harnstofflösung und Brennkammertemperaturen.

Die Konzentrationen für NO₂ sind im Bild 3.17 dargestellt. Für Nitrobenzol ergeben sich bei einer Brennkammertemperatur von 850°C durch die Zugabe von steigenden Anteilen der Harnstofflösung zunehmende Konzentrationen an NO₂ von 14 bis ca. 21 ppm. Bei höheren Verbrennungstemperaturen fallen die NO₂-Konzentrationen geringer aus und liegen überwiegend unterhalb von 10 ppm (thermischer Zerfall des NO₂ zu NO). Im Fall von AB fallen sämtliche Konzentrationen an NO₂ < 10 ppm aus.

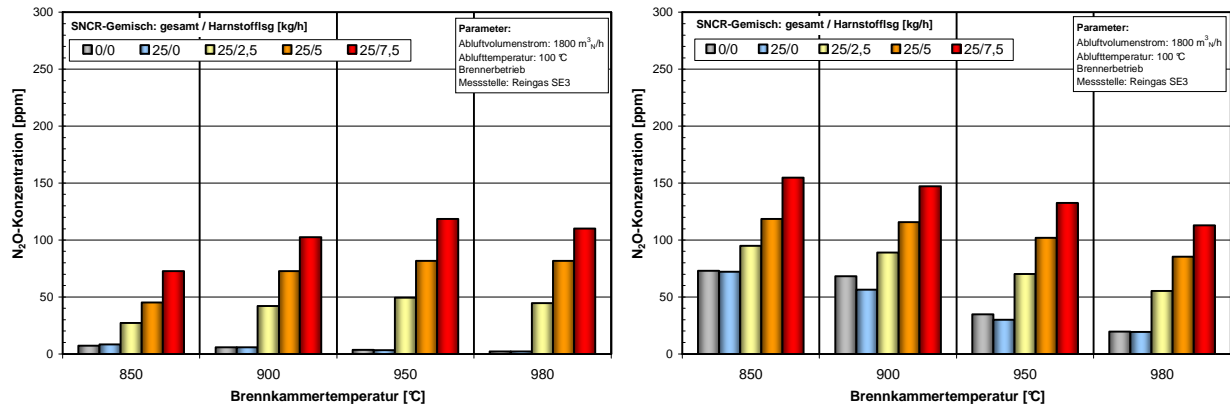


Bild 3.18: N₂O-Konzentration bei der Dosierung von 2,0 g/m³ Nitrobenzol (links) bzw. Aminobenzol (rechts) in Abhängigkeit von verschiedenen Mengen an Harnstofflösung und Brennkammertemperaturen.

Bild 3.18 zeigt die Ergebnisse der N₂O-Konzentrationen im Reingas. Im Fall von NB wird das N₂O praktisch nur während des SNCR-Prozesses erzeugt. Für AB steigt die N₂O-Konzentration ausgehend von einem Basiswert durch die Harnstoffzugabe deutlich an. Wenn man diesen Basiswert (0/0 oder 25/0) von den N₂O-Konzentrationen im SNCR-Betrieb (25/2,5; 25/5 und 25/7,5) subtrahiert, so ergeben sich N₂O-Konzentrationen, die von der Größenordnung her mit denen einer NB-Nachverbrennung vergleichbar sind.

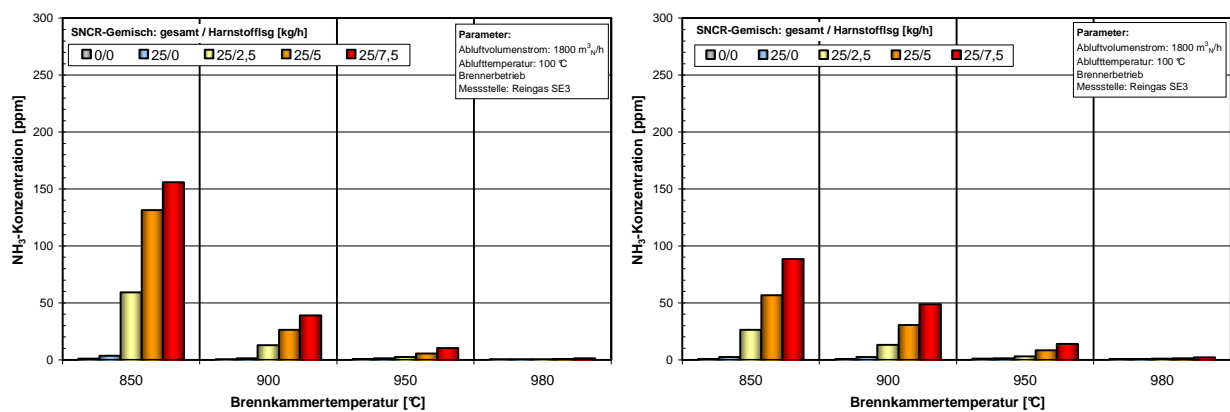


Bild 3.19: NH₃-Konzentration bei der Dosierung von 2,0 g/m³ Nitrobenzol (links) bzw. Aminobenzol (rechts) in Abhängigkeit von verschiedenen Mengen an Harnstofflösung und Brennkammertemperaturen.

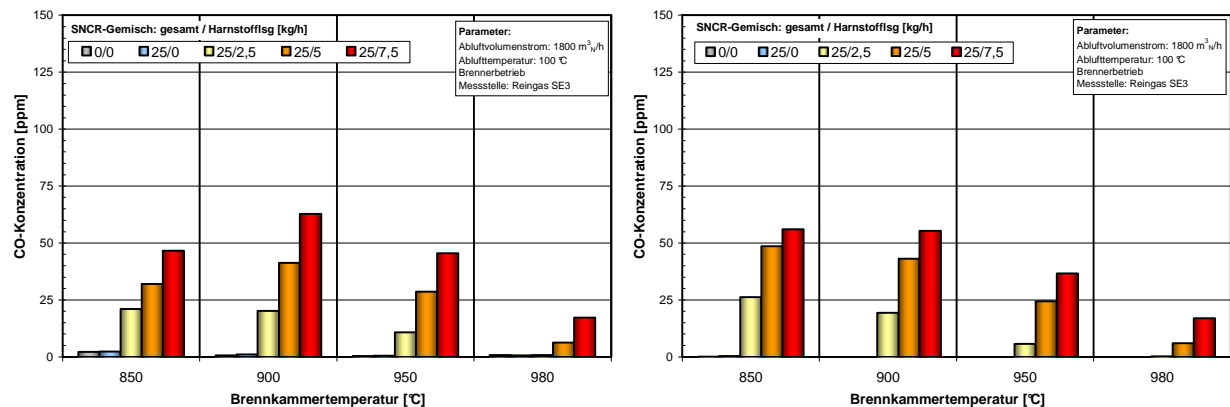


Bild 3.20: CO-Konzentration bei der Dosierung von 2,0 g/m³ Nitrobenzol (links) bzw. Aminobenzol (rechts) in Abhängigkeit von verschiedenen Mengen an Harnstofflösung und Brennkammertemperaturen.

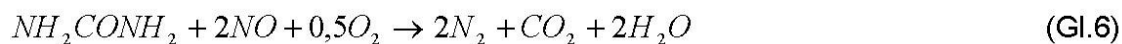
Der NH_3 -Schlupf liegt im Fall von Temperaturen $<950^\circ\text{C}$ oberhalb des zulässigen Grenzwertes von $30\text{mg}/\text{m}^3$ bzw. 42ppm , so dass der Entstickungsprozess bei höheren Temperaturen erfolgen sollte (Bild 3.19). Die Konzentrationen an Kohlenmonoxid CO (Bild 3.20) liegen bei allen untersuchten Temperaturen sicher unterhalb des Grenzwertes ($0,10\text{ g}/\text{m}^3$ für CO). Dies gilt auch für die – nicht dargestellten – Konzentrationen an $\Sigma\text{ org. C}$ (Grenzwert $20\text{ mg}/\text{m}^3$).

3.2.3.3 Versuche mit verschiedenen Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen und ausgewählten Betriebsparametern

Stöchiometrie

Der Harnstoffbedarf ist von der NO_x -Eingangskonzentration abhängig. Um verschiedene Fälle miteinander vergleichen zu können und gleichzeitig eine zweckmäßige Größe zu erhalten, die einen SNCR-Prozess charakterisiert, wird ein DENOX-Faktor eingeführt. Ein DENOX-Faktor von 1 bedeutet eine stöchiometrische Harnstoffzudosierung, um eine vorhandene NO_x -Konzentration theoretisch vollständig abzubauen.

Nach der chemischen Reaktionsgleichung (Gl.6) wird 1 mol an Harnstoff benötigt, um 2 mol Stickstoffmonoxid abzubauen:



Die molaren Massen für Harnstoff und Stickstoffmonoxid betragen:

$$M_{\text{NH}_2\text{CONH}_2} = 60,06\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Gl.7})$$

$$M_{\text{NO}} = 30,01\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Gl.8})$$

Um ein Kilogramm Stickstoffmonoxid zu reduzieren, wird theoretisch etwa 1kg an Harnstoff benötigt. Reiner Harnstoff ist ein weißer, kristalliner Feststoff und wird in der SNCR-Technik in Wasser gelöst und somit als wässrige Lösung eingesetzt. Das Reduktionsmittel Carbamin 5722 besteht – wie bereits vermerkt – zu 40% aus Harnstoff ($\xi_{\text{HS}} = 0,4$), so dass (theoretisch) ca. 2,5kg Carbamin benötigt werden, um ein Kilogramm Stickstoffmonoxid umzusetzen.

DENOX-Faktor

Zur Berechnung des DENOX-Faktors wird zunächst der Massenstrom an NO im Reingas nach (Gl.9) errechnet:

$$\dot{m}_{\text{NO}} [\text{kg}/\text{h}] = \dot{V}_{\text{Reingas}} [\text{m}^3/\text{h}] \times \beta_{\text{NO}} [\text{mg}/\text{m}^3] \times 10^{-6} [\text{kg}/\text{mg}] \quad (\text{Gl.9})$$

Der DENOX-Faktor (Gl.10) ist das Verhältnis von tatsächlich zugeführtem zu theoretisch benötigtem Massenstrom an Harnstofflösung:

$$\text{DENOX - Faktor} = \frac{\dot{m}_{\text{HSLsg}} \times \xi_{\text{HS}}}{\dot{m}_{\text{NO}}} \quad (\text{Gl.10})$$

mit:

\dot{m}_{NO} NO-Massenstrom im Reingas [kg/h], SNCR außer Betrieb

β_{NO} NO-Massenkonzentration im Reingas [mg/m³], SNCR außer Betrieb

\dot{V}_{Reingas} Reingasvolumenstrom [m^3/h]
 \dot{m}_{HSLsg} Massenstrom an Harnstofflösung [kg/h]

Bild 3.21 zeigt die Konzentrationen der Stickoxidverbindungen NO_x und N_2O für eine höhere Lösemittelkonzentration von $4,0 \text{ g}/\text{m}^3$ an Nitrobenzol (Brennkammertemperatur 950°C) in Abhängigkeit des Massenstroms an Harnstofflösung. Zusätzlich ist auf der sekundären Ordinate (rechts) der DENOX-Faktor aufgetragen. Die Ausgangskonzentration an NO_x beträgt ca. 560 ppm (Referenzkonzentration ohne SNCR). Ab einer Gemischeinstellung von ca. 25/08 (DENOX-Faktor von ca. 2,6) ist eine Grenzwertunterschreitung (170 ppm) zu verzeichnen. Die NO_x -Konzentration nimmt mit zunehmender Harnstoffmenge weiter ab. Zeitgleich ist ein Anstieg der N_2O -Konzentration festzustellen. Die Summe aus NO_x und N_2O (schwarze Kurve) nimmt zunächst für kleinere DENOX-Faktoren steil ab, wobei ab einer etwa 2,5-fachen Harnstoffüberdosierung die Steigung wieder geringfügig zunimmt (erhöhte N_2O -Bildung).

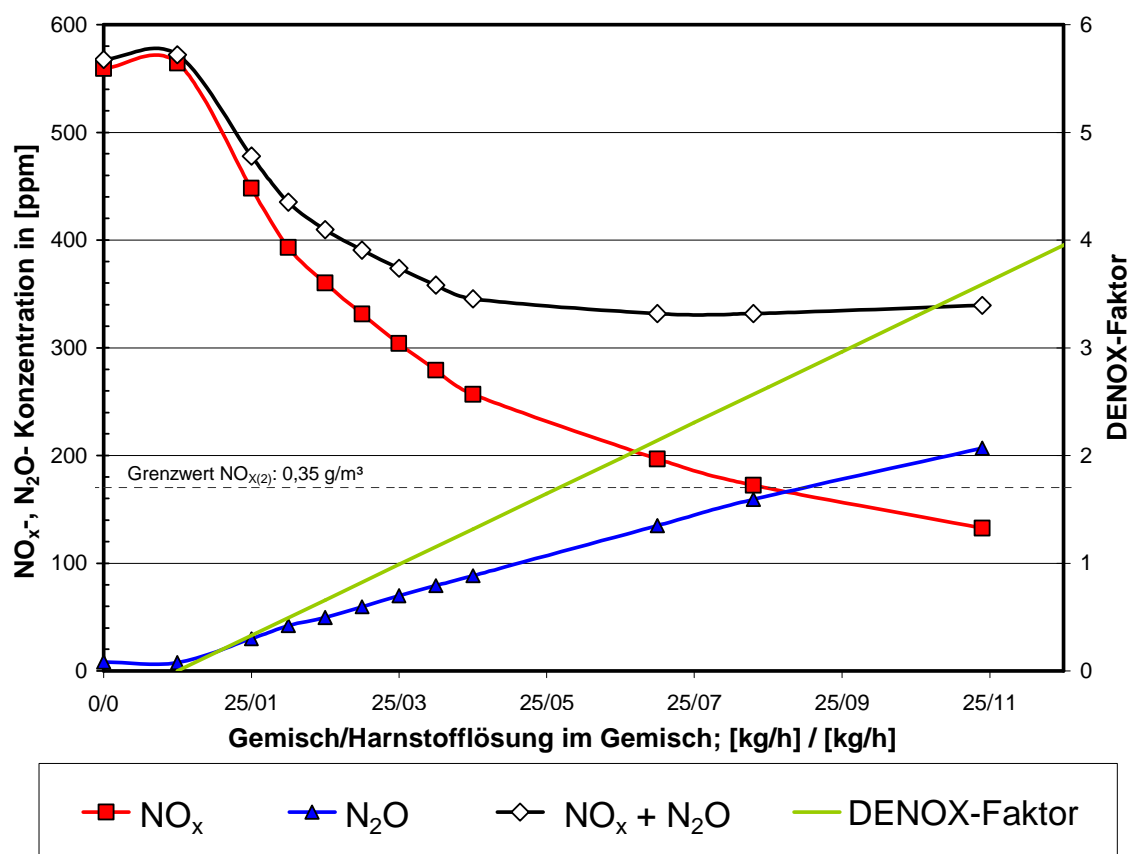


Bild 3.21: NO_x - und N_2O -Konzentrationen bei der Dosierung von $4,0 \text{ g}/\text{m}^3$ Nitrobenzol in Abhängigkeit von der Harnstoffmenge (RNV-Parameter: $1800 \text{ m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Brk}}=950^\circ\text{C}$, $T_{\text{Ein}}=100^\circ\text{C}$, Brennerbetrieb; Messstelle: jeweils Reingas führender Regenerator).

NO-Abbaugrad

Für den NO-Abbaugrad gilt die folgende Definition:

$$\text{NO-Abbaugrad [\%]} = \frac{\beta_{\text{NO}} - \beta_{\text{NO,SNCR}}}{\beta_{\text{NO}}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl.11})$$

mit:

β_{NO} NO-Massenkonzentration im Reingas [mg/m^3], SNCR außer Betrieb

$\beta_{\text{NO,SNCR}}$ NO-Massenkonzentration im Reingas [mg/m^3], SNCR in Betrieb

Das SNCR-System ergibt für den in Bild 3.21 betrachteten Fall (ca. 560ppm NO_x -Konzentration ohne SNCR) einen Abbaugrad für NO_x von ca. 46% für eine stöchiometrische Harnstoffzugabe. Bei zweifacher Überdosierung beträgt der Abbaugrad 63%, bei einem DENOX-Faktor von 3 ca. 73%.

Tabelle 3.9 enthält für die Ermittlung der Abbaugrade benötigte Stickoxid-Konzentrationen im Reingas ohne SNCR-Betrieb für die Lösemittel Amino- und Nitrobenzol in den Konzentrationen 2,0 und 6,0 g/m^3 bzw. 2,0 und 4,0 g/m^3 . Die Lösemittelbeladungen 6,0 g/m^3 für AB bzw. 4,0 g/m^3 für NB liefern dabei etwa vergleichbare NO-Konzentrationen.

Tabelle 3.9: Stickoxid-Konzentrationen im Reingas ohne SNCR-Betrieb für verschiedene Lösemittel und Konzentrationen

	AB; 2,0 g/m^3	AB; 6,0 g/m^3	NB; 2,0 g/m^3	NB; 4,0 g/m^3
NO [ppm]	130	542	290	545
NO ₂ [ppm]	3	11	8	13
N ₂ O [ppm]	41	78	4	9

Bild 3.22 stellt die Abbaugrade für o.g. Lösemittel in Abhängigkeit des DENOX-Faktors bei einer Brennkammertemperatur von 950°C im Brennerbetrieb dar. Die schwarze Kurve (2,0 g/m^3 Aminobenzol) zeigt den Abbaugrad für eine relativ geringe NO-Ausgangskonzentration von 130 ppm. Der Abbaugrad fällt im Vergleich zu den anderen drei Kurven niedriger aus, was in der geringeren Konzentration der Reaktionspartner (NO bzw. Harnstoff, $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) begründet liegen könnte. In den übrigen drei Betrachtungsfällen ist der NO_x -Grenzwert von 170 ppm (ohne SNCR) überschritten. Bis zu einem DENOX-Faktor von ca. 1 zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf, für DENOX-Faktoren oberhalb von 2 fällt der Abbaugrad für 6,0 g/m^3 Aminobenzol höher aus. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die bereits im Referenzfall erhöhte N₂O-Konzentration sein.

Es wird deutlich, dass die in der Praxis häufig gefahrenen DENOX-Faktoren von ca. 2 einen Abbaugrad von ca. 70% bewirken. Somit sind die aus der SNCR-Technik bisher bekannten Abbaugrade ebenfalls in RNV-integrierten SNCR zu erreichen. Damit kann die grundsätzliche Eignung des SNCR-Verfahrens in RNV-Anlagen für den NO_x -Abbau als gegeben angenommen werden.

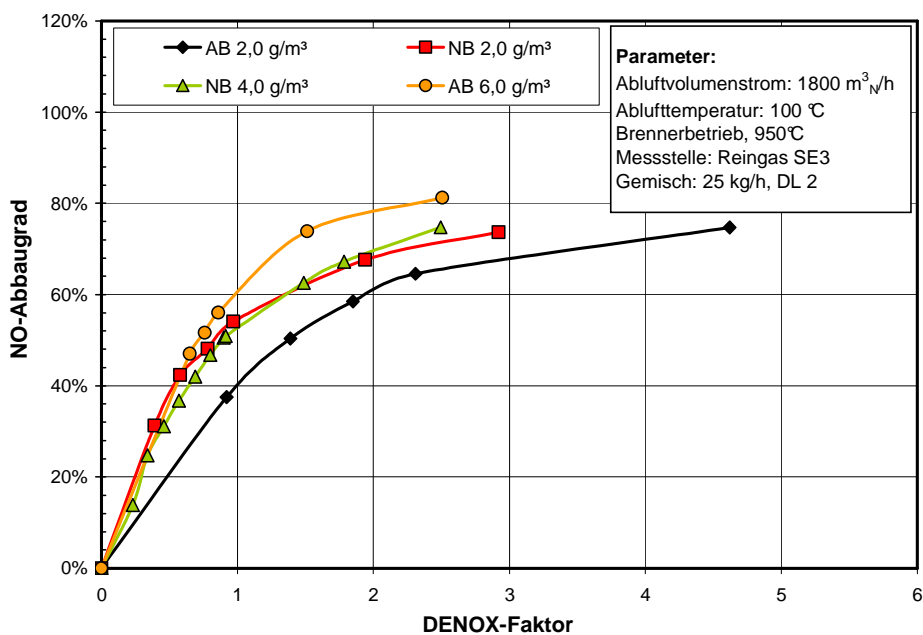


Bild 3.22: NO-Abbaugrad bei der Dosierung von Aminobenzol und Nitrobenzol in Abhängigkeit von der Lösemittel-Konzentration sowie vom DENOX-Faktor.

N₂O-Bildung

Die Säulendiagramme der Bilder 3.16 bis 3.20 haben verdeutlicht, dass offenbar zusätzlich N₂O im SNCR-Prozess gebildet wird. Diese Bildung erfolgt unabhängig sowohl von der Art des eingebrachten Lösemittels als auch vom N₂O-Anteil im Reingas im Referenzzustand (ohne SNCR-Betrieb).

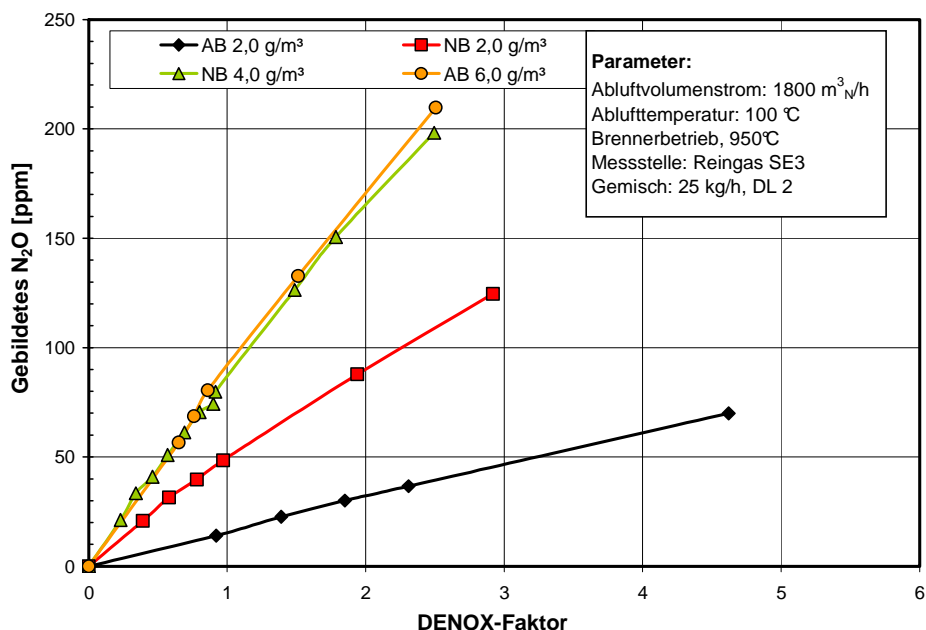


Bild 3.23: Gebildetes N₂O bei der Dosierung von Aminobenzol und Nitrobenzol in Abhängigkeit von der Art und Konzentration des Lösemittels sowie des DENOX-Faktors.

In **Bild 3.23** ist das gebildete N_2O während des SNCR-Betriebs in Abhängigkeit des DENOX-Faktors für die o.g. Versuche aus Bild 3.22 dargestellt. Die Konzentration des gebildeten N_2O lässt sich bestimmen, indem man von den N_2O -Konzentrationen im jeweiligen SNCR-Versuch die N_2O -Referenzkonzentration (ohne SNCR) subtrahiert. Die sich dann errechnenden N_2O -Konzentrationsverläufe ergeben sich als nahezu linear. Die Steigung der Geraden hängt nur von den NO-Eingangskonzentrationen also vom NO-Referenzwert ab. Je höher die NO-Konzentration ausfällt, desto mehr N_2O wird bei konstantem DENOX-Faktor gebildet.

3.2.4 Zusammenfassung zur Stickoxidminderung

Die Stickoxide NO und NO_2 lassen sich durch Eindüsung von Reduktionsmitteln wie Harnstofflösungen unmittelbar im Brennraum reduzieren (integriertes SNCR-Verfahren). Hierfür ist ein im Vergleich zum reinen Oxidationsbetrieb höheres Temperaturniveau notwendig. In durchgeführten Versuchen wurde das Temperaturniveau im Brennraum um 100 Kelvin angehoben, d. h. von 850°C auf 950°C . Die dabei erreichten Reduktionsgrade sind etwa mit denen aus der SNCR-Technik bekannten vergleichbar. Die CO-Konzentration nimmt mit steigender Denoxierung zu, liegt aber sicher unterhalb des Grenzwertes von $0,10 \text{ g/m}^3$. Bei Einspeisung einer Harnstofflösung auf Wasserbasis ist zu beachten, dass der Zusatzbrennstoffbedarf durch die aufzubringende Verdampfungswärme des Wassers erheblich steigen kann. Die Einspeisung einer Harnstofflösung zur Reduktion der Stickoxide NO und NO_2 kann zu einer deutlichen Erhöhung der Emissionen an N_2O führen. Die Höhe der N_2O -Konzentration ist dabei sowohl abhängig vom chemischen Charakter des Lösemittels als auch von der dosierten Harnstoffmenge der SNCR-Stufe.

3.3 Ausblick

Die TA Luft von 2002 enthält Emissionsbegrenzungen für thermische Nachverbrennungsanlagen für Stickoxide NO_x (bez. auf NO_2) von $0,10 \text{ g/m}^3$ bzw. $0,35 \text{ g/m}^3$ im Fall von Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen. Diese Werte sind ggf. durch Entstickungsmaßnahmen (z.B. SNCR) einzuhalten. Dabei entsteht nicht nur N_2 , sondern auch zusätzlich N_2O , wobei diese Verbindung in der TA Luft nicht limitiert ist.

NO_2 gilt als besonders toxisch, das durch Weiteroxidation des vorwiegend emittierten Stickstoffmonoxids in der Atmosphäre entsteht.

Bei der Behandlung eines Normkubikmeters Abgas in einer RNV ist im Mittel von einer erzeugten Menge an CO_2 von ca. 3,1 Gramm auszugehen, unabhängig davon ob vom Zusatzbrennstoff oder durch die Abgasbeladung hervorgerufen. Man nehme weiter an, es würden ca. 100 ppm (ca. 200 mg/m^3) an N_2O auf Grund von Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen und/oder dem Betrieb einer Entstickungseinrichtung freigesetzt. N_2O wird ein erhebliches Treibhauspotenzial bzw. CO_2 -Äquivalent von 298 bis 310 zugemessen [41; 42]. Ein Normkubikmeter Abgas enthält dann $0,200 \text{ g N}_2\text{O}$ bzw. 62 g CO_2 -Äquivalente. Damit kommt der N_2O -Fracht Bedeutung zu, immerhin das etwa 20-fache Potenzial im Vergleich zum Brennstoff.

Das Thema N_2O -Abbau wird in Fachkreisen diskutiert. Es ist bekannt, dass eine gewisser Zersetigungsgrad auf thermischem Wege erfolgen kann (Bild 3.18), verschiedene Untersuchungen wurden zu dieser Problematik durchgeführt [40]. Ein weiterer Abbau auf katalytischem Wege erscheint ebenfalls grundsätzlich möglich. Um hierzu jedoch genauere Aussagen erhalten zu können, sind noch nähere Untersuchungen erforderlich.

4 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

Die seinerzeit im Rahmen der Antragstellung getätigten Aussagen über die voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse bzw. möglichen Beiträge zur Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU haben ihre Gültigkeit behalten.

4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Die gewonnenen Forschungsergebnisse lassen sich hauptsächlich den Fachgebieten Chemie, Verfahrenstechnik und Umwelttechnik zuordnen. Grundsätzlich dienen die Forschungsergebnisse jedem Wirtschaftszweig, bei dem Unternehmen mit der thermischen Reinigung von Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen und Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen mittelbar oder unmittelbar befasst sind. In diese Kategorie fallen neben dem entsprechenden Anlagenbau hauptsächlich das Papier-, Verlags- und Druckgewerbe, die chemische Industrie und die Herstellung von Gummi- und Kunststoffwaren.

4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Die in Deutschland ansässigen Hersteller von thermischen Abgasreinigungsanlagen sind zu einem großen Teil mittelständische Unternehmen. Diese werden in besonderem Maße von den Forschungsergebnissen profitieren, da einerseits das Betriebsverhalten von RNV-Anlagen im Zusammenhang mit Brennstoff-Stickstoffverbindungen anhand der erzielten Versuchsergebnisse bekannt ist und zugehörige Gewährleistungswerte im Hinblick auf Stickoxidemissionen gesichert abgegeben werden können. Die integrierte SNCR-Technik bietet andererseits klare Wettbewerbsvorteile durch niedrigere Investitionskosten (mehr als 70% Einsparung gegenüber einem nachgeschalteten SCR-System) und ist an bestehenden Anlagen nachrüstbar, so dass von der novellierten TA Luft betroffene RNV-Anlagen die niedrigeren Emissionswerte für Stickoxide mit vertretbarem Nachrüstaufwand erfüllen können. Für Emissionen an N₂O existiert zurzeit noch keine Limitierung, gleichwohl ist die aus diesen Emissionen entstehende Problematik erkannt worden.

5 Beabsichtigte Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Der projektbegleitende Ausschuss setzte sich überwiegend aus Anlagenbauern für die thermische Abgasreinigung zusammen. Die Zwischenergebnisse wurden während der drei Treffen des projektbegleitenden Ausschusses dargestellt und diskutiert, um eine schnelle Umsetzung der Kenntnisse Zug um Zug in die Praxis zu gewährleisten. Wie bereits vermerkt, verfügt das CUTEC-Institut über eine RNV-Anlage (Abluftvolumenstrom max. 3.000 m³/h, Anhang A1.2.2), die von der Ausrüstung her dem fortgeschrittenen Industriestandard entspricht, so dass die Ausgangssituation für ein Scale-up bzw. eine Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse gegeben ist. Die entwickelte Technologie kann nach weiteren Entwicklungsschritten bei den Anlagenherstellern und entsprechender Applikation auf die jeweilige Apparateausführung in der Industrie eingesetzt werden.

5.1 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse

Zur Verbreitung der erzielten Forschungsergebnisse sind folgende Maßnahmen durchgeführt worden bzw. vorgesehen:

- Während des VDI Kolloquiums „Emissionsminderung 2008; Stand – Konzepte – Fortschritte“ am 09./10.04.2008 in Nürnberg wurde vorgetragen. Die zugehörige Veröffentlichung ist unter dem Titel „Bildung und Minderung von Stickoxiden aus Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen in thermischen Abgasreinigungsanlagen mit regenerativer Abluftvorwärmung“ im dazugehörigen Tagungsband „VDI-Berichte 2035“ (ISBN 978-3-18-092035-1) erschienen. Die Ergebnisse wurden während des Kolloquiums mit Anlagenbetreibern und Vertretern des Umweltbundesamtes sowie anderer Behörden diskutiert. Auf die Verfügbarkeit des Abschlussberichtes und die Förderung des Forschungsvorhabens wurde sowohl in der Veröffentlichung als auch während des Vortrages hingewiesen.
- Projektvorstellung auf der Webseite der CUTEC-Institut GmbH mit Download des Abschlussberichtes als PDF-Datei (http://www.cutec.de/aktuelle_studie.php).
- Übernahme in die Forschung und Lehre an der TU Clausthal innerhalb der von Professor Carlowitz gehaltenen Vorlesung „Reinigung von Brenn-, Industrie- und Rauchgasen“ am Institut für Umweltwissenschaften.
- Beratung von Unternehmen und Anlagenbetreibern, in deren Produktion Brennstoff-Stickstoff-Verbindungen zum Einsatz kommen.

6 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle:

Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH
Leibnizstr. 21-23
38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel.: (05323) 933-0
Fax: (05323) 933-100
web: www.cutec.de

6.1 Leiter der Forschungsstelle:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz

Tel.: (05323) 933-120
Email otto.carlowitz@cutec.de

6.2 Projektleiter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz

Tel.: (05323) 933-120
Email otto.carlowitz@cutec.de

Clausthal-Zellerfeld, 28.04.2008

Ort, Datum



CUTEC-Institut GmbH
Leibnizstraße 23
38678 Clausthal-Zellerfeld

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck der Forschungsstelle

7 Literaturverzeichnis

- [1] Kollektiv: Umfrage bei Herstellern von Anlagen zur thermischen Abgasreinigung mit regenerativer Abluftvorwärmung. Interner Bericht des Institutes für Umweltwissenschaften der TU Clausthal, 2002
- [2] Carlowitz, O.: Verfahren und Anlagen der thermischen und katalytischen Nachverbrennung von Abgasen mit organischen Inhaltsstoffen. Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft – Verfahrenstechnik, Band 16 (2001) 3.
- [3] Carlowitz, O.: Thermische Verbrennung mit regenerativer Abgasvorwärmung. VDI-Berichte Nr. 1241, 1996, S. 191-208
- [4] Jauns-Seyfried, S.: Simulation des Betriebsverhaltens von Festbettregeneratoren in thermischen und katalytischen Abgasreinigungsanlagen. Dissertation, TU Clausthal, 1995.
- [5] Carlowitz, O.; Neese, O.: Anforderungen an thermische Abgasreinigungsanlagen im Hinblick auf die novellierte TA Luft. VDI-Berichte Nr. 1722, 2002, S. 117-128.
- [6] Carlowitz, O.; Wiebe, H.; Hüning, W.: Versuchsergebnisse zur stickoxidarmen thermischen Verbrennung von Abluftverunreinigungen in Form von stickstoffhaltigen Verbindungen und daraus resultierende Anlagenkonzepte. Vortragsband zur VFWL-Tagung am 3./4. 12 1985, Brugg, CH.
- [7] Meier zu Köcker, H.: Verbrennung N-haltiger Verbindungen. VDI-Berichte Nr. 525, 1985, S. 333-345.
- [8] Meier zu Köcker, H.: Abgasreinigung durch thermische Verbrennung
Teil I, Staub-Reinhaltung der Luft 38 (1978) 3, S. 101-105.
Teil II, Staub-Reinhaltung der Luft 38 (1978) 5, S. 167-172.
Teil III, Staub-Reinhaltung der Luft 38 (1978) 9, S. 370-374.
Teil IV, Staub-Reinhaltung der Luft 39 (1979) 4, S. 130-134.
Teil V, Staub-Reinhaltung der Luft 39 (1980) 6, S. 245-249.
Teil VI, Staub-Reinhaltung der Luft 39 (1980) 7, S. 280-283.
- [9] Steinebrunner, K.; Becker, R.; Seifert, H.; Scholz, R.; Sternberg, J.: Untersuchungen zur thermischen Entsorgung von NO-haltigen Ablüften. VDI-Berichte Nr. 922 (1991), S. 223-236.
- [10] Becker, R.; Steinebrunner, K.: Thermische Entsorgung von NO-haltigen Ablüften. Chemie Ingenieur Technik 64 (1992) 9, S. 849-850.
- [11] Carlowitz, O.; Noll, K.; Wiebe, H.: Reduktion von Stickoxiden mittels Ammoniak – erste Erfahrungen an ausgeführten Anlagen zur Abgasreinigung durch thermische Verbrennung. VDI-Berichte Nr. 730, 1989, S. 223-236.
- [12] Reindorf, T.; Carlowitz, O.; Neese, O.: Simulation der Reingasauskopplung in RNV-Anlagen. VDI-Berichte Nr. 2035, 2008, S. 257-263.
- [13] Fenimore, C.P.: Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames. 13th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1971, S. 373-380.
- [14] Fenimore, C.P.: Reactions of Fuel Nitrogen in Rich Flame Gases. Combustion and Flame 26 (1976), S. 249-256.
- [15] De Soete, G.: Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickoxidbildung in industriellen Flammen. Gaswärme International 30 (1981) 1, S. 15-23.
- [16] Kremer, H.; Schulz, W.: Minderung der NO_x-Emissionen durch verbrennungstechnische Maßnahmen. VDI-Berichte Nr. 495, 1984, S. 133-142.
- [17] Kremer, H.: Grundlagen der NO_x-Entstehung und -Minderung. Gaswärme International 35 (1986) 4, S. 239-246.
- [18] Leuckel, W.; Römer, R.: Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen. VDI-Berichte Nr. 346 (1979), S. 323-347.
- [19] Miller, J.A.; Bowman, C.T.: Mechanism and Modelling of Nitrogen Chemistry in Combustion. Prog. Energy Cobustion Science 15 (1989), S. 287-338.
- [20] Stapf, D.: Experimentell basierte Weiterentwicklung von Berechnungsmodellen der NO_x-Emission technischer Verbrennungssysteme. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [21] Klöppner, G.: Zur Kinetik von NO-Bildungsmechanismen in verschiedenen Reaktortypen am Beispiel der technischen Feuerung. Dissertation, TU Clausthal, 1991.
- [22] Stapf, D.; Leuckel, W.: Zur mathematischen Modellierung der Flammenfront – NO-Bildung bei turbulenter Verbrennung,
Teil 1. Gaswärme International 45 (1996) 7/8, S 350-357,
Teil 2. Gaswärme International 45 (1996) 9, S 410-415.
- [23] Glarborg, P.; Miller, J.A.; Kee, R.J.: Kinetic Modelling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors. Combustion and Flame 65 (1986), S. 177-202.
- [24] Thorne, L.R.; Branch, M.C.; Chandler, D.W.; Kee, R.J.; Miller, J.A.: Hydrocarbon/nitric Oxide Interactions in Low-Pressure Flames./ The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986, S. 965-977.

- [25] Dean, A.J.; Hanson, R.K.; Bowman, C.T.: High Temperature Shock Tube Study of Reactions of CH and C-Atoms with N₂. 23th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, USA, 1990, S. 259-265.
- [26] Jansohn, P.; Regnery, J.; Lenze, B.: NO-Bildung und -Abbau in laminaren Vormischflammen. *gwf Gas Erdgas* 133 (1992), S. 392-398.
- [27] Jansohn, P.: Bildung und Abbau N-haltiger Verbindungen, insbesondere HCN, NH₃ und NO, in turbulenten Diffusionsflammen. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991.
- [28] Jeschar, R.; Scholz, R., Schopf, N., Klöppner, G.: Schadstoffarme Verbrennung in einem Drallbrennkammersystem. *Die Industriefeuerung* 38 (1986), S. 5-9.
- [29] Epple, B.: Modellbildung und Simulation von Strömungs-, Reaktions- und NO_x-Bildungsvorgängen in technischen Feuerungen. Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.
- [30] Scholz, R.; Sternberg, J.: Verfahrenstechnik der Verbrennungsführung zur Minderung von Schadstoffemissionen aus Brennkammerfeuerungen. Tagung Energie und Umwelt, März 1994, S. 1-4.
- [31] De Soete, G.: Overall Reaction Rates of NO and N Formation from Fuel Nitrogen. 15th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1974, S. 1093-1102.
- [32] Jansohn, P.; Kolb, T.; Leuckel, W.: HCN – ein wichtiges Zwischenprodukt bei der NO-Bildung in turbulenten Diffusionsflammen. VDI-Berichte Nr. 795, 1989, S. 231-243.
- [33] Domschke, Th.; Becker, C., Wüning, J.G.: Stickoxidarme Verbrennung N-haltiger Ströme – Eine Kombination aus katalytischer Spaltung und Verbrennung. VDI-Berichte Nr. 1313, 1997, S. 45-50.
- [34] Domschke, Th.; Becker, C., Wüning, J.G.: KATFLOX – Ein innovatives Verfahren zur NO_x-armen thermischen Umsetzung N-haltiger Abgase. *Gaswärme International* 47 (1998) 4/5, S. 272-278.
- [35] Schopf, N.; Sternberg, J.; Sterner, D.: Thermische Nutzung hochstickstoffhaltiger Reststoffe in der betrieblichen Wärmeerzeugung. VDI-Berichte 1313, 1998, S. 299-305.
- [36] Weichert, C.; Scholz, R.; Steinebrunner, K.; Seifert, H.: Verbrennung von NH₃-haltigen Prozessgasen unter besonderer Berücksichtigung von Inertgaseinflüssen. VDI-Berichte Nr. 1193 (1995), S. 436-440.
- [37] Scholz, Beckmann, Schulenburg: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren; Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte; B. G. Teubner Stuttgart Leipzig Wiesbaden, 2001
- [38] Kilpinen, P.: NO_x emission formation in marine diesel engines – towards a quantitative understanding; In: Holmlund-Sund, M. (Ed.): Wärtsilä Marine News, No. 2- 2003; Wärtsilä-Corporation, Vaasa, Finland; ISSN 1235-4597; www.wartsila.com
- [39] Seifert, H.; Becker, R.; Hemmer, G.: Verfahrenstechnische Lösungen bei der thermischen Abgasreinigung. VDI-Berichte Nr. 1034, 1993, S. 39-68.
- [40] Galle, M.; Agar, D.W.; Watzenberger, O.: Thermal N₂O decomposition in regenerative heat exchanger reactors. *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 2, S. 1587-1595.
- [41] <http://de.wikipedia.org/wiki/Treibhauspotenzial>
- [42] <http://wiki22.parsimony.net>

8 Anhang

8.1 Anhang: Versuchstechnik

8.2 Anhang: Basisparameter ohne Brennstoff-N

8.2 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Basisparameter

8.4 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Reaktionsverläufe

Reaktionsverläufe DMF-Dosierung

Reaktionsverläufe DBA-Dosierung

Reaktionsverläufe 2-NT-Dosierung

Reaktionsverläufe NH₃-Dosierung

Reaktionsverläufe NB-Dosierung

Reaktionsverläufe AB-Dosierung

Vergleich der Reaktionsverläufe DMF-, DBA- und NH₃-Dosierung

Vergleich der Reaktionsverläufe DMF- und DBA-Dosierung

Reaktionsverläufe der Mischungsversuche DMF / CH₄

8.5 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Umwandlungsgrade UG

Dimethylformamid (DMF)

Dibutylamin (DBA)

2-Nitrotoluol (2-NT)

Nitrobenzol (NB)

Aminobenzol (AB)

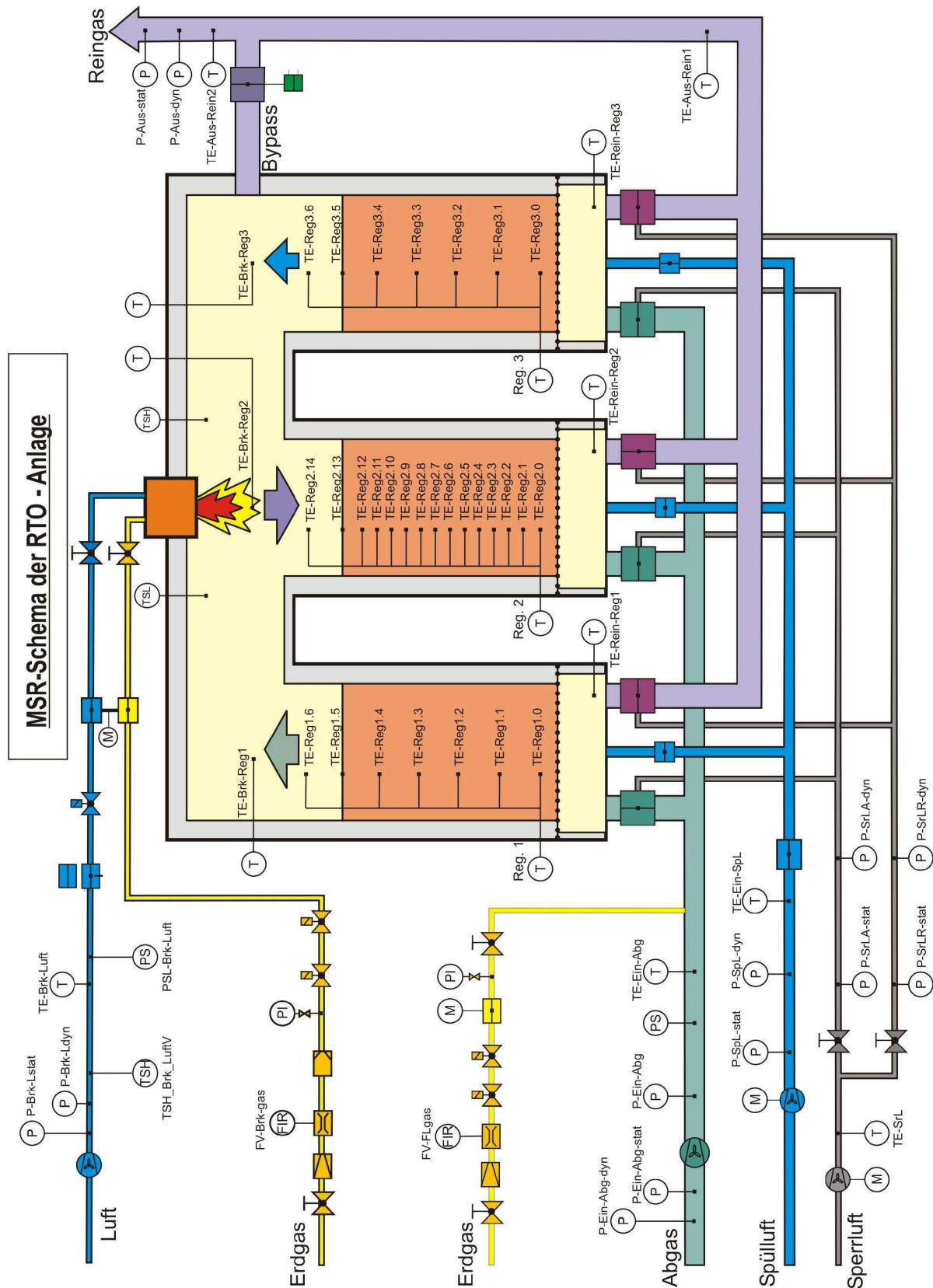
Vergleich der Lösemittel

8.6 Anhang: Stickoxidminderung mit SNCR

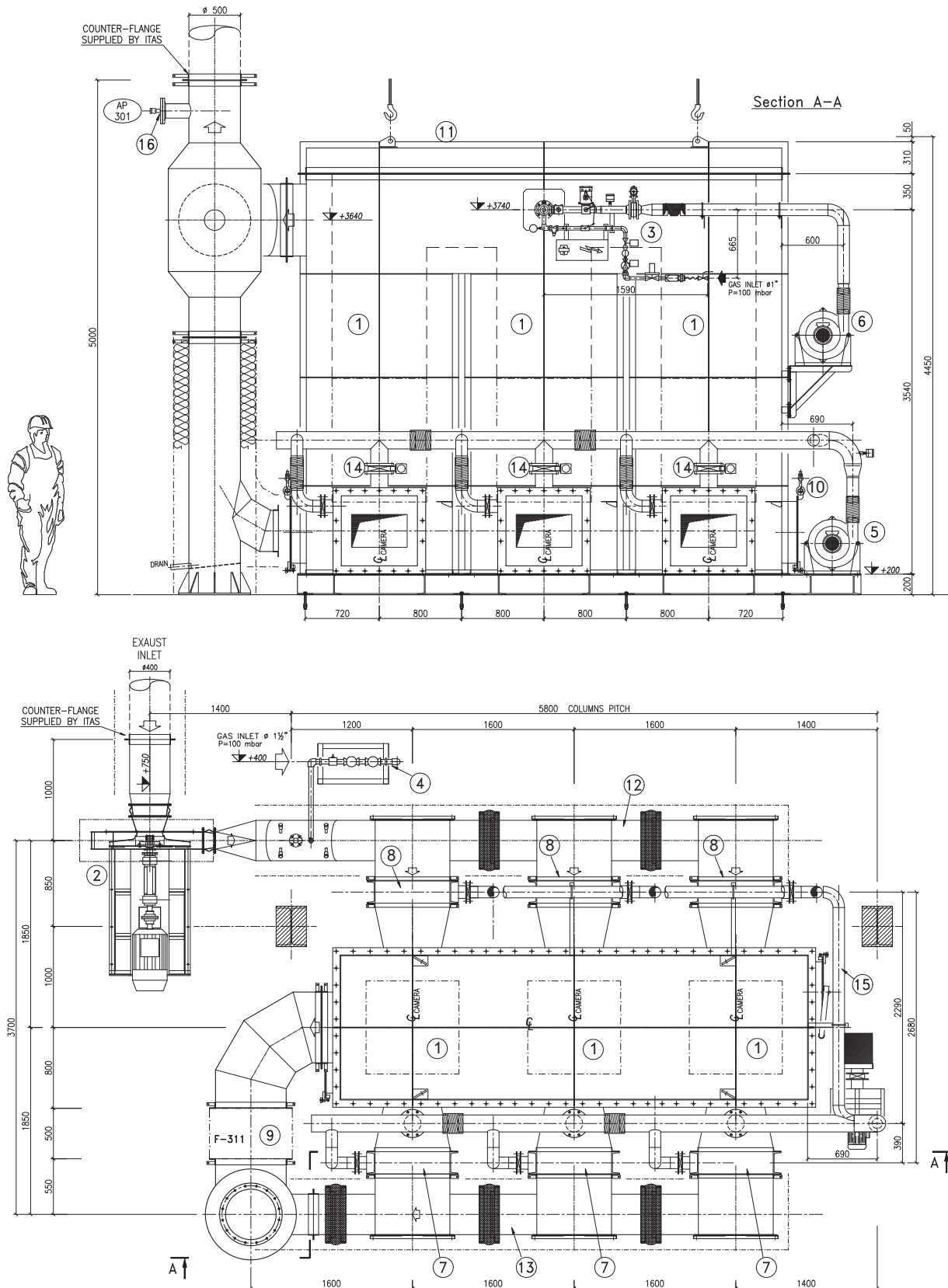
8.7 Anhang: Tabellen „Konzentrationen und Umwandlungsgrade“

8 Anhang

8.1 Anhang: Versuchstechnik



A1.1: Verfahrenstechnisches Fließbild und MSR-Technik der Versuchsanlage.

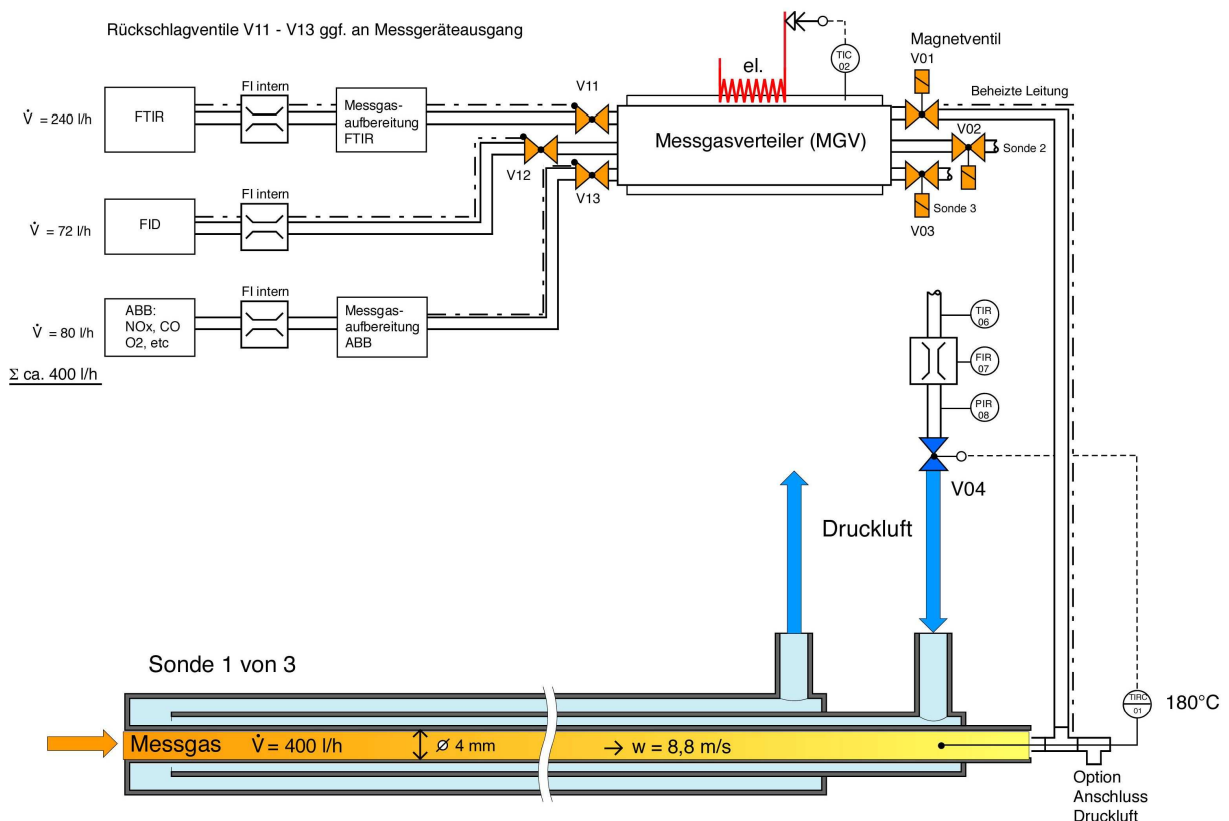


1. Regeneratorkammer; 3. Brennraum einschl. Brenner + Regelstrecke; 4. Flameless-System; 5. Spül-/Sperrluftventilator; 7. Reingasklappen (Austritt); 8. Abgasklappen (Eintritt); 9. Reingasauskopplung; 11. Brennkammerdeckel; 12. Abgaskanal (Eintritt); 13. Reingaskanal (Austritt); 15. Sperrluftleitung; 16. Messöffnung

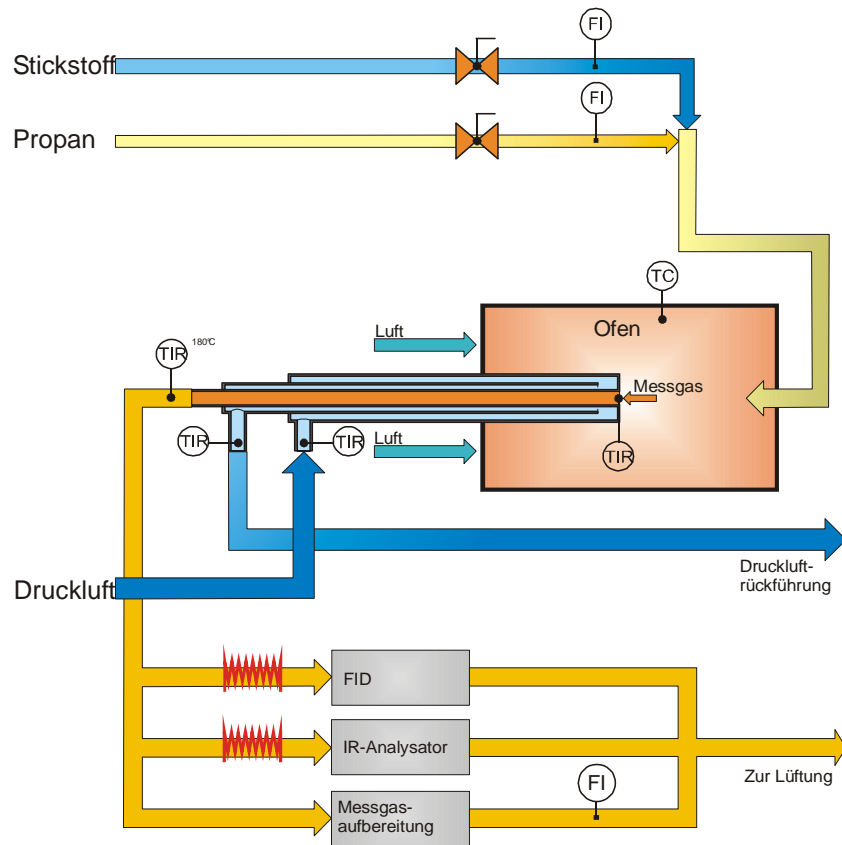
A1.2: *Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) der RNV-Pilotanlage.*



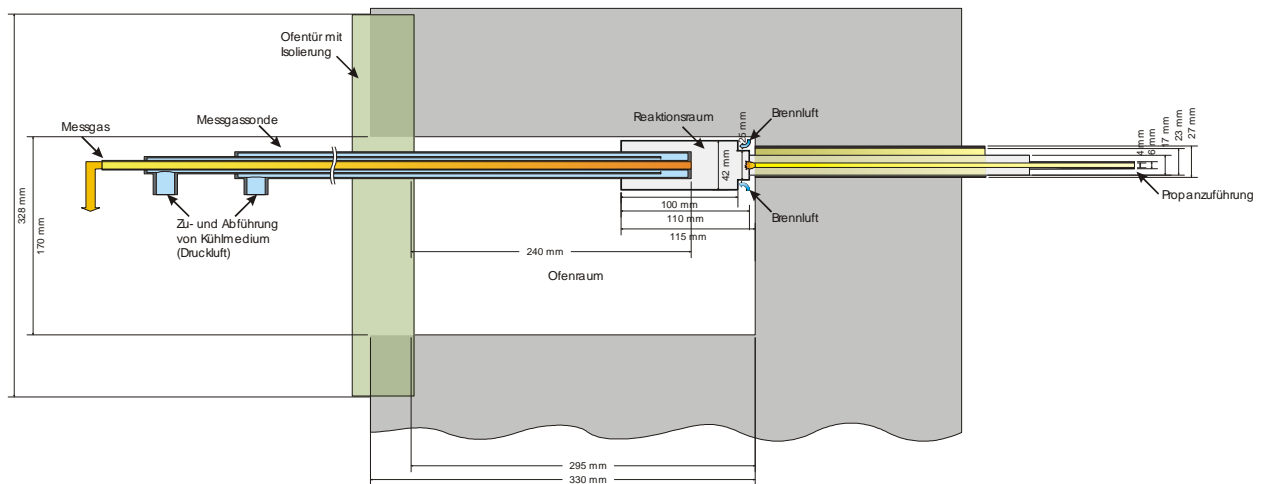
A1.3: Wabenkörper in Brückenform (links) im Vergleich zu einem Standardwabenkörper.



A1.4: Vereinfachtes Schaltbild des Sondensystems und der Analysetechnik.



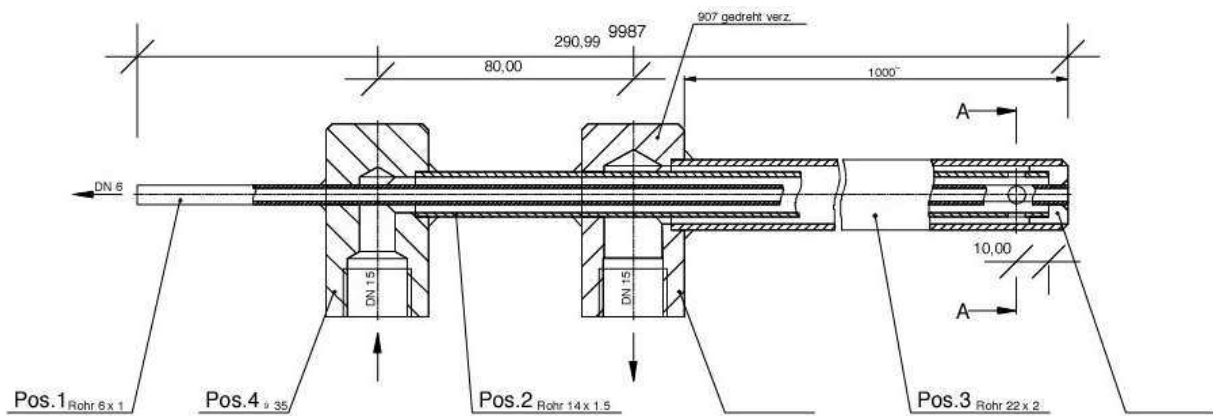
A1.5: Vereinfachtes Schaltbild des Versuchaufbaus.



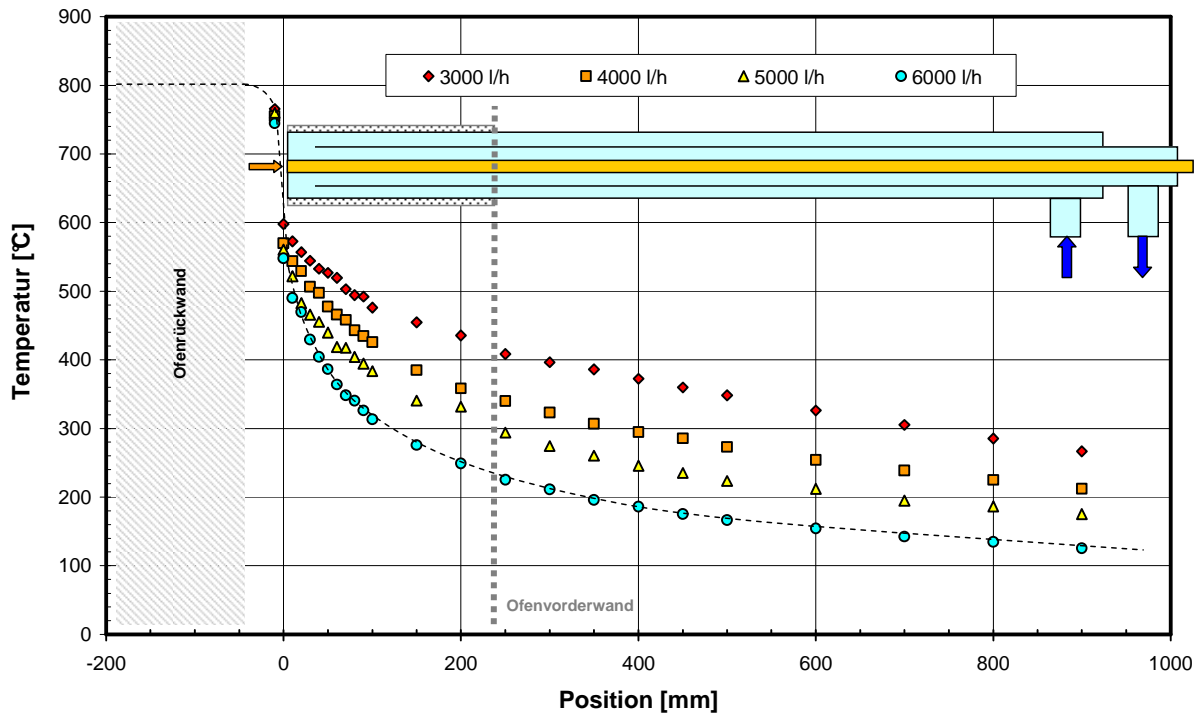
A1.6: Schematische Schnittdarstellung des Laborofens einschließlich der Abmessungen.



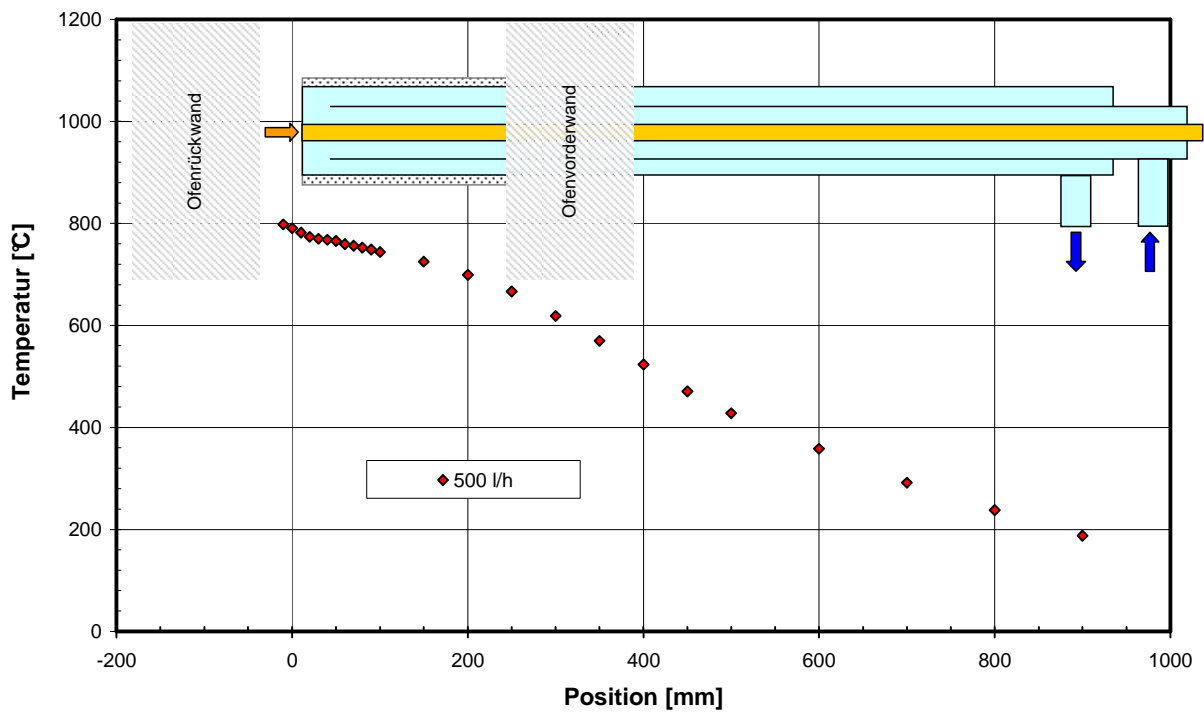
A1.7: Versuchsaufbau



A1.8: Längsschnitt durch den Sondenprototyp 1 (luftgekühlte Sonde).



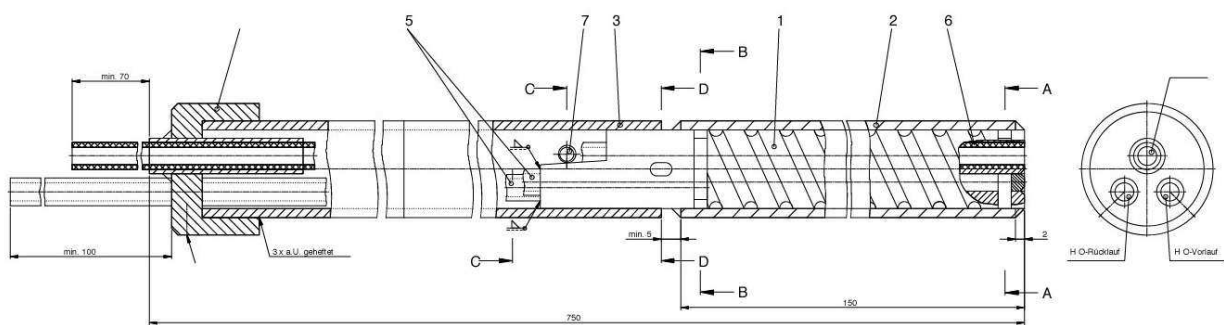
A1.9: Temperaturprofile in Abhängigkeit des Kühlluftvolumenstromes bei Gleichstromführung (Sondenprototyp 1; Ofentemperatur 800°C).



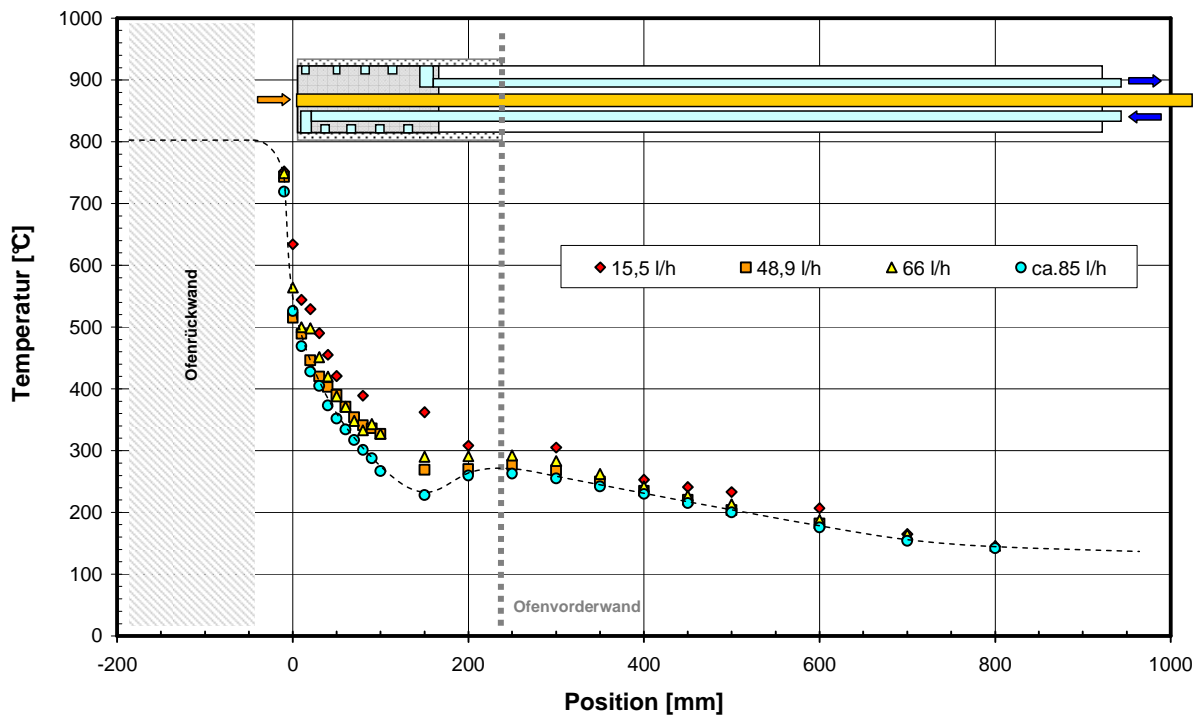
A1.10: Temperaturprofil bei Gegenstromführung (Ofentemperatur 800°C).

	Einheit	Messdaten					
Ofentemperatur	°C	600	600	650	700	700	800
Kühlluftvolumenstrom	L/h	2000	4000	2000	2000	6000	4000
Σ org. C (FID)	ppm	0	1	1	0	1	3
CO	mg/m ³	434	422	399	480	527	394
CO ₂	Vol.-%	2,73	2,72	2,79	2,92	2,53	3,05
O ₂	Vol.-%	16,78	16,54	16,21	15,92	16,05	16,33

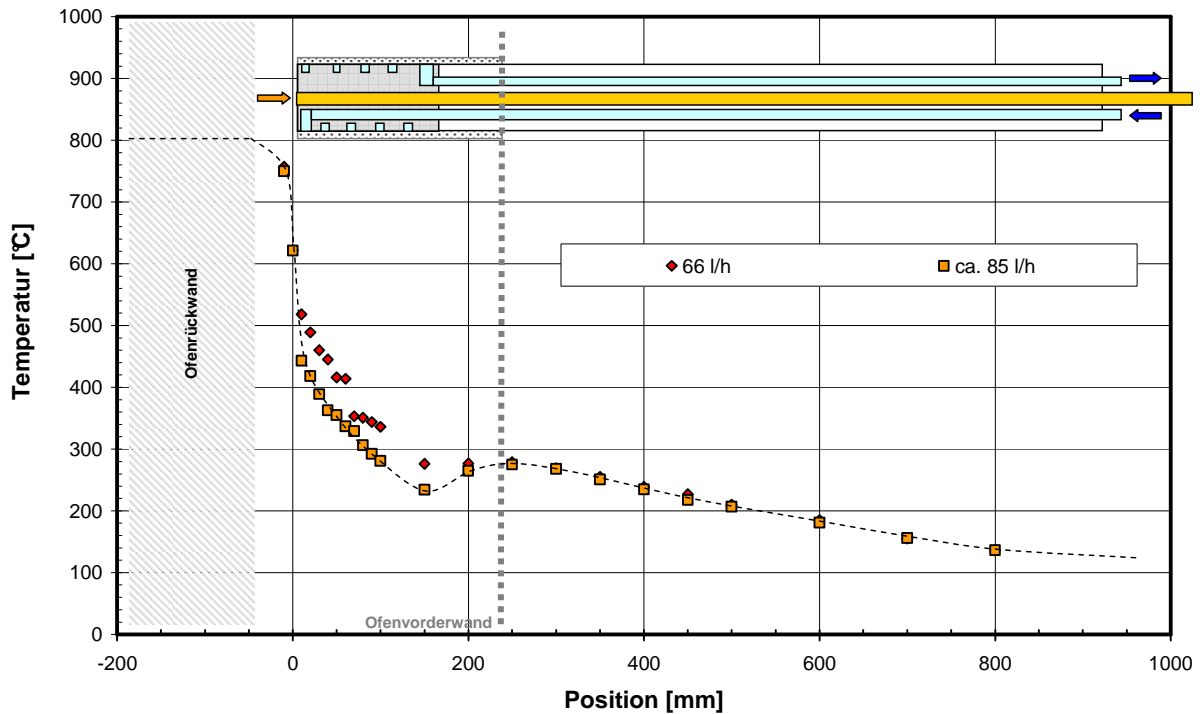
A1.11: Beispielhafte Ergebnisse der Konzentrationsmessungen.



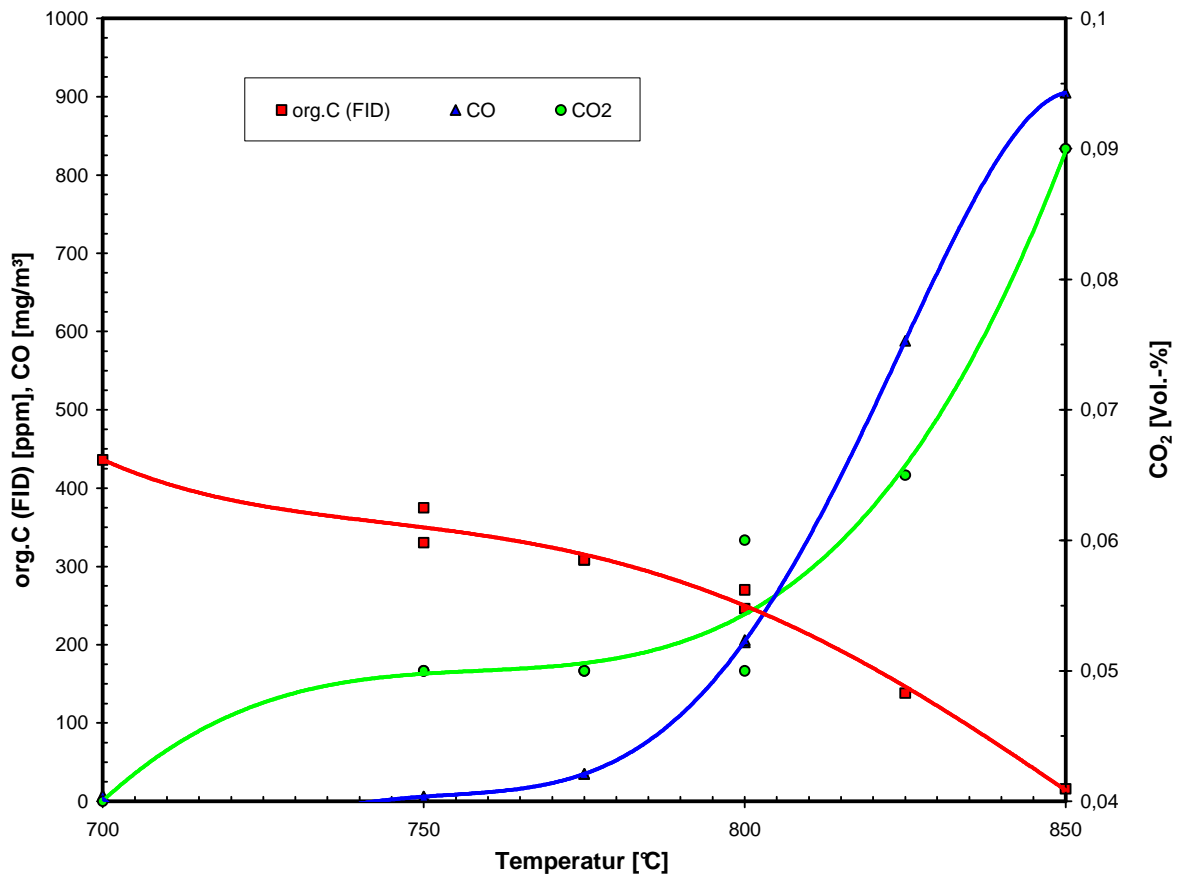
A1.12: Längsschnitt durch den Sondenprototyp 2 (wassergekühlte Sonde).



A1.13: Temperaturprofile in Abhängigkeit des Kühlwasservolumenstromes bei Gleichstromführung (Sondenprototyp 2; Ofentemperatur 800°C).

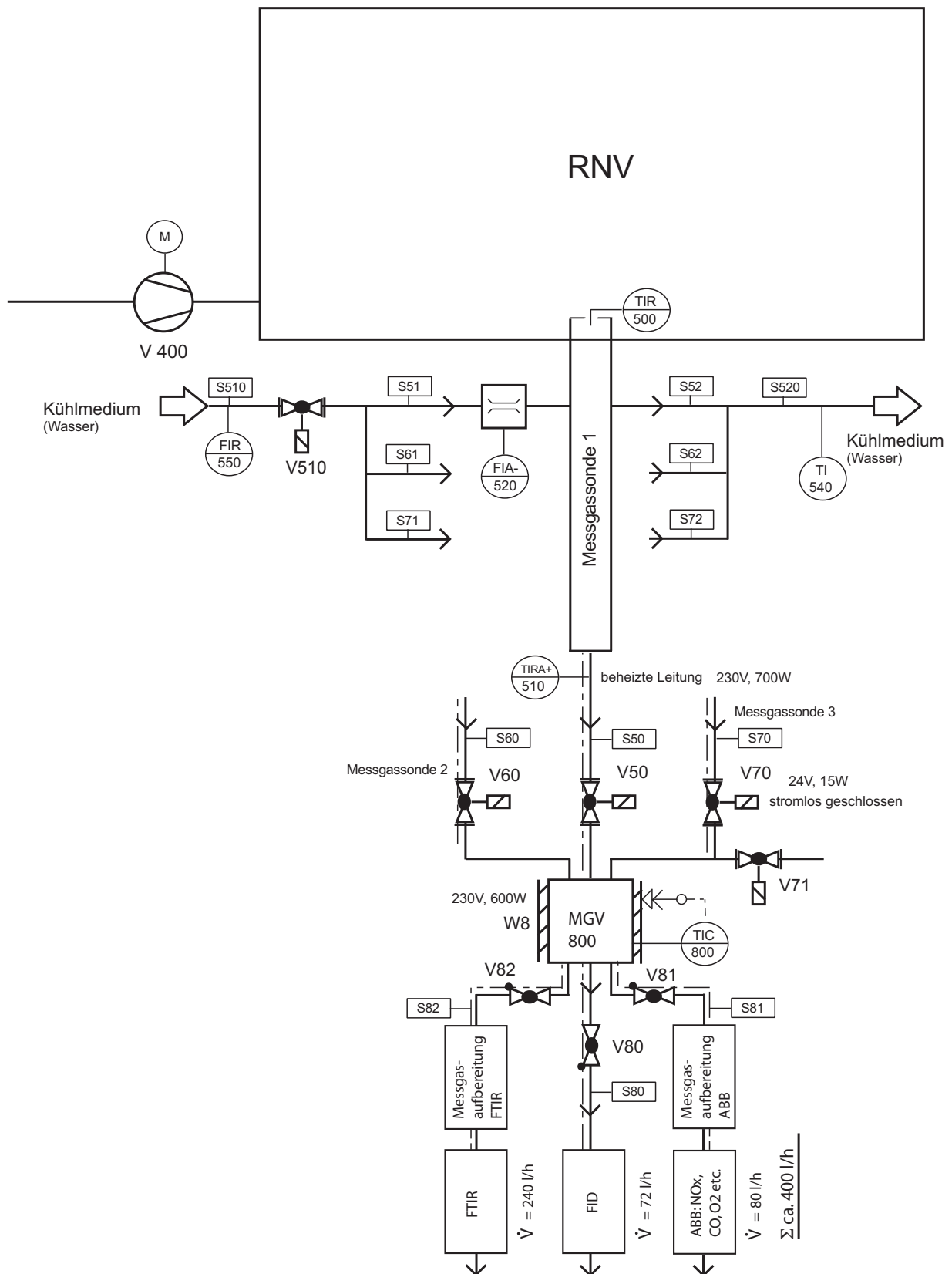


A1.14: Temperaturprofil bei Gegenstromführung (Ofentemperatur 800°C).



A1.15: Verlauf der Messgaskonzentrationen¹⁴ in Abhängigkeit von der Ofentemperatur (Wasservolumenstrom 66 l/h).

¹⁴ Hinweis: 0,04 Vol.-% CO₂ entsprechen dem Umgebungswert in der angesaugten Luft.



A1.16: Verfahrensfliessbild des umschaltbaren Sondensystems (1 Strang beispielhaft); Reingas vom Kamin über V71.



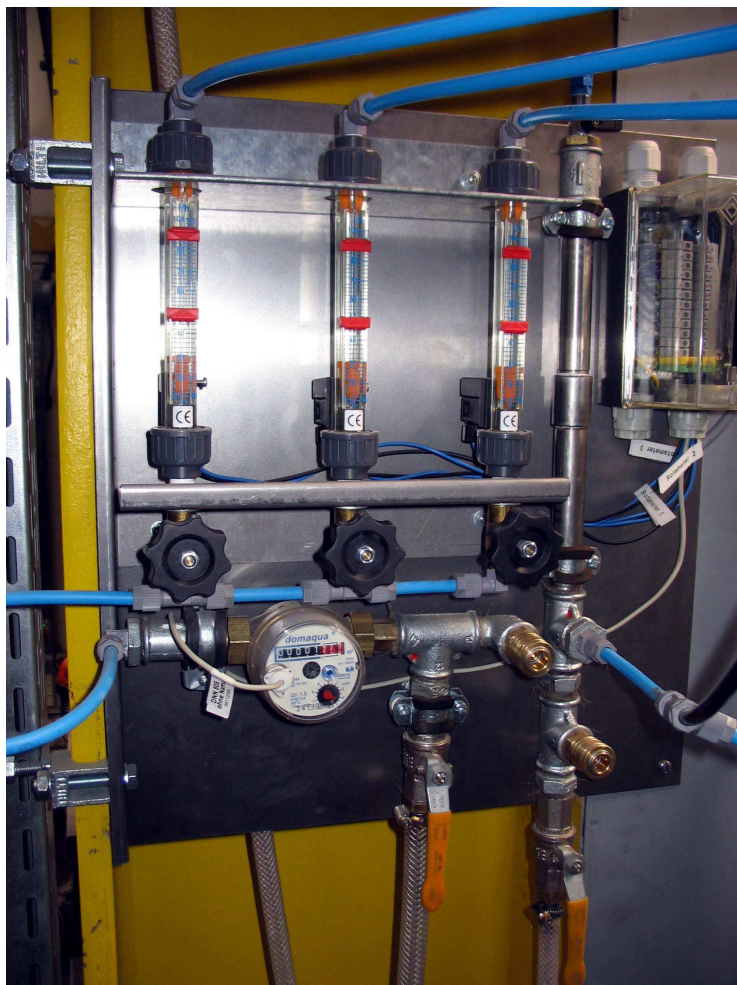
A1.17: *Beheizter Messgasverteiler: unten Messgaseintritt von den Sonden, rechts Reingaseintritt vom Kamin; oben Verteilung auf FTIR (li), NO_x und CO (Mi) sowie FID (re).*



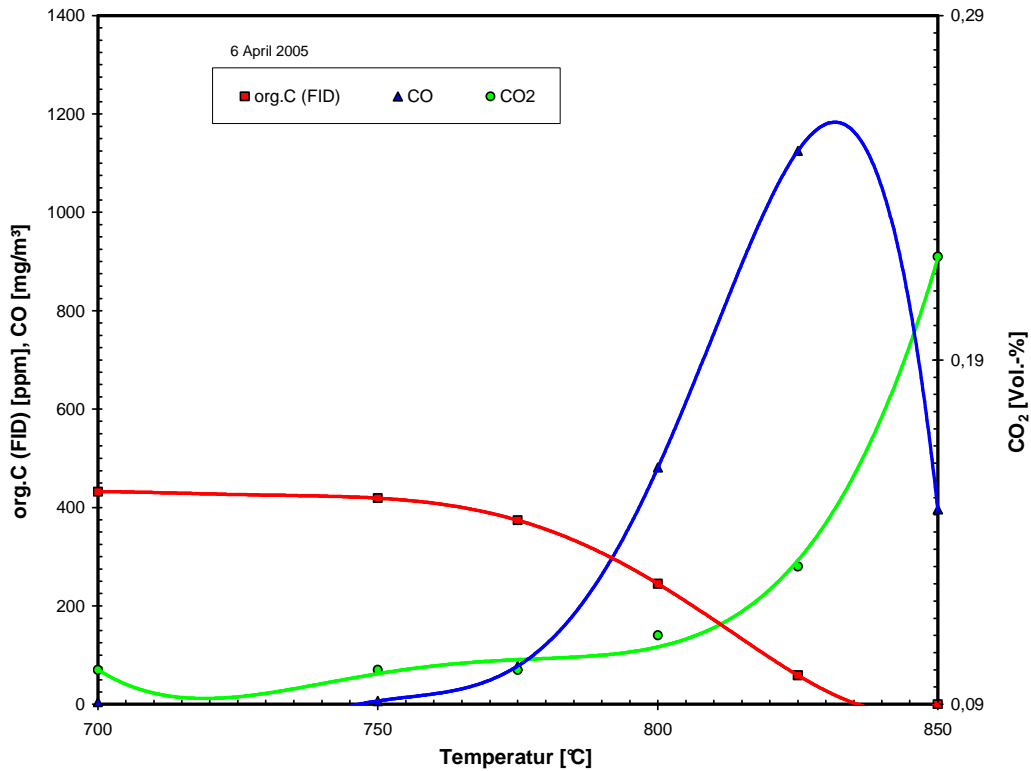
A1.18: *Drei wassergekühlte Sonden mit beheizten Messgasleitungen.*



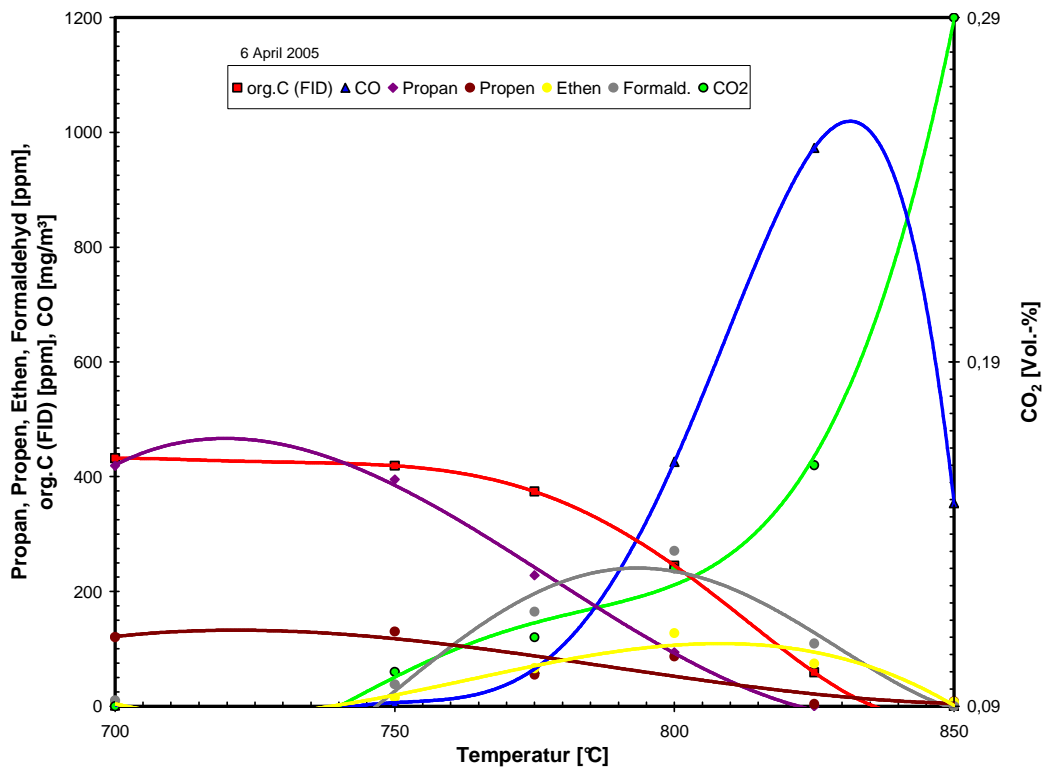
A1.19: *Gekühlte Sonde, Detail.*



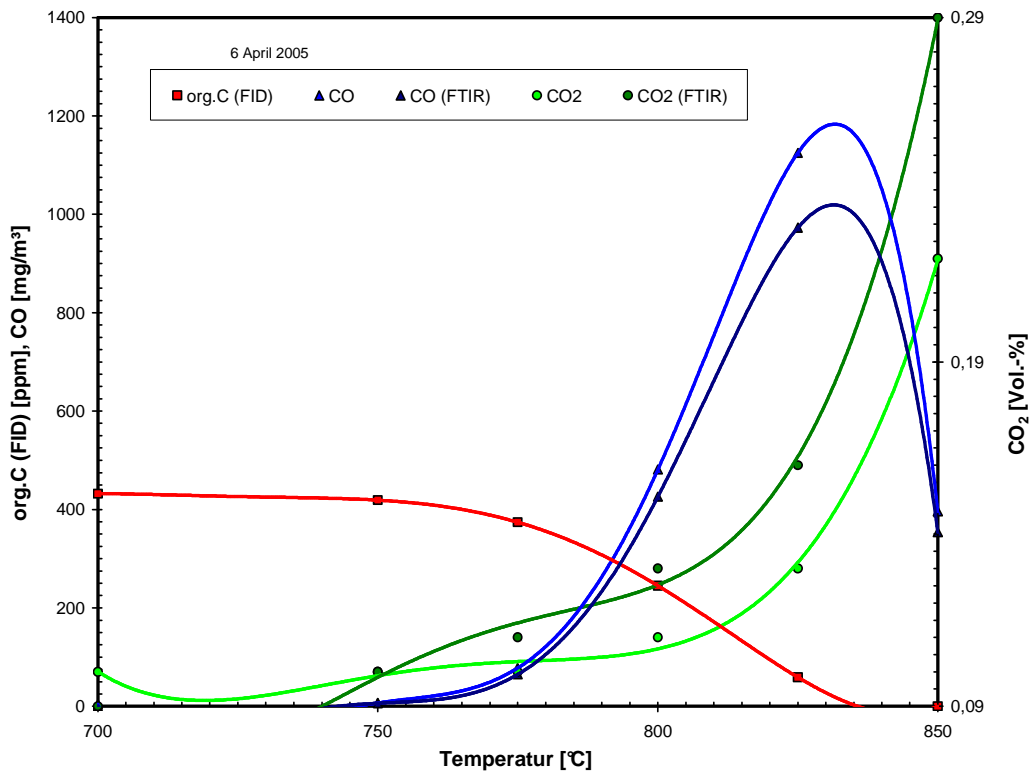
A1.20: *Kühlwasserstation mit Durchflussüberwachung.*



A1.21: Reaktionsverlauf von Propan in Abhängigkeit der Ofentemperatur [konventionelle Messtechnik: IR-Analysator (ABB), org.C (FID)].



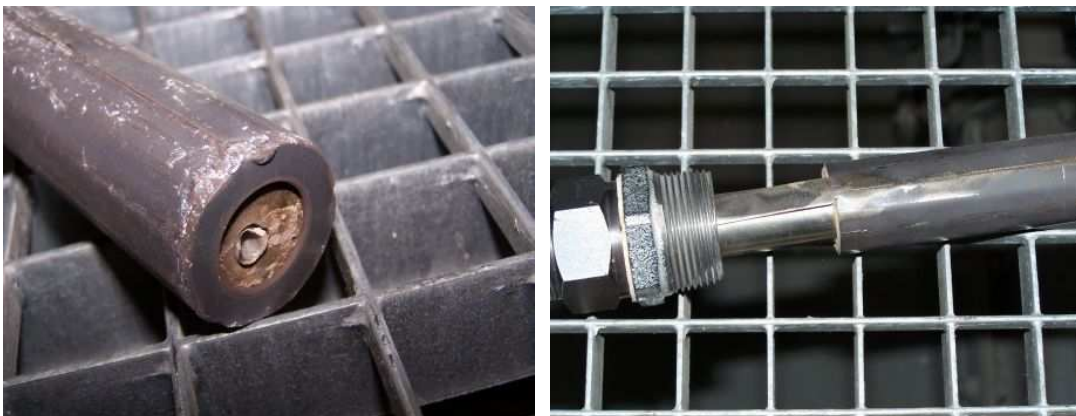
A1.22: Reaktionsverlauf von Propan in Abhängigkeit der Ofentemperatur [org.C (FID), FTIR-Spektrometer].



A1.23: Reaktionsverlauf von Propan in Abhängigkeit der Ofentemperatur [Vergleich konventionelle Messtechnik: IR-Analysator (ABB), org.C (FID), FTIR-Spektrometer].



A1.24: Sonden mit beschädigter Wärmeisolierung, gewickelte Keramikfaser.



A1.25: Sonden mit Wärmeisolierung, gewickelte Keramikfaser im Schutzrohr.



A1.26: *Abgesaugte Einhausungen der Messstutzen.*



A1.27: *Reingasmessstelle im Kamin.*

A1.28: Bedienungsanleitung Sondensystem und MGV

1 Inbetriebnahme

1. Prüfen ob Haupthahn für Kühlwasser „auf“ (Wasserhahn in der gedeckten Anlieferung, auf Blechwand hinter Spindeltreppe).
2. Kühlwasserzufluss: Konsole am linken Bühnenrand, Hahn „Zufluss“ öffnen.
3. Kühlwasserabfluss: Hahn „Abfluss“ öffnen, Abflussmöglichkeiten prüfen.
(Es besteht die Möglichkeit, Kühlwasser im Kreislauf zu fahren. Dazu kann ein Kryostat über Schnellkupplungen angeschlossen werden.)
4. Wasserdurchfluss zu den Sonden mit 3 Rotametern einstellen (ca. 30...35l/h pro Sonde).
5. Prüfungen an den Sonden:
 - Sind Thermoelemente für Kühlwasserrücklauftemperatur an den Sonden vorhanden und intakt.
 - Zustand der Wärmedämmungen der Sonden am Messgaseintritt und am Ende.
 - VL (blau) und RL (schwarz) fest verschraubt und dicht.
6. Sonden mit den entsprechenden beheizten Leitungen verschrauben, diese ggf. am Bühnengeländer abfangen.
7. Schaltschrank:
 - Messgasverteiler MGV800 „Ein“ → Magnetventile und Heizelemente im MGV werden heiß, VORSICHT „Verbrennungsgefahr“ am MGV durch heiße Oberflächen.
 - Messgassonden (MGS) 1 – 3 „Ein“ → Leitungen zu Sonden werden beheizt.
8. Gewünschte Messtechnik an den Ausgängen des MGV anschließen, kalibrieren etc.
9. Messgas auswählen

Am Rechner auswählen, ob die Sonden innerhalb der RTO im **Rohgas-** oder **Reingas-**führenden Reaktor messen sollen. Dazu MGV800 anklicken und im Feld eine Auswahl treffen, z.B. Rohgas. Die Umschaltbarkeit der Sonden ist gekoppelt mit der RTO-Steuerung, d.h.: Regenerator 1 führt Rohgas → Messgassonde 1 entnimmt Rohgas → V50 geöffnet (grünes **Blinklicht** am Schaltschrank), V60/70 geschlossen (grünes **Dauerlicht**).

Es besteht die dritte Möglichkeit, das **Reingas im Kamin** zu messen. Dazu wird der Kugelhahn an der rechten Seite des Messgasverteilers manuell geöffnet. Am Rechner MGV800 anklicken und die Auswahl „MGV aus“ treffen. Die Ventile V50/V60/V70 bleiben geschlossen, was am Schaltschrank durch grünes Dauerlicht angezeigt wird. Sollten die Messgassonden im Reaktor verbleiben, muss beachtet werden, dass eine ggf. auftretende Störung in der Kühlwasserversorgung bei dieser Einstellung **KEINE** „Sammelstörung Wassermangel“ hervorruft.

10. Sondeneinbau (2 Personen erforderlich)

Schutzbrille, Atemschutz und Thermohandschuhe tragen, VORSICHT „Hohe Verbrennungsgefahr“.

An jedem Reaktor sind Stützen in verschiedenen Höhen für die Sondenaufnahme vorgesehen. Stützen 1-3 (= Sondenebene 1-3) befinden sich oberhalb, Stützen 4 und 5 unterhalb der Gitterroste der Bühne. Es empfiehlt sich, die Sonden während des Spülzyklus in den jeweiligen Reaktor einzubauen, da ein geringeres Temperaturniveau vorliegt als im Reingaszyklus. Zur Orientierung dient das grüne Blinklicht am Schaltschrank. Zur korrekten Identifizierung des Spülluft-Reaktors muss die Messgasauswahl aus Punkt 9 berücksichtigt werden¹⁵.

¹⁵ Die Auswahl „MGV aus“ ist nicht zur Identifizierung geeignet.

Auswahl Rohgas

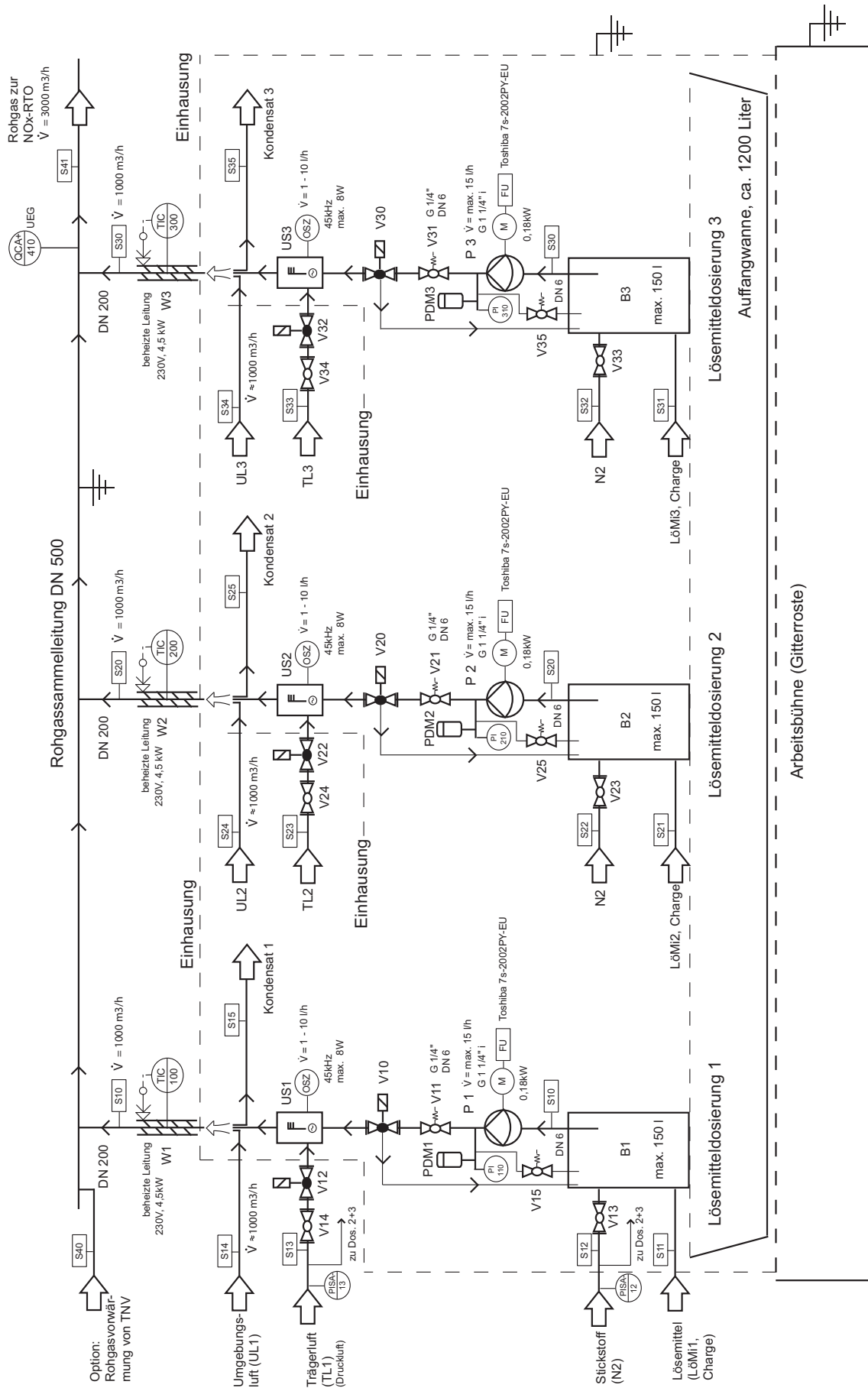
	Regenerator 1	Regenerator 2	Regenerator 3
Zyklus 1	Rohgas (→ blinkt grün)	Reingas	Spülluft (→ Sondeneinbau)
Zyklus 2	Spülluft (→ Sondeneinbau)	Rohgas (→ blinkt grün)	Reingas
Zyklus 3	Reingas	Spülluft (→ Sondeneinbau)	Rohgas (→ blinkt grün)

Auswahl Reingas

	Regenerator 1	Regenerator 2	Regenerator 3
Zyklus 1	Rohgas	Reingas (→ blinkt grün)	Spülluft (→ Sondeneinbau)
Zyklus 2	Spülluft (→ Sondeneinbau)	Rohgas	Reingas (→ blinkt grün)
Zyklus 3	Reingas (→ blinkt grün)	Spülluft (→ Sondeneinbau)	Rohgas

2. Beenden der Probenahme / Messung

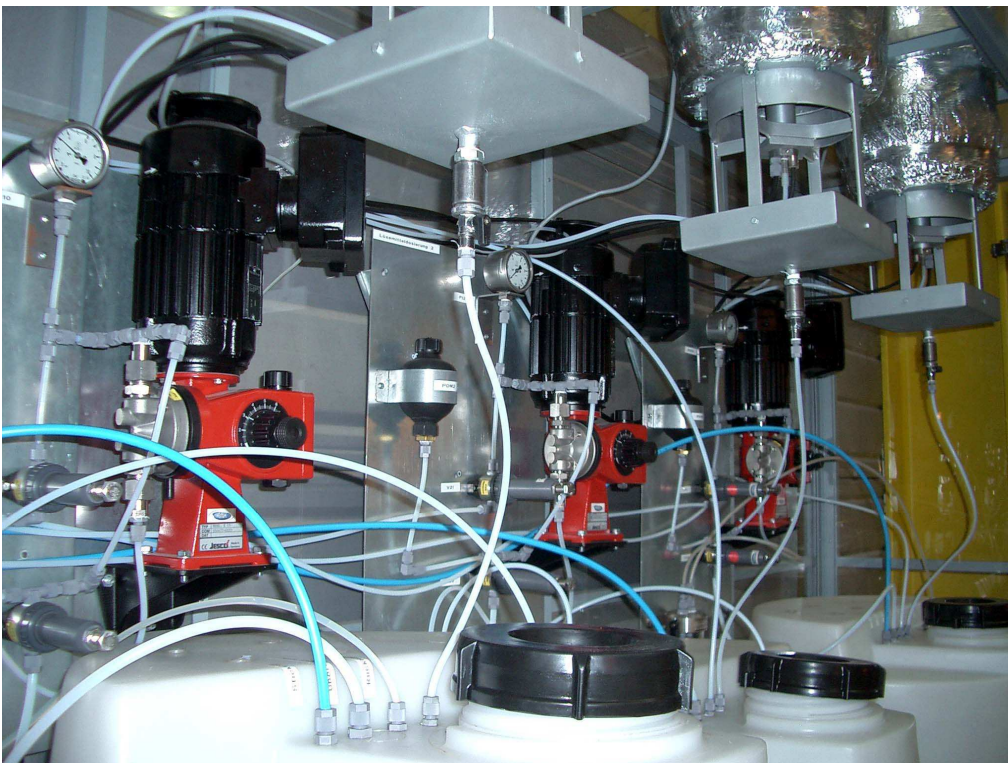
1. Sonden ausbauen und auf Gitterrost ablegen; Umgebungsluft messen zur Spülung von Sonde und Messtechnik. Kühlwasserdurchfluss beibehalten.
2. FTIR: Stickstoff zur Spülung und Aufnahme von Nullspektren gelangt über V33 zum FTIR; V33 öffnen (Konsole rechts neben Schaltschrank, **minimalen** Fließdruck einstellen); am Probenahmesystem vom FTIR das Handventil von Stellung „Eingang“ auf Stellung „Bypass“ umschalten, N₂ gelangt in die Messzelle.
3. Haupthahn für Kühlwasser schließen (Wasserhahn in der gedeckten Anlieferung, auf Blechwand hinter Spindeltreppe). Es erscheint die Störmeldung „Sammelstörung Messgas-aufbereitung“ auf Monitor.
4. Schaltschrank: MGV800 „Aus“. MGS 1 – 3 „Aus“.
5. Messgasaufbereitung (MGA) ABB: beheizte Leitung am Eingang der MGA abschrauben; Messgeräte ziehen Raumluft über MGA.



A1.29: Verfahrenstechnisches Fließbild und MSR-Technik der Lösemitteldosierung.



A1.30: *Eingehauste Dosiereinrichtung mit Auffangwanne, beheizten Ansaugstutzen und Sammelleitung.*



A1.31: *Vorlagebehälter, Dosierpumpen und isolierte Ansaugstutzen mit Kondensatauffang innerhalb der Einhausung.*



A1.32: Durch DMF verursachter Schadensfall an der Kunststoffbodenplatte der Hochfrequenzoszillatoreinheit von Ultraschallzerstäuber 1.



A1.33: Verbranntes Dichtungsmaterial am Übergang Ansaugstutzen 2 / Sammelleitung.

*A1.34: Bedienungsanleitung Lösemitteldosierung***1 Anfahren mit ungeregelter Dosierung**

1. Am Rechner Button „Auswahl“, dann „Lösemitteldosierung“ wählen. Rohrbegleitheizung W1 „ein“ (Heizungen W2 und W3 ebenfalls einschalten)¹⁶. W1 heizt auf Sollwert SW 180°C (ggf. anpassen).

2. Prüfen ob Haupthähne N₂ „auf“ (2 Hähne in Halle Nord, Bereich Fenster zum N₂-Tank)

3. Hähne N₂ und Trägerluft TL „auf“ (beide links neben Schaltschrank auf Dosierungsbühne)

4. Hähne V13 (N₂) und V14 (TL) öffnen (Konsole; N₂ minimaler Fließdruck, TL ca. 2,5 bar)

5. Am Schaltschrank „Lampentest“ und Dosierung „ein“

6. Am Schaltschrank Strang 1 „ein“

Grünes **Dauerlicht**: Strang ist „scharf“ geschaltet

V12 „ein“

7. Am Rechner Leistung für P1 einstellen: 1. SW = 25%;

Button „Waage“ anklicken, „Stop Messung“ bis Pumpensymbol „grün“ ist → Pumpe P1 fördert zunächst mit 25% Leistung (=12,5Hz) über V10 im Kreislauf in B1.

Wichtig: Druckanstieg bei P1110 beobachten (Manometer innerhalb der Einhausung, üblich ca. 5 bar); bei höheren Drücken Taster an Ventil V10 **mehrmals betätigen**.

Generell: Taster an den Ventilen V10 und V12 **mehrmals betätigen**, da diese Ventile häufig „klemmen“ oder „verklebt“ sind.

8. Wenn TIC 100 ≥ 25°C und RTO meldet Freigabe „V400 betriebsbereit“ und „Minstdrehzahl“ sowie T_{BK} > 750°C dann:

Grünes **Blinklicht**: Dosierung in Betrieb

Oszillator erhält Freigabe

9. Am Rechner V10 „ein“ → Förderrichtung zum Ultraschallzerstäuber. Die Pumpe P1 fördert mit der unter 7. vorgegebenen Frequenz.

2 Geregelter Dosierung

Die neue Waage besitzt eine RS232-Schnittstelle, so dass das Signal „Masse“ bzw. „Δm“ von der SPS in Verbindung mit dem Rohgasvolumenstrom in eine Ist-Massenkonzentration umgerechnet werden kann und mit einem vorgegebenen Sollwert verglichen wird. Diese Regelung wirkt auf den Frequenzumformer des Pumpenmotors.

1. Anfahren wie in Kapitel 1.1, Punkte 1 – 9.

2. Button „Waage“ anklicken.

3. Auswahl „Kleines Fass“ oder „Großes Fass“ (Auswahl zur Bestimmung des Wertes für Füllstandsalarm).

4. Auswahl „Strang“ (Die Förderleistung in den gewählten Strängen wird geregelt).

5. Optional: Übernahme des aktuellen Gewichtes für „Startwert“ bzw. „Altwert“. Aktuelles Gewicht „tarieren“ wenn kein Fass auf der Waage steht.

6. Eingabe „Beta_Soll“ in g/m³.

7. Button „Stop Messung“ anklicken → Wechsel nach „Start Messung“¹⁷.

¹⁶ Üblicherweise laufen die Heizungen über Nacht mit SW 99°C und der SW 180°C wird morgens als erstes eingegeben.

8. Button „Regelung Aus“ anklicken → Wechsel nach „Regelung Ein“. Die Förderleistung der Pumpe wird nun über die FUs geregelt und kann nicht mehr wie unter Kap. 1.1, Punkt 7 manuell vorgegeben werden.

3 Besonderheiten

3.1 Mehrere Ultraschallzerstäuber an einer Pumpe

Es besteht die Möglichkeit, alle 3 Ultraschallzerstäuber von einer Pumpe versorgen zu lassen. Dazu muss ggf. die druckseitige Verschlauchung angepasst werden.

1. Trägerluft-Magnetventile, die außerhalb des Dosierstrangs liegen, müssen manuell geschaltet werden

(Bsp. am Strang 3: P3 fördert, V32 ist automatisch auf, V12 und V22 müssen per Hand direkt am Ventil geöffnet werden).

2. Button „Freigabe US 1-3 Aus“ anklicken → Wechsel nach „Freigabe US 1-3 Ein“ entsprechende Oszillatoren erhalten Freigabe.

4 Abfahren der Dosierung

1. V10/20/30 „aus“. P1/2/3 fördert im Kreislauf, TL spült weiter US-Zerstäuber. Zustand 5-10min belassen.

2. Button „Waage“ anklicken. Buttons „Regelung Ein“ und „Start Messung“ anklicken.

3. Schaltschrank: Strang 1/2/3 „aus“.

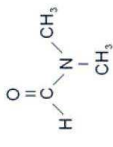
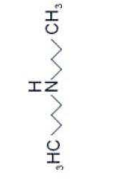
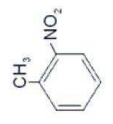
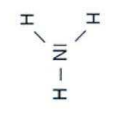
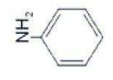
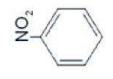
4. Dosierung „aus“. Falls die Dosierung nicht ausgeschaltet wird, können die SW der Heizungen W1-3 runtergefahren werden auf ca. 99°C – 10 0°C.

Hauptschalter am Schaltschrank NICHT ausschalten

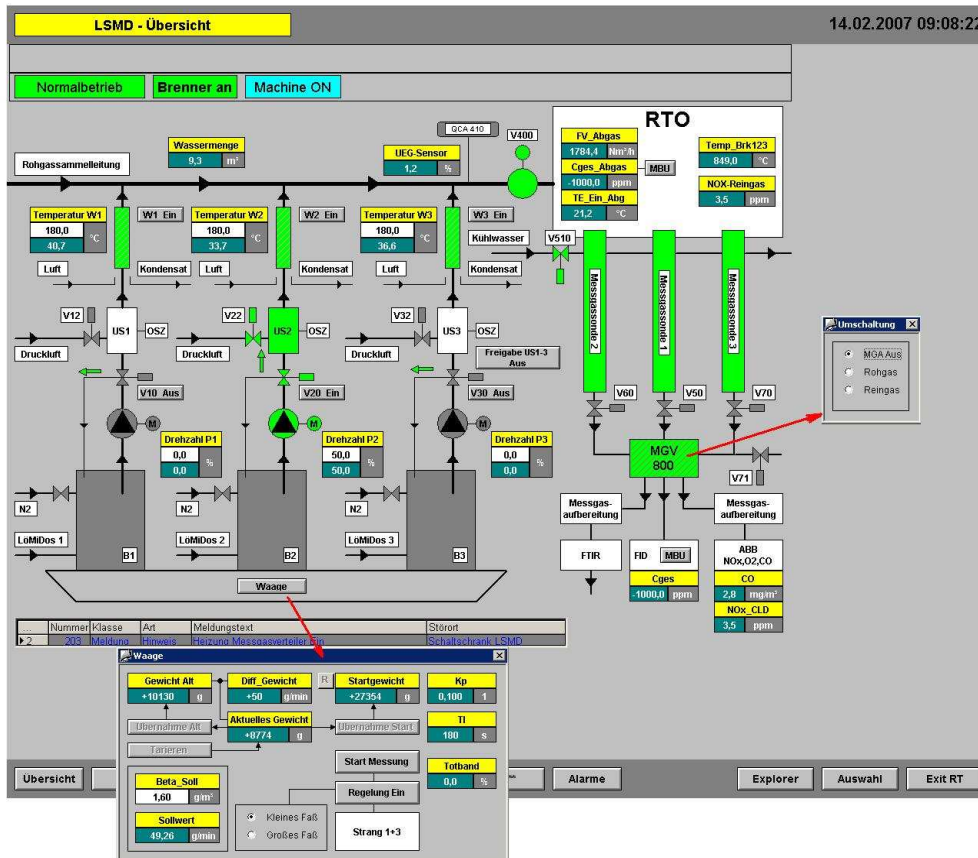
5. Hähne N₂ und Trägerluft TL „zu“, wenn FTIR-Spülung mittels N₂ beendet ist. Falls Dosierung am Schaltschrank „ein“ bleibt (s. Pkt.4), erscheint die vom Druckwächter verursachte Meldung „Sammelstörung Dosierung“ auf Monitor.

¹⁷ Der Button zeigt den Ist-Zustand an: Stop Messung = die Messung wurde gestoppt.

A1.35: Stoffeigenschaften der eingesetzten Lösemittel (Auszüge)

	Dimethylformamid (DMF)	Dibutylamin (DBA)	2-Nitrotoluol (2NT)	Ammoniak (NH ₃)	Anilin (AN)	Nitrobenzol (NB)
Summenformel	C ₃ H ₇ ON	C ₈ H ₁₉ N	C ₇ H ₇ O ₂ N	NH ₃	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ NO ₂
Formel	HCO-N(CH ₃) ₂	C ₄ H ₉ -NH-C ₄ H ₉	C ₆ H ₄ (CH ₃)(NO ₂)	NH ₃	C ₆ H ₅ -NH ₂	C ₆ H ₅ -NO ₂
Strukturformel						
Strukturformel						
Molmasse [g/mol]	73	129	137	17	93,12	123,11
N-Gehalt [m-%]	19,2	10,9	10,2	82,4	15,0	11,4
C-Gehalt [m-%]	49,3	74,4	61,3	0	77,3	58,5
1 ppm = [mg/m ³]	3,259	5,759	6,116	0,759	4,157	5,496
Heizwert [MJ/kg]	33,476 (?) ¹⁾	40,466 (?)	-	18,379	34,750 – 35,384	23,684 – 24,724
Brennwert [MJ/kg]	26,567	-	-	22,255	36,431	25,122
Dampfdruck bei 20°C [mbar]	3,5	2,7	0,16	8572	0,821	0,20
Dichteverhältnis (Luft=1)	2,52	4,46	4,74	0,59	3,22	4,25
Verdunstungszahl	73 – 120	-	-	-	-	17
Flammpunkt [°C]	58	42	95	132	76	88
Zündtemperatur [°C]	440	260	420	630	540 – 630	480
UEP / OEP [°C]	53 / -	37 / -	90 / -	-	71 / -	83 / -
UEG / OEG [Vol. %]	2,2 / 16	0,6 / 6,8	1,5 / 8,8	15 / 28	1,2 / 11	1,8 / 40
UEG / OEG [g/m ³]	70 / 500	32 / 365	84 / 502	105 / 200	46 / 426	90 / 2048
Maske, Filtertyp	A	A	A	K	A	A

1): H_u > H_o, verschiedene Quellen

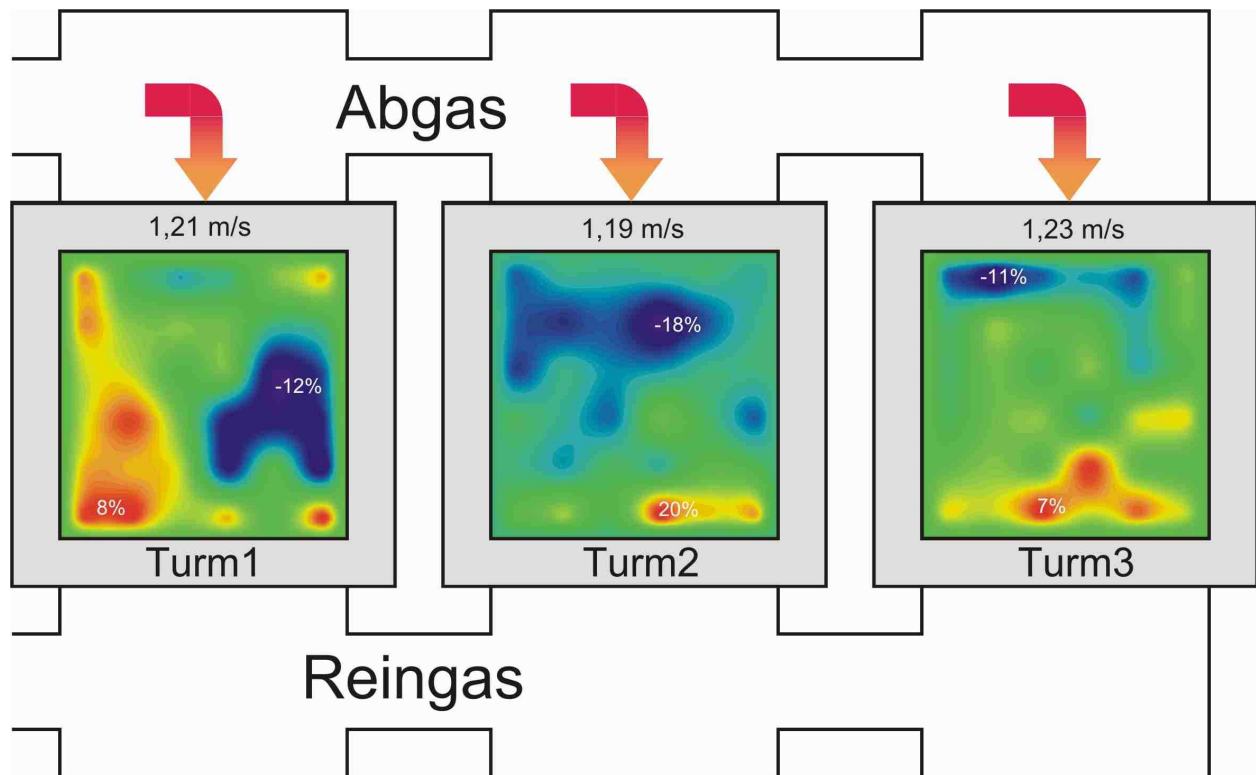


A1.36: Screenshot der Lösemitteldosierung.



A1.37: Klappe zur Anhebung der Abgastemperatur; Vorwärmung durch die TNV.

8.2 Anhang: Basisparameter ohne Brennstoff-N



A2.1: Gemessene Strömungsprofile bei 1,5 m Wabenkörperfüllung.

Versuchsprotokoll und Bilanzdaten	Versuch:	2006-06-28-B
--	-----------------	---------------------

Versuchsziel	1g/m_DMF
---------------------	----------

Zeit		Parameter			Umgebungsbedingungen		
Datum	28.06..06	Betriebsart	Brenner		Lufttemperatur	[°C]	27,7
Start	13:25:57	Sollvol.strom	[m/h]	2000	Luftdruck	[hPa]	950
Ende	15:25:13	Solltemperatur	[°C]	900	Luftfeuchte	[g/m _l]	5
Dauer	1:59:16	Isttemperatur	[°C]	899	Abluftfeuchte	[g/m _l]	5
Zykluszahl	19,0	Temp max Reg	[°C]	875	Gasvordruck Br	[hPa]	95
Messintervall	4 [s]	Zyklusdauer	[s]	384	Gasvordruck FI	[hPa]	95

Beladung mit			DMF			Bearbeitung		
Faktor	[-]	5,7854	Bearbeiter	Piech		Kommentar		
Dichte gasf.	[kg/l]	3,2611	Datum	19.07.2006		Sonde in Ebene:		
Heizwert	[kJ/kg]	24462	Geprüft			Dosierung:		

Hardware			Zyklus					
Reg.füllung			Zyklusgesamtdauer		[s]	384		
Reg.höhe	[mm]	1500				Startzeitpunkt		
Gasanalyse	aktiv	inaktiv		Einheit	Dauer	Tum1	Tum2	Tum3
Abluft		x	Abluft	[s]	124	0	128	252
Reakt.verlauf		x	Spülluft	[s]	116	124	252	376
Reingas		x	Reingas	[s]	124	244	368	116

Bilanz					Gasanalyse				
	Vol. strom	Mas. strom	Enthal. Strom	Temperatur		Einheit	Mittel	Min	Max
	[m ³ /h]	[kg/h]	[kW]	[K]					
					C _{ges}	[ppm]	189,3	151,2	232,0
					Reingas tr.				
Abluft	2105,4	2299,4	17,84	27,7	C _{ges}	[ppm]	2,5	1,8	3,5
Spülluft	415,4	455,1	3,88	30,4	NO _{x(2)}	[mg/m _l]	0,0	0,0	0,0
Sperrluft (A)	167,0	180,3	2,08	41,0	O ₂	[Vol-%]	0,0	21,0	21,0
Sperrluft (R)	169,1	180,1	2,07	41,0	CO ₂	[Vol-%]	0,0	0,0	0,0
Brennerluft	45,8	53,0	0,44	29,5	CO	[mg/m _l]	0,0	0,0	0,0
Erdgas Br	5,2	3,9	43,41	27,7	NO _{x(2)} CLD	[mg/m _l]	53,3	43,5	61,7
Erdgas FI	0,0	0,0	0,00	27,7	Abluftvorwärmgrad				
DMF	0,7	2,3	15,67	27,7	gemess. Temperaturen		ermittelt aus Bilanzdaten		
Reingas	3120,7	3077,1	52,64	60,7	95,33%		96,13%		
Differenz	212,2	-97,0	-32,7	—					

Regeneratortemperaturen											
Höhe [mm]	alle		Regenerator 1			Regenerator 2			Regenerator 3		
	Mittel	Range	Mittel	Min	Max	Mittel	Min	Max	Mittel	Min	Max
0	55	65	56	38	105	55	39	103	54	37	101
300	168	99	135	110	186	211	166	276	157	119	229
600	374	120	421	370	492	348	296	426	352	308	417
900	590	88	637	600	690	564	530	614	570	533	624
1200	769	84	806	777	844	758	718	807	742	704	799
1500	876	29	876	862	895	874	862	884	878	861	892
2300	873	27	869	856	877	874	859	889	874	860	890

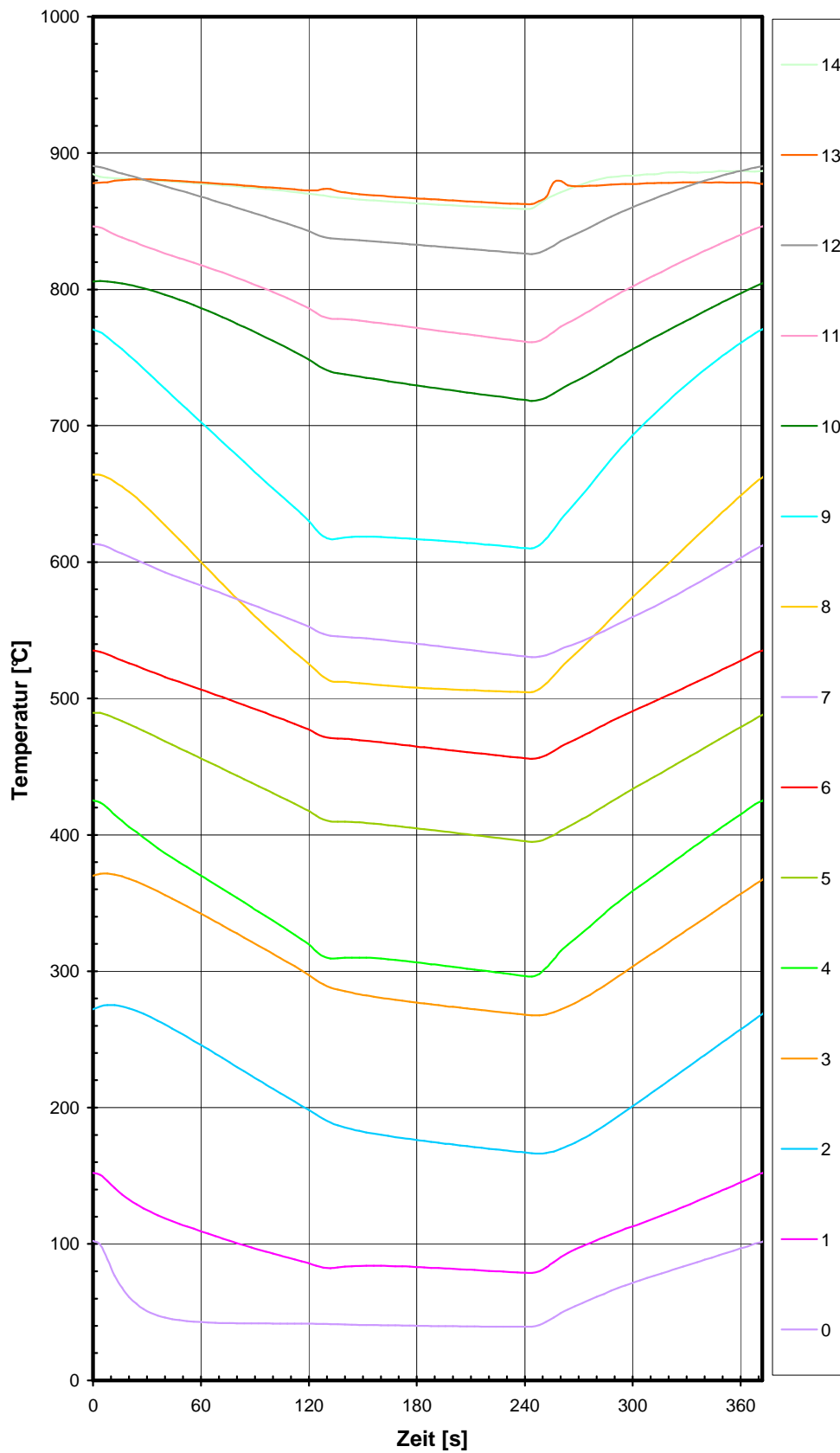
Bemerkungen	
--------------------	--

A2.2: Versuchsauswertung (Beispiel) – Versuchsprotokoll.

Massen- und Energiebilanz								Versuch: 2006-06-28-B				28.06..06		
Einheit	Temperatur [°C]	Vol.-strom [m³/h]	stat. Druck [hPa]	Wärme-kap. c _p [kJ/kgK]	Dichte [kg/m³]	Massen-strom [kg/h]	Enthal-piestrom [kW]	Stoffbilanz				Reingaskonzentrationen aus Verbrennungsrechnung?		
								C [kg/h]	O [kg/h]	H [kg/h]	N [kg/h]	(x=Rechnung; leer=Messung)		
Eintretende Ströme (Messwerte)								Eintretende Ströme				verwendet	Vorschlag	
Abluft	27,7	2105,4	967	1,0091	1,0922	2299,4	17,84	0,00	541,44	1,00	1756,99	CO	x	x
Erdgas Brenner	27,7	5,2	1045	1,9565	0,7453	3,9	43,41	2,38	0,11	0,78	0,60	CO ₂	x	x
Erdgas Flameless	27,7	0,0	1020	1,9565	0,7275	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	O ₂	x	
Brennluft	29,5	45,8	1013	1,0092	1,1582	53,0	0,44	0,00	12,48	0,02	40,49	NO _x		
Spülluft	30,4	415,4	962	1,0093	1,0972	455,1	3,88	0,00	107,16	0,20	347,72	N ₂ O	x	x
Sperrluft(Reingas)	41,0	169,1	966	1,0103	1,0651	180,1	2,07	0,00	42,40	0,08	137,59	SO ₂	x	x
Sperrluft(Abgas)	41,0	167,0	980	1,0103	1,0803	180,3	2,08	0,00	42,46	0,08	137,79	C _{ges}	x	
DMF	27,7	0,7	---	---	3,2611	2,3	15,67	1,14	0,50	0,22	0,44			
Summe						3174,09	85,39	3,52	746,56	2,38	2421,63			
Aus tretende Ströme (Messwerte)														
Reingas	60,7	3120,7	951	1,0143	0,9860	3077,1	52,6	3,42	723,80	2,31	2347,61			
Summe						3077,13	52,64	3,42	723,80	2,31	2347,61			
Verluste (Messwerte)														
absolut						-96,96	-32,74	-0,10	-22,76	-0,07	-74,02			
prozentual						-3,05%	-4,1%	-2,96%	-3,05%	-3,01%	-3,06%			
Aus tretende Ströme (Verbrennungsrechnung)														
Reingas	60,7	3174,0	950	1,0936	1,0000	3174,1	58,5	3,52	746,56	2,38	2421,63			
Summe						3174,09	58,55	3,52	746,56	2,38	2421,63			
Verluste (Verbrennungsrechnung)														
absolut						0,00	-26,84	0,000	0,000	0,000	0,000			
prozentual						0,00%	-50,2%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%			
NO ₂ -Umwandlungsrate														
N-Strom durch das LöMi				[kg/h]	0,442	Reingasvolumenstrom, trocken [m³/h]		3087,3						
N-Strom in NO ₂ im Reingas				[kg/h]	0,0501	kgN(NO ₂)/kgN(LöMi), zugeführt*100%		11,33%						
N-Strom insgesamt zugeführt				[kg/h]	2421,6	kgN(NO ₂)/kgN(gesamt) zugeführt*100%		0,002%						
gemessene Temperaturen								theoretische Ablufttemp. (Verluste berücksichtigt)						
Massen-strom [kg/h]	Wärme-kap. c _p [kJ/kgK]	Tem- peratur [°C]	Enthal- piestrom [kW]	Wärme-kap. c _p [kJ/kgK]	Tem- peratur [°C]	Enthal- piestrom [kW]								
Massen- und Energiebilanz Brennraum								Transmissionsverluste [kW]						
Abluft Kopf (vorgewärmt)	2299,4	1,0899	875,4	609,4	1,0903	879,7	612,7	Gesamt (per Definition)			20,00			
Spülluft Kopf (vorgewärmt)	455,1	1,0886	862,3	118,7	1,0903	879,7	121,3	Regeneratoren			6,00			
Sperrluft (durch Reg)	144,2	1,0899	875,4	38,2	1,0903	879,7	38,4	Brennraum			7,80			
Brennerluft	53,0	1,0092	29,5	0,4	1,0092	29,5	0,4	Reingasklappen und Kamin			6,20			
Erdgas Brenner	3,9	1,9565	27,7	43,4	1,9565	27,7	43,4	Gesamt (Messwerte)			32,74			
Erdgas Flamesless	0,0	1,9565	27,7	0,0	1,9565	27,7	0,0	Regeneratoren			10,03			
Transmissionsverlust QT				7,80			7,80	Brennraum			13,29			
Reingas Kopf	2955,5	1,09547	898,781	808,4	1,09547	898,781	808,4	Reingasklappen und Kamin			9,42			
Bilanzfehler absolut	0,0			-6,0			0,0	Abweichung			absolut 12,74			
											prozent. 63,7%			
Massen- und Energiebilanz Regeneratoren														
Abluft Eintritt	2299,4	1,0091	27,7	17,8	1,0091	27,7	17,8							
Spülluft Eintritt	455,1	1,0093	30,4	3,88	1,0093	30,4	3,9							
Sperrluft (durch Reg)	144,2	1,0103	41,0	1,66	1,0103	41,0	1,7							
Reingas Kopf	2955,5	1,0955	898,8	808,4	1,0955	898,8	808,4							
Transmissionsverlust QT				6,00			6,00							
Abluft Kopf (vorgewärmt)	2299,4	1,0899	875,4	609,4	1,0903	879,7	612,7	Brennstoff			[kJ/kg] 40247,2			
Spülluft Kopf (vorgewärmt)	455,1	1,0886	862,3	118,7	1,0903	879,7	121,3	Abluft			[kJ/kg] 0,0			
Sperrluft (durch Reg)	144,2	1,0899	875,4	38,2	1,0903	879,7	38,4	Reingas			[kJ/kg] 0,1			
Reingas Austritt	2955,5	1,0153	71,6	59,7	1,0153	64,0	53,4							
Bilanzfehler absolut	0,0			-0,3			0,0							
Theoretische Energieströme														
Reingas* bei Umgebungs-T	2955,5	1,0113	27,7	23,0	1,0113	27,7	23,0							
Abluftvorwärmgrad														
mittels Temperaturen				97,3%			97,8%							
Abluftvorwärmung				75,3%	591,6		75,7%	594,8						
Reingasabkühlung				95,3%	748,7		96,1%	755,0						
Ab- & Spülluft Vorwärmung				89,9%	706,4		95,4%	749,0						

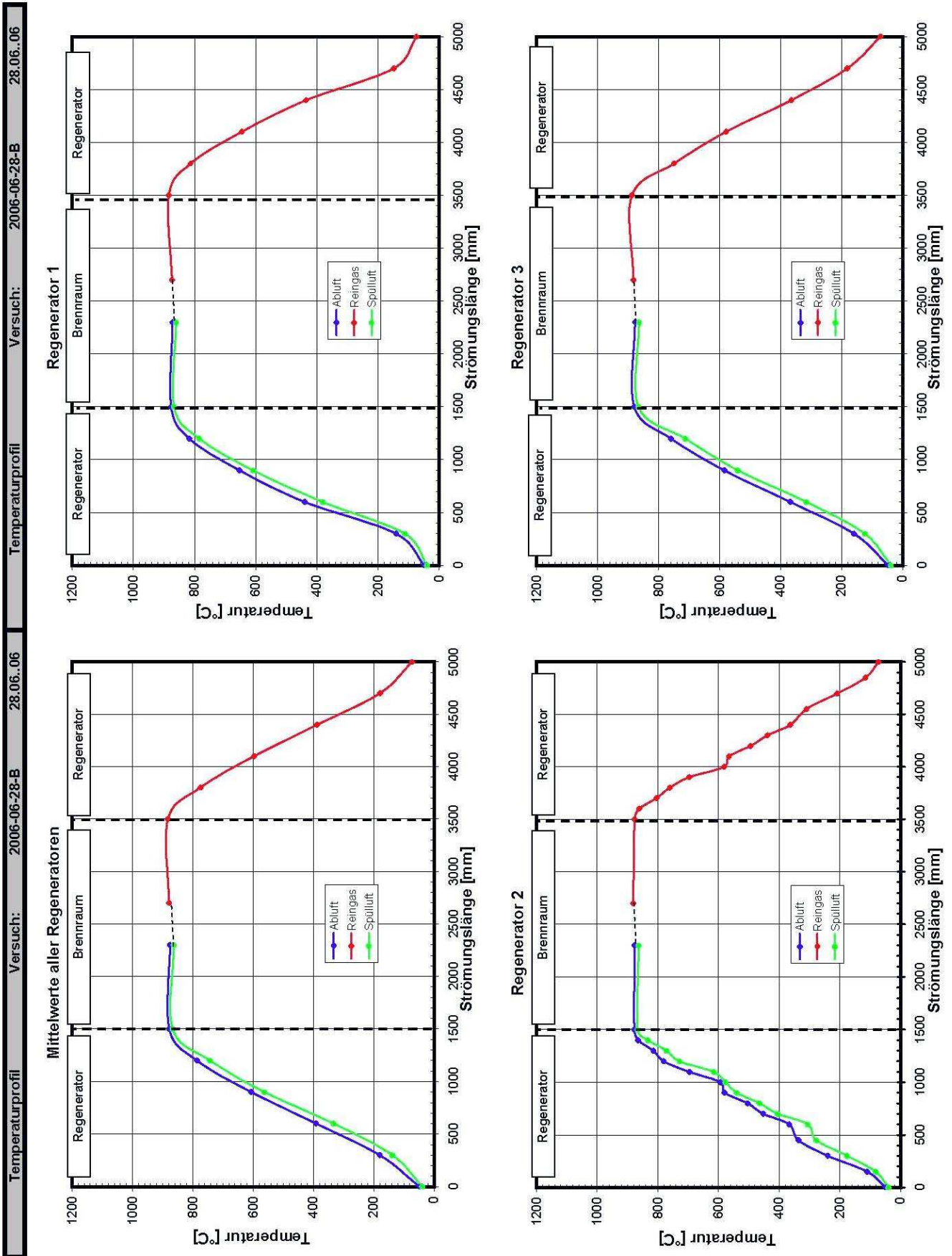
A2.3: Versuchsauswertung (Beispiel) – Bilanz.

Temperaturverlauf ortsfest: Regenerator 2 2006-06-28-B 28.06..06

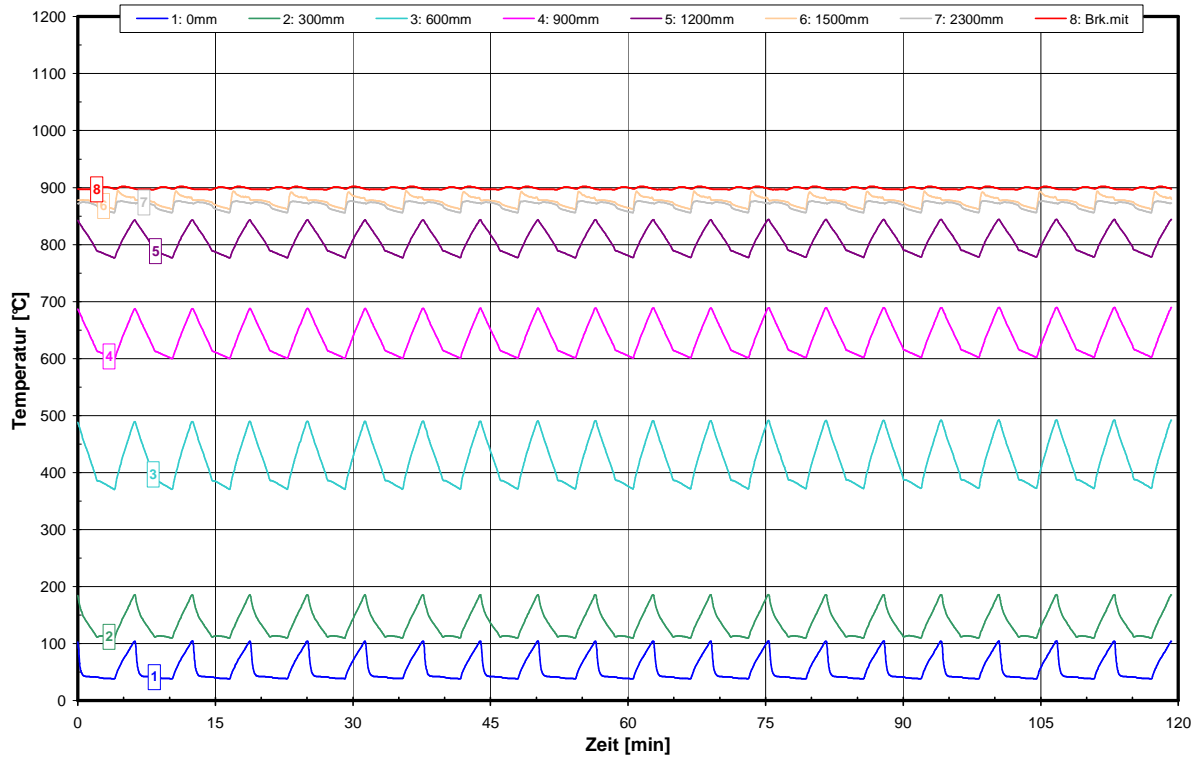


A2.4: Versuchsauswertung (Beispiel) – Zyklusverlauf Regeneratortemperaturen.

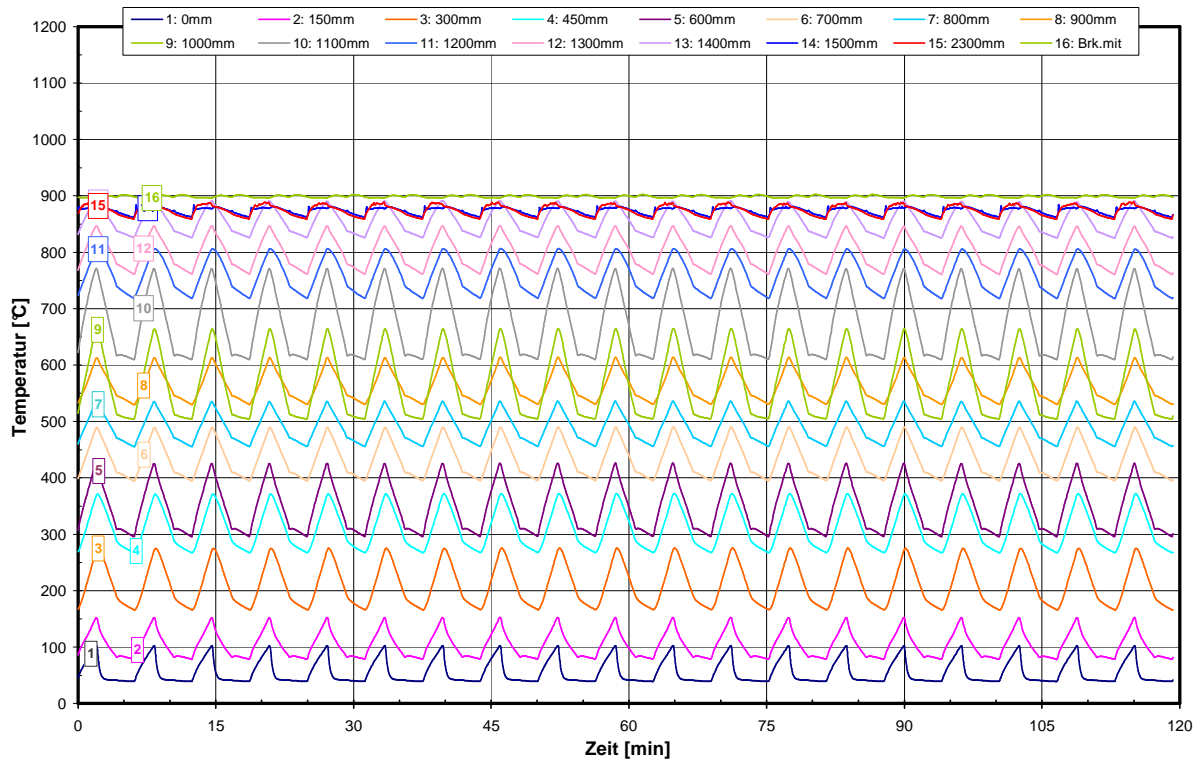
A2.5: Versuchsauswertung (Beispiel) – Temperaturprofile der Regeneratoren.



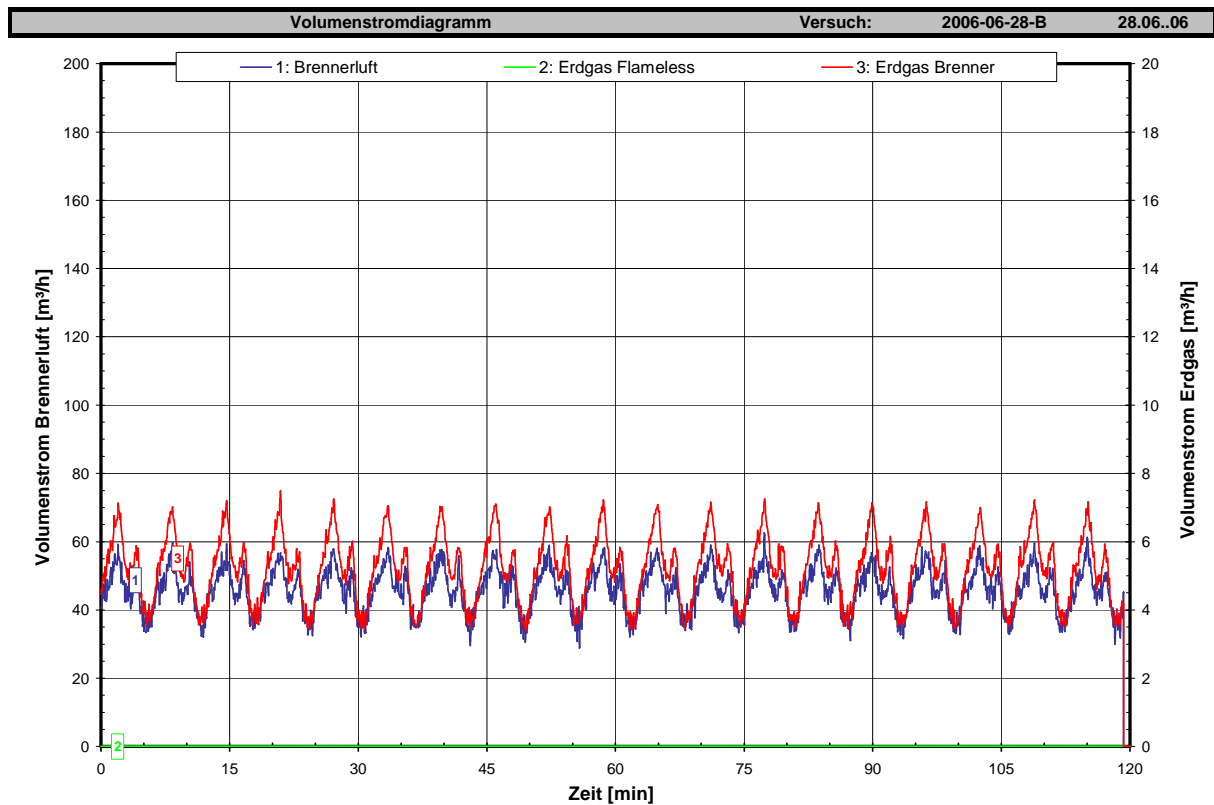
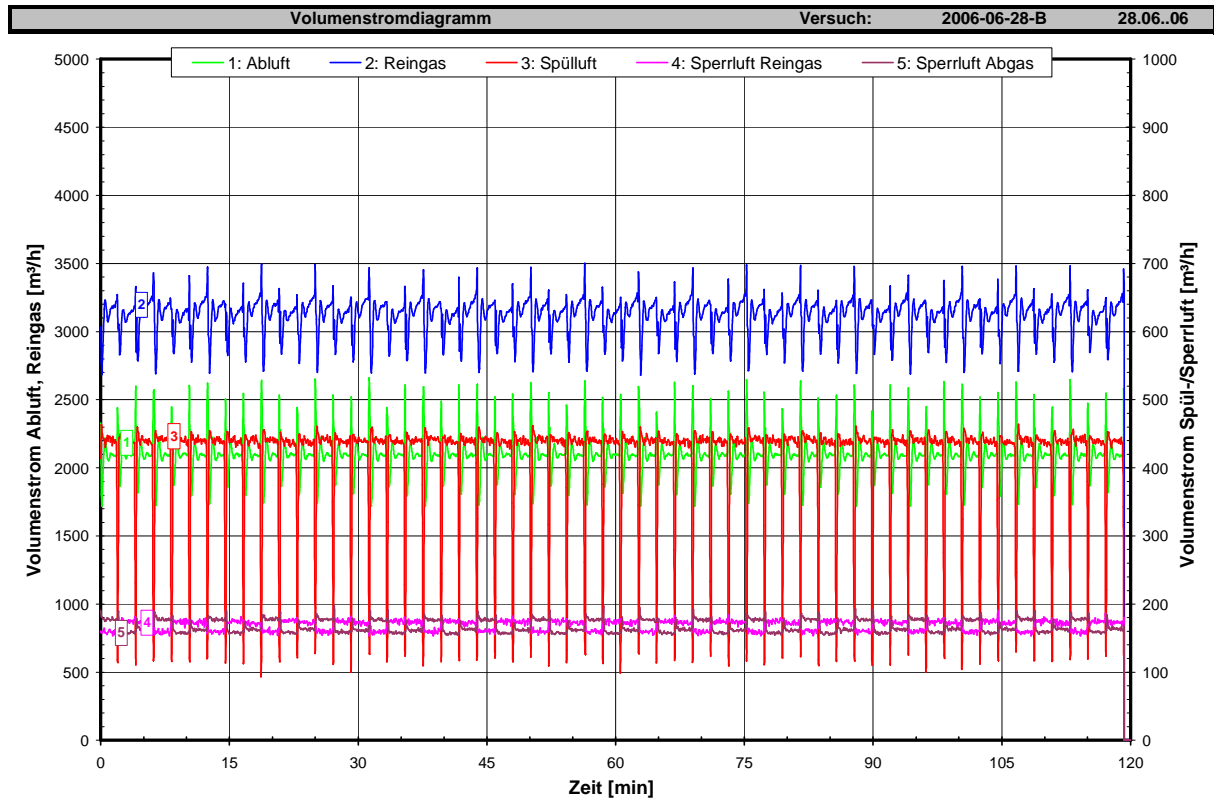
Temperaturdiagramm Regenerator 1 Versuch: 2006-06-28-B 28.06..06



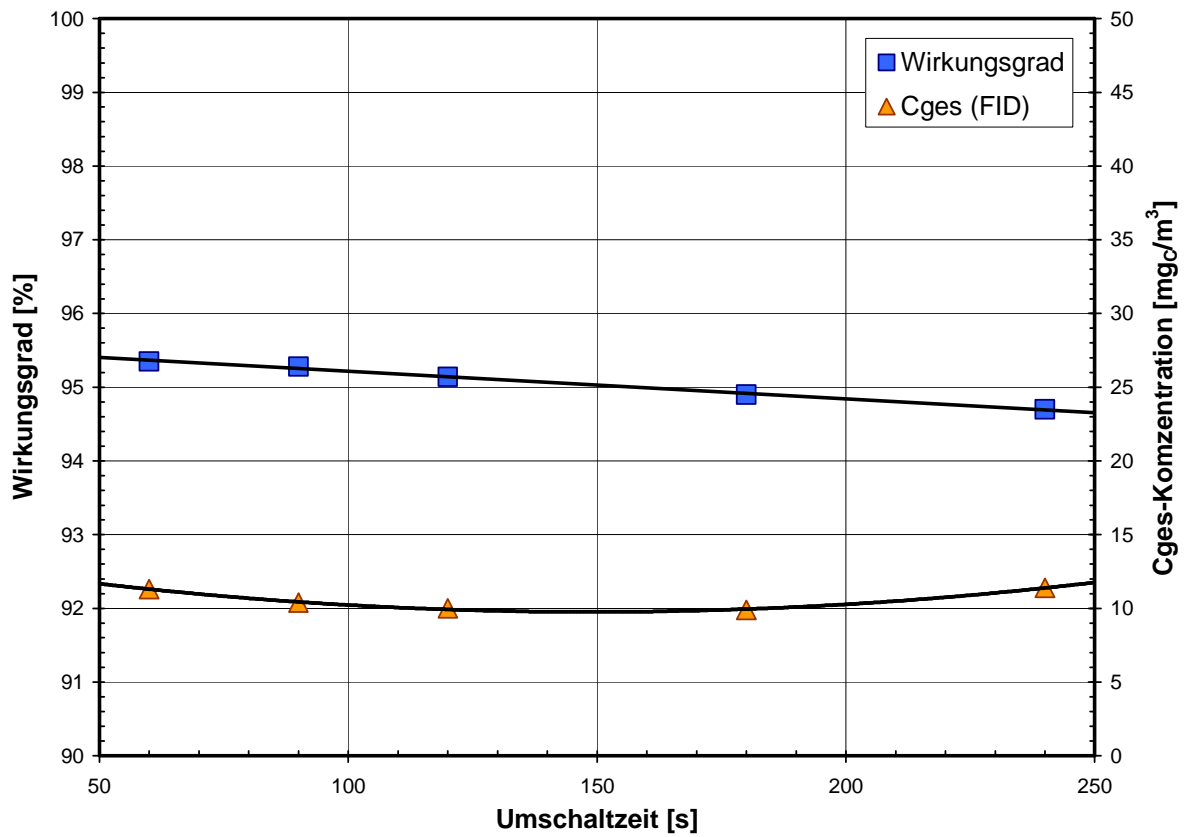
Temperaturdiagramm Regenerator 2 Versuch: 2006-06-28-B 28.06..06



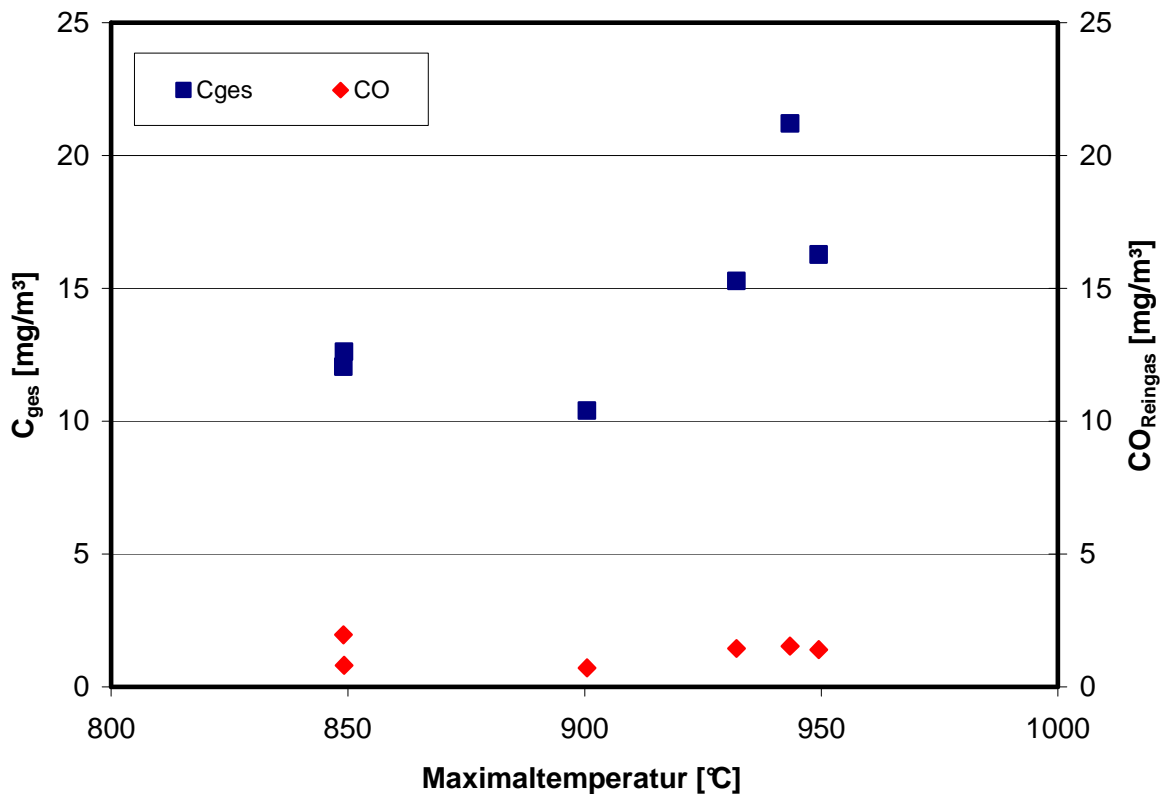
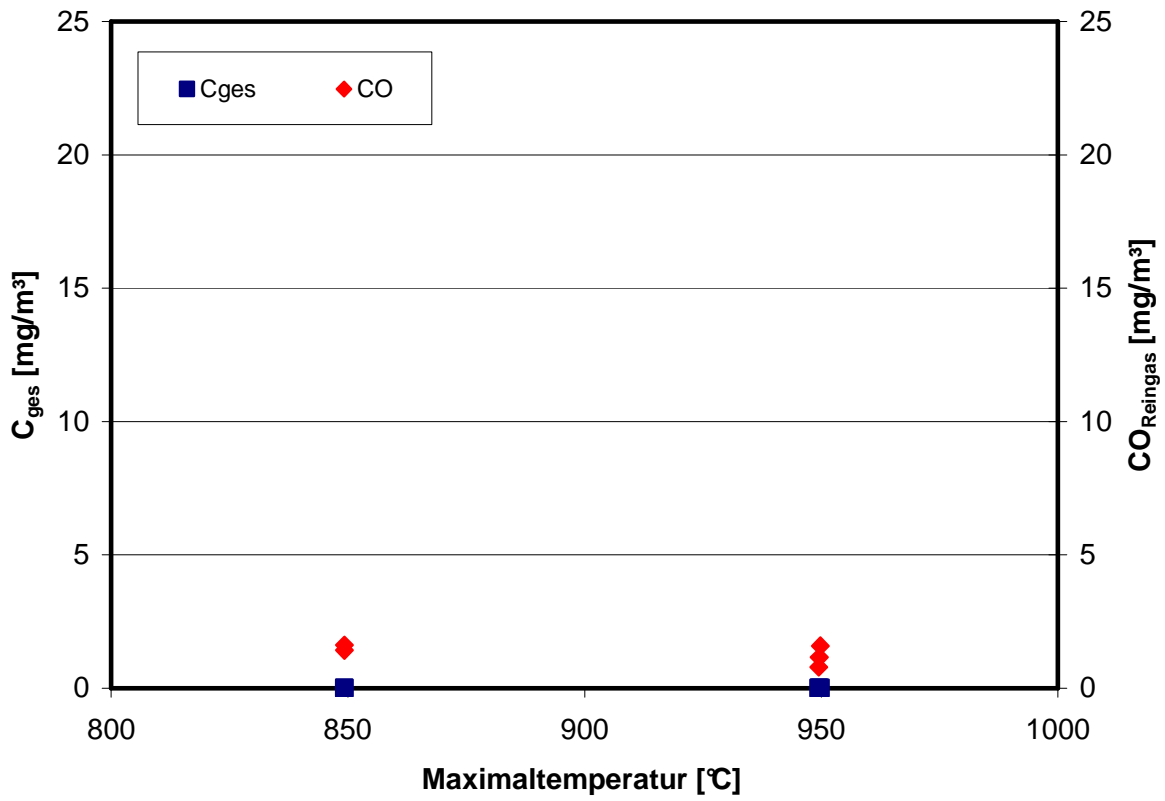
A2.6: Versuchsauswertung (Beispiel) – Zeitlicher Temperaturverlauf der Regeneratoren.



A2.7: Versuchsauswertung (Beispiel) – Zeitlicher Verlauf der Volumenströme.

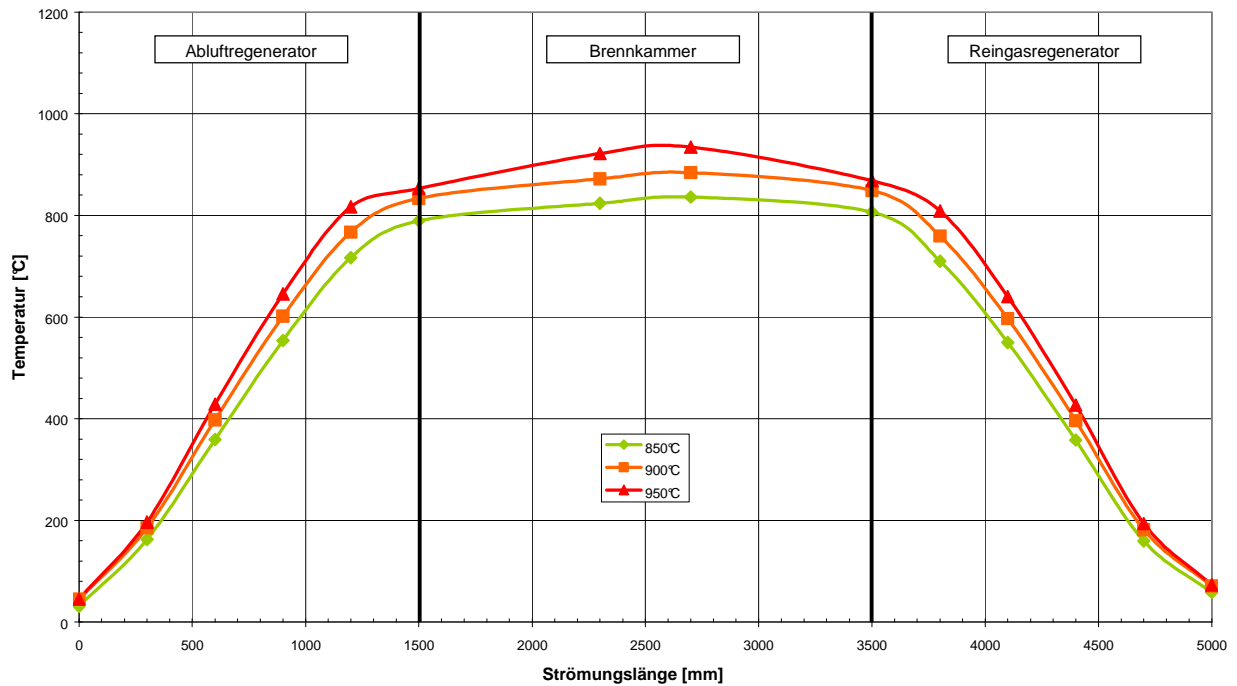


A2.8: *Abhängigkeit des Wirkungsgrades und der C_{ges} -Konzentration (Kontrollwert) im Reingas von der Umschaltzeit (Flameless-Betrieb).*

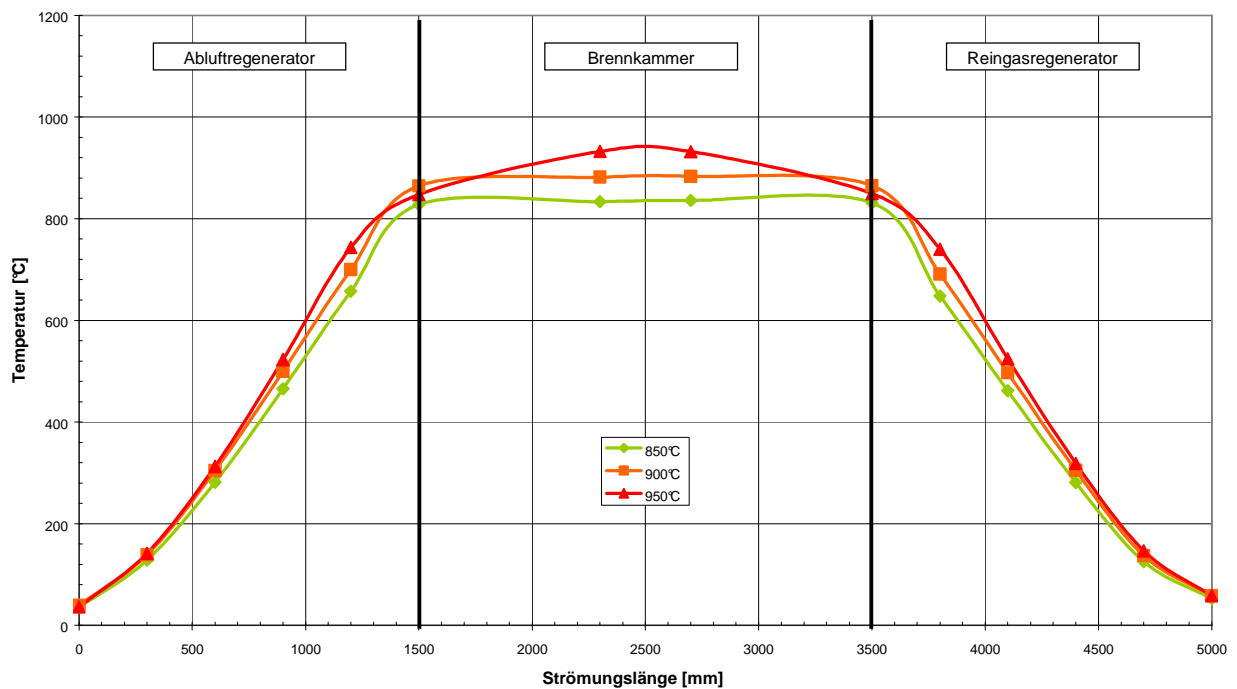


A2.9: Gemessene Konzentrationen unverbrannter Bestandteile im Reingas in Abhängigkeit der Temperatur (oben: Brennerbetrieb, unten: Flamelessbetrieb).

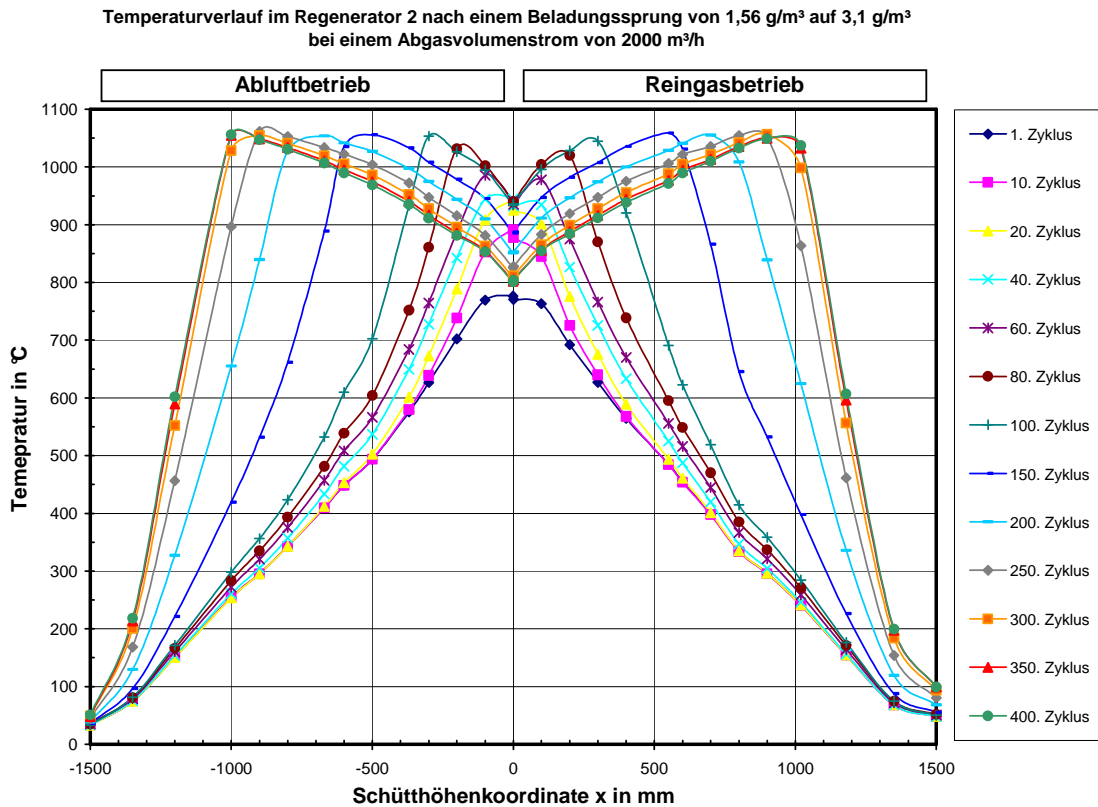
Mittelwerte aller Regeneratoren
 Brennerbetrieb, 2000 m³/h, Umschaltzeit = 120 sec.



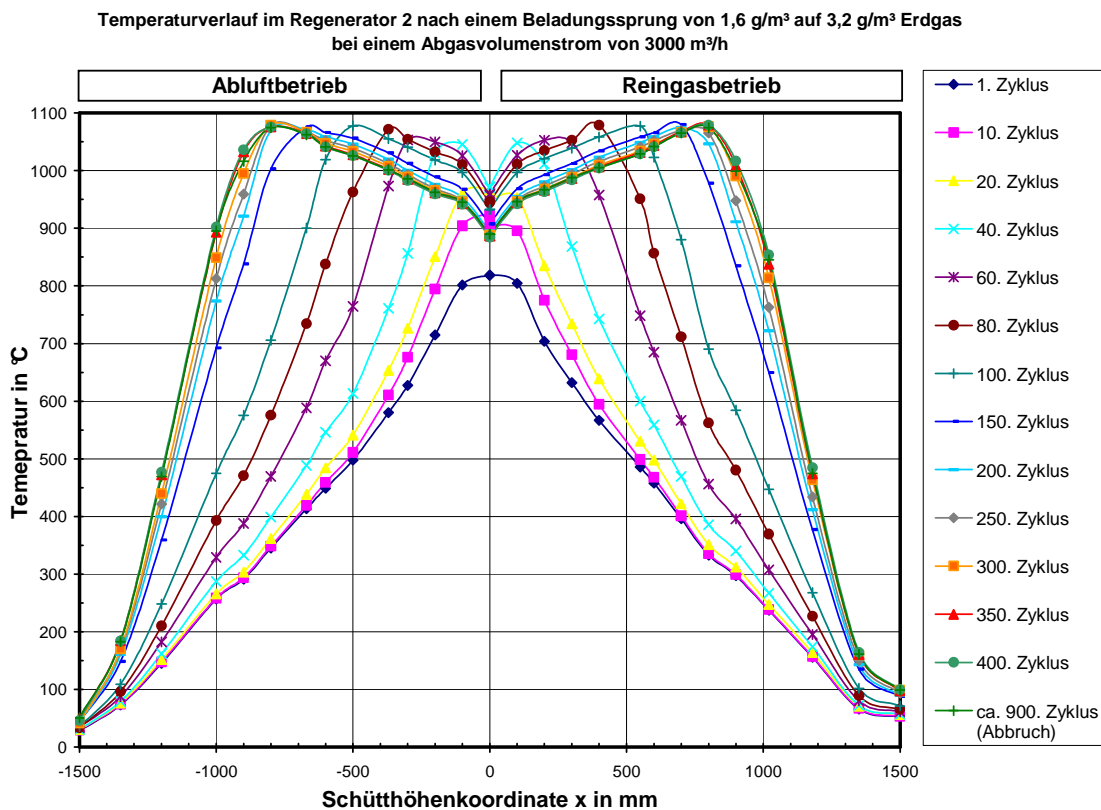
Mittelwerte aller Regeneratoren
 Flamelessbetrieb, 2000 m³/h, Umschaltzeit = 120 sec.



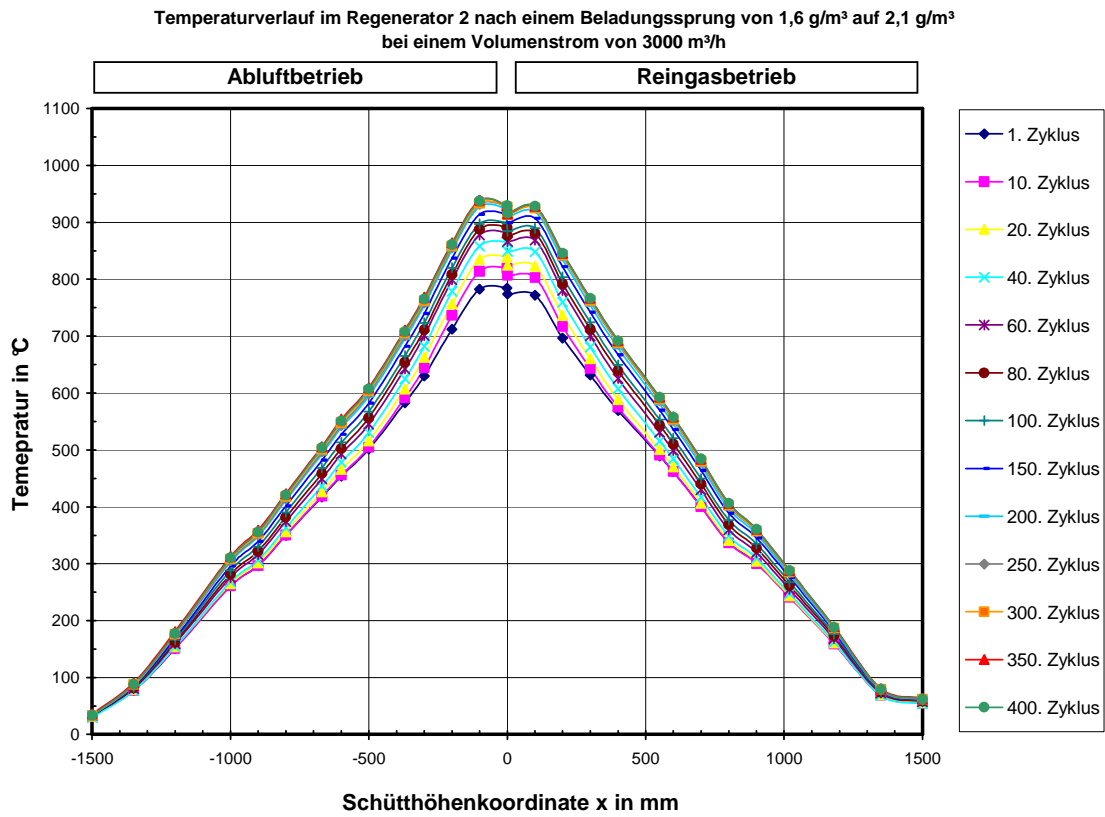
A2.10: Gemessene Temperaturprofile für verschiedene Brennkammer-Solltemperaturen (oben: Brennerbetrieb, unten: Flamelessbetrieb).



A2.11: Veränderung des Regenerator-Temperaturprofils im Flamelessbetrieb nach einer Verdopplung der Beladung in Teillast.

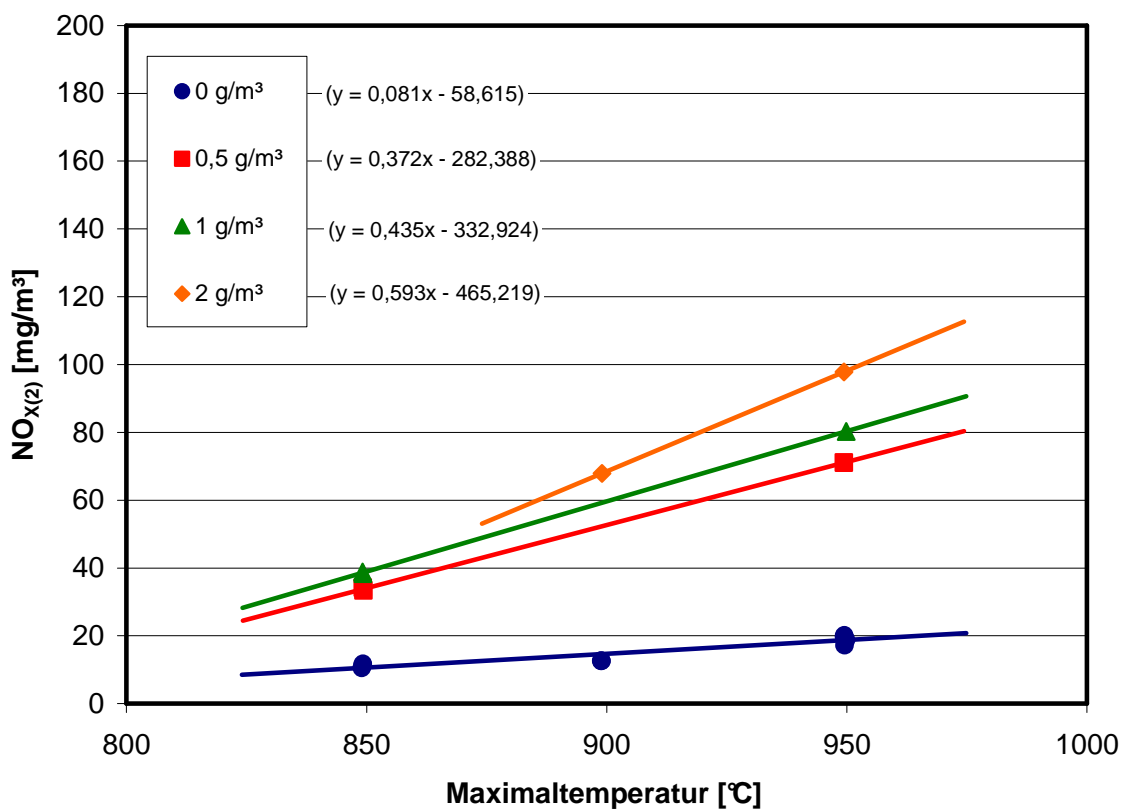
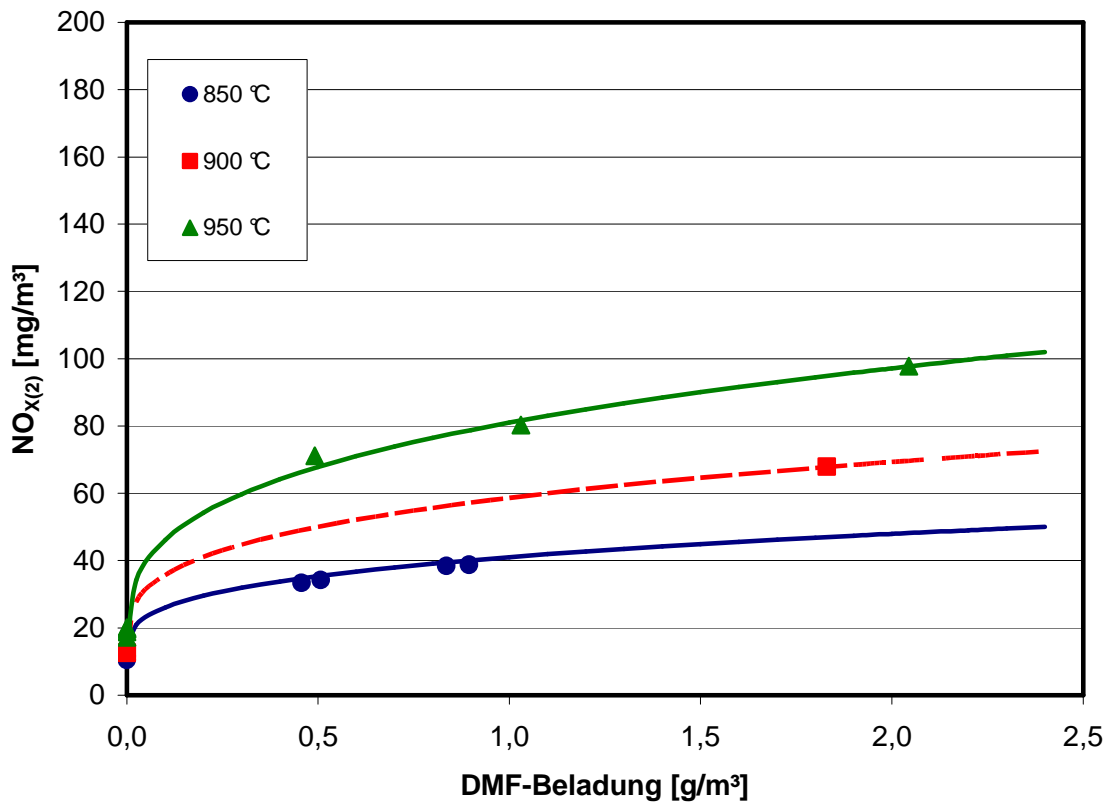


A2.12: Veränderung des Regenerator-Temperaturprofils im Flamelessbetrieb nach einer Verdopplung der Beladung in Vollast.

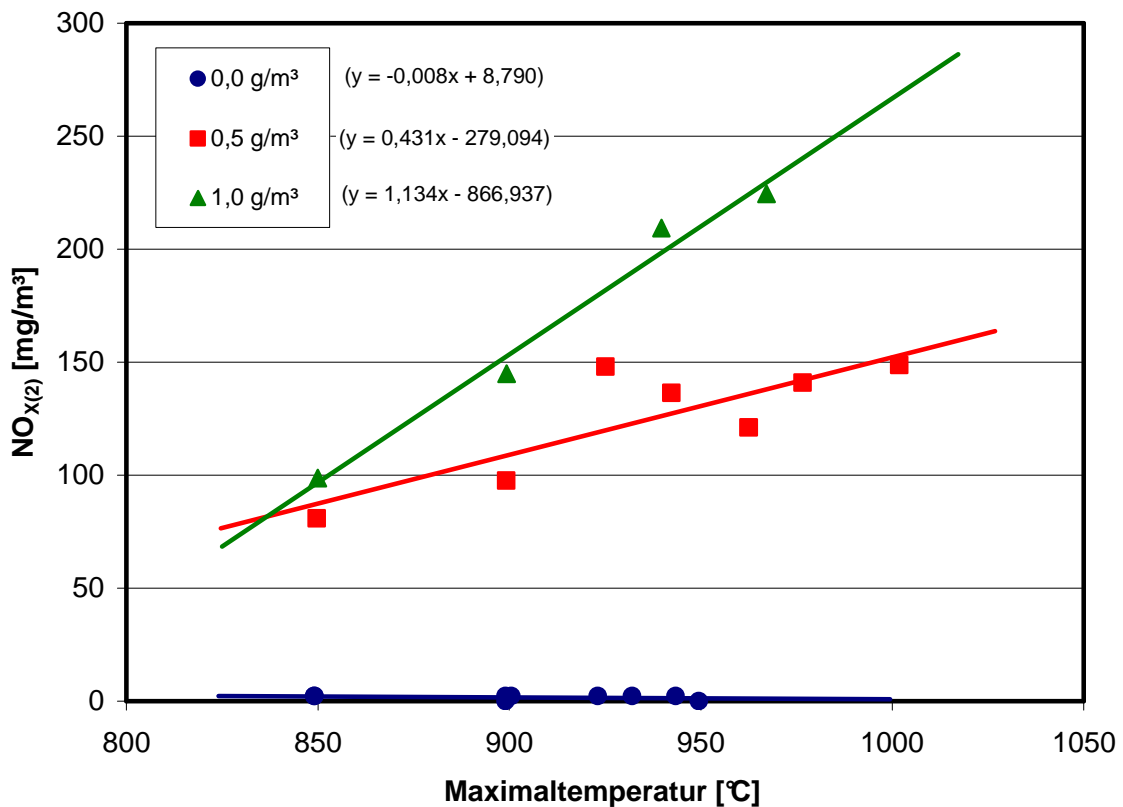
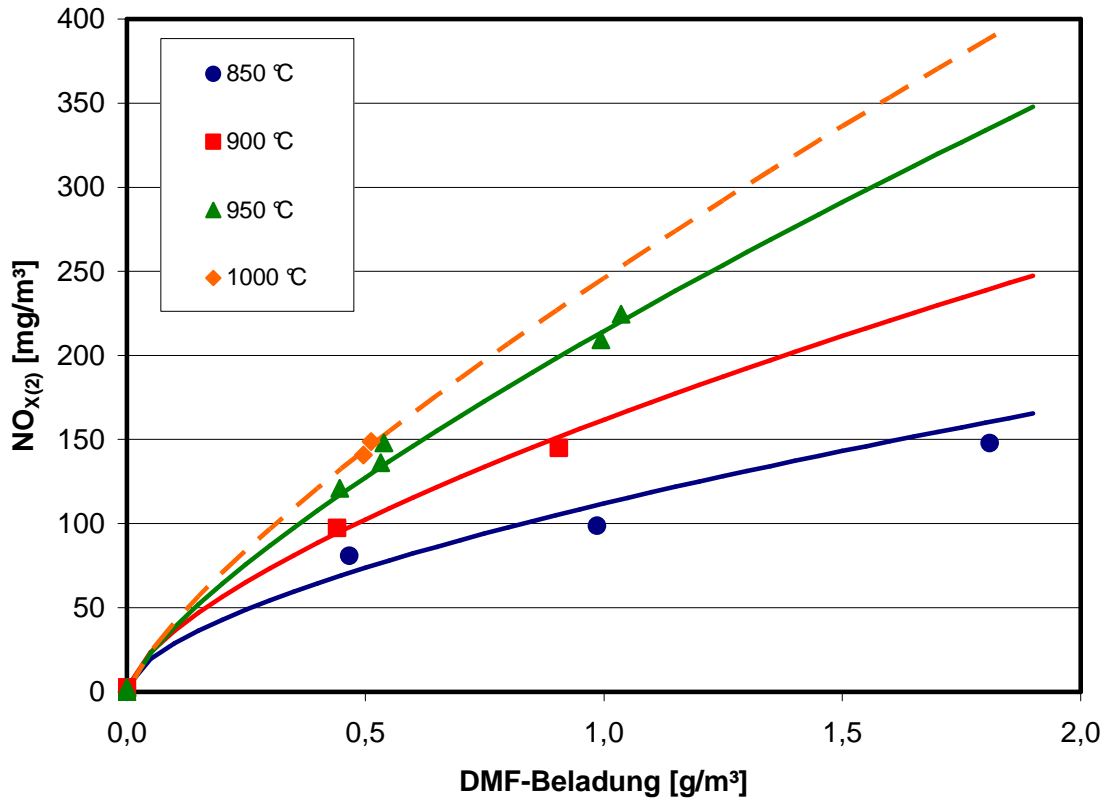


A2.13: Veränderung des Regenerator-Temperaturprofils im Flamelessbetrieb nach einer Verdopplung der Beladung in Vollast.

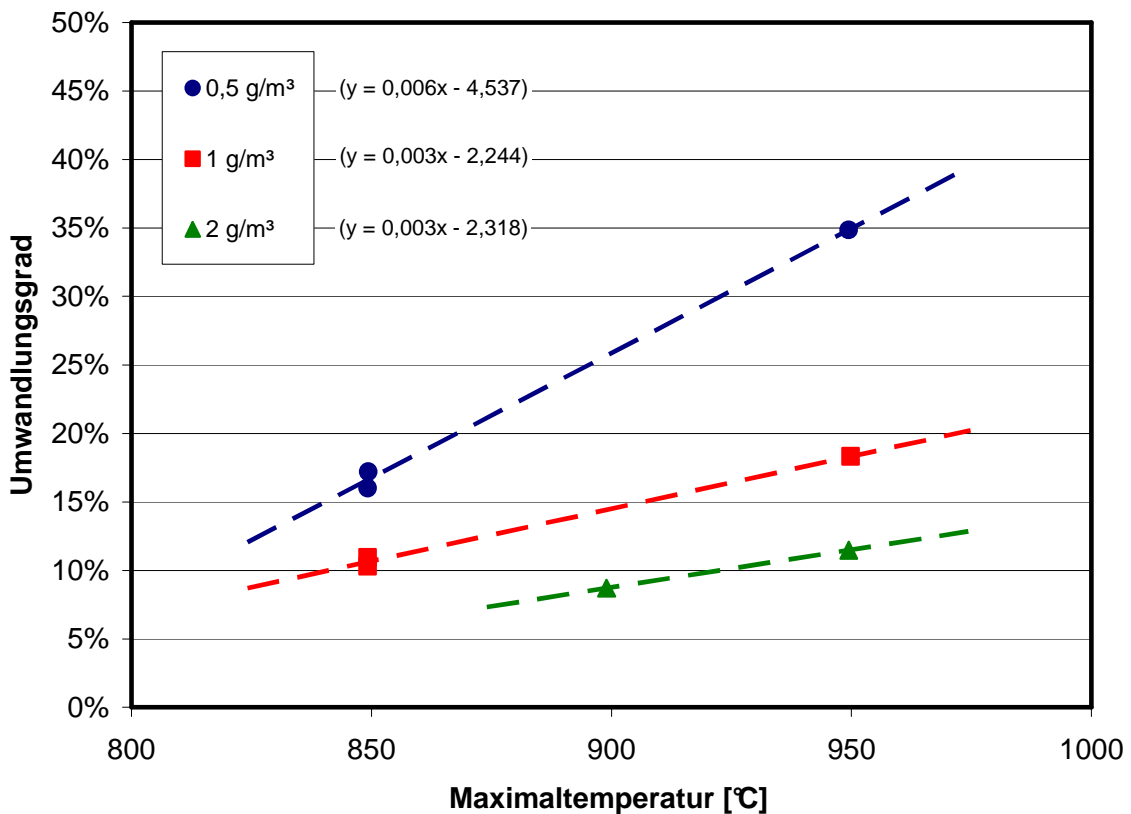
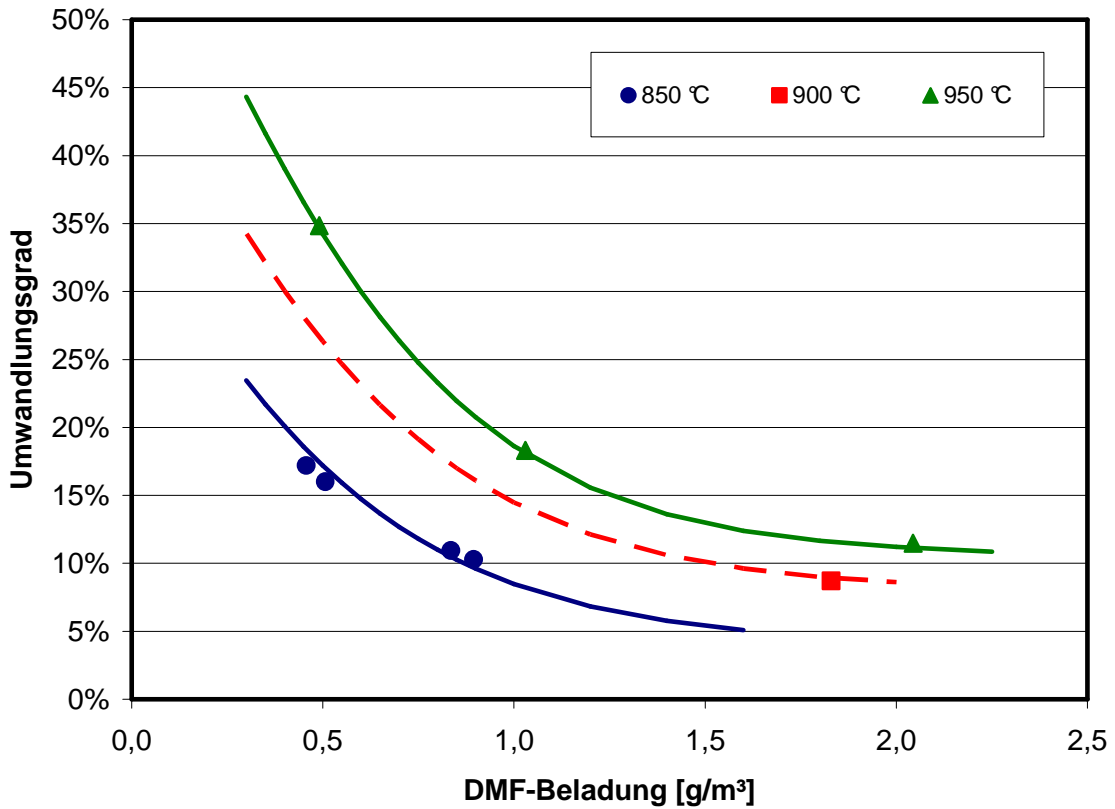
8.3 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Basisparameter



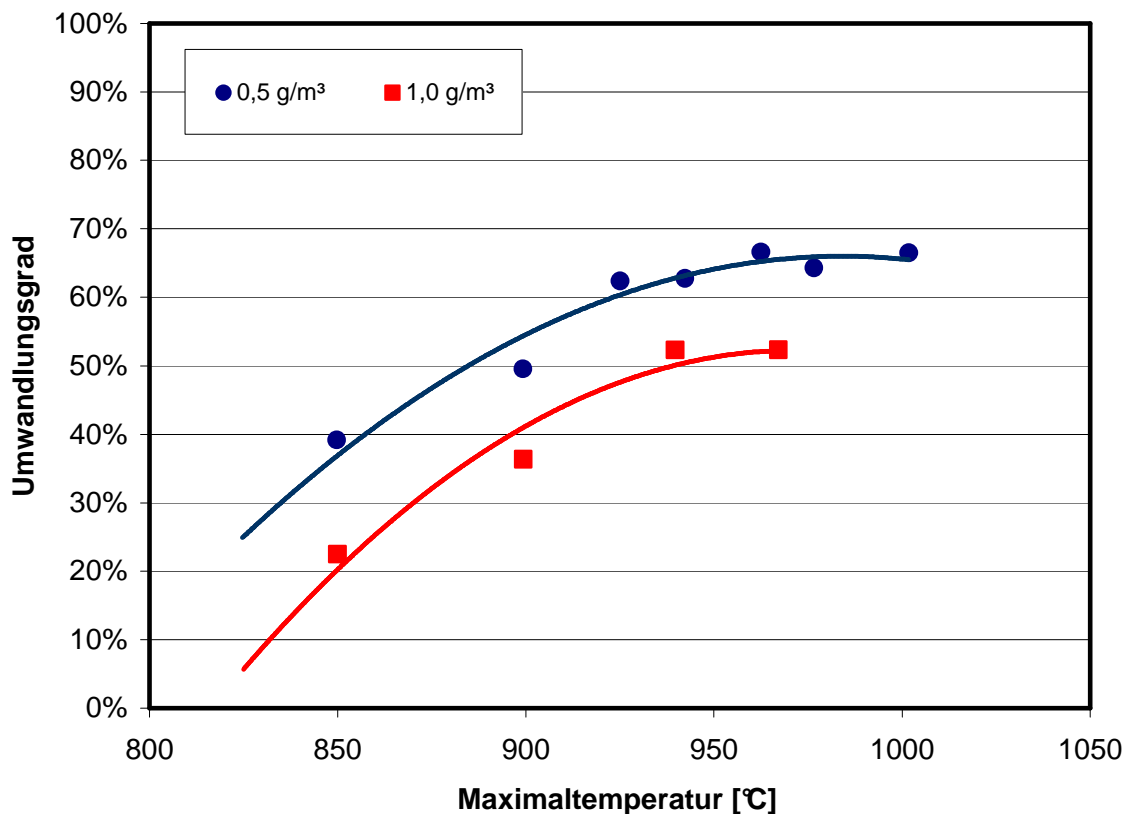
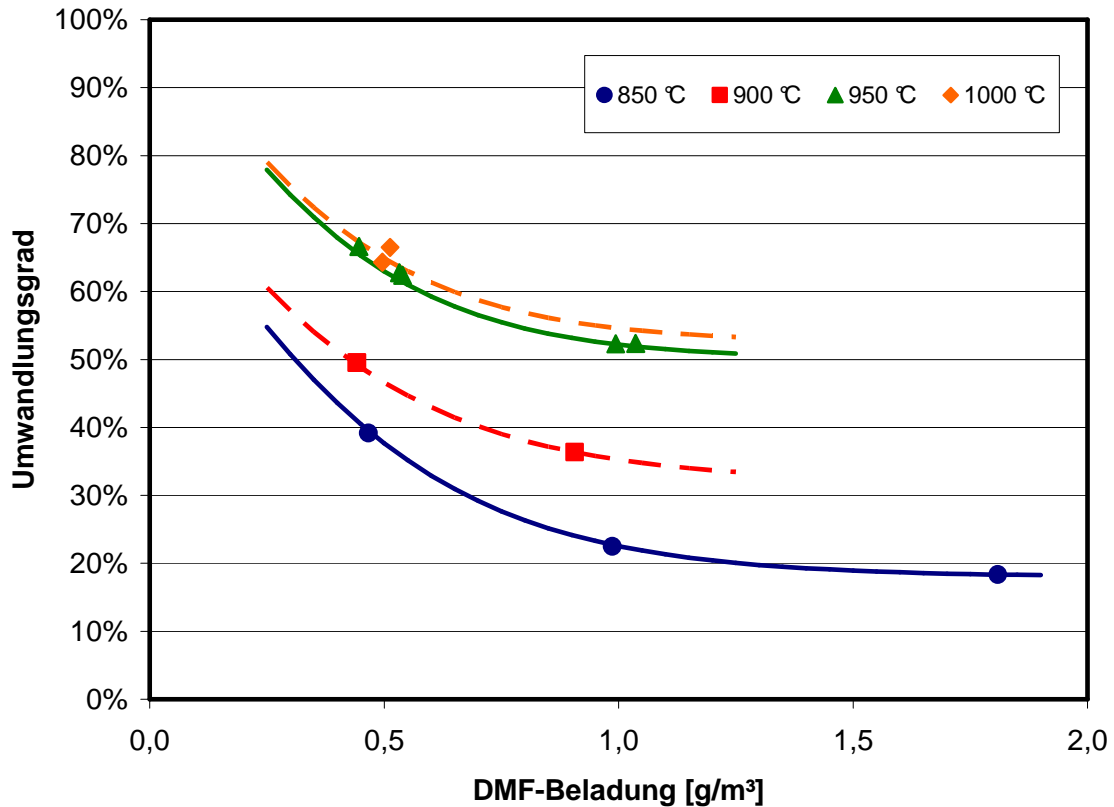
A3.1: Gemessene NO_{x(2)}-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Beladung für verschiedene Maximaltemperaturen (oben).
 Gemessene NO_{x(2)}-Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen DMF-Beladungen (unten). **(Beide Brennerbetrieb)**



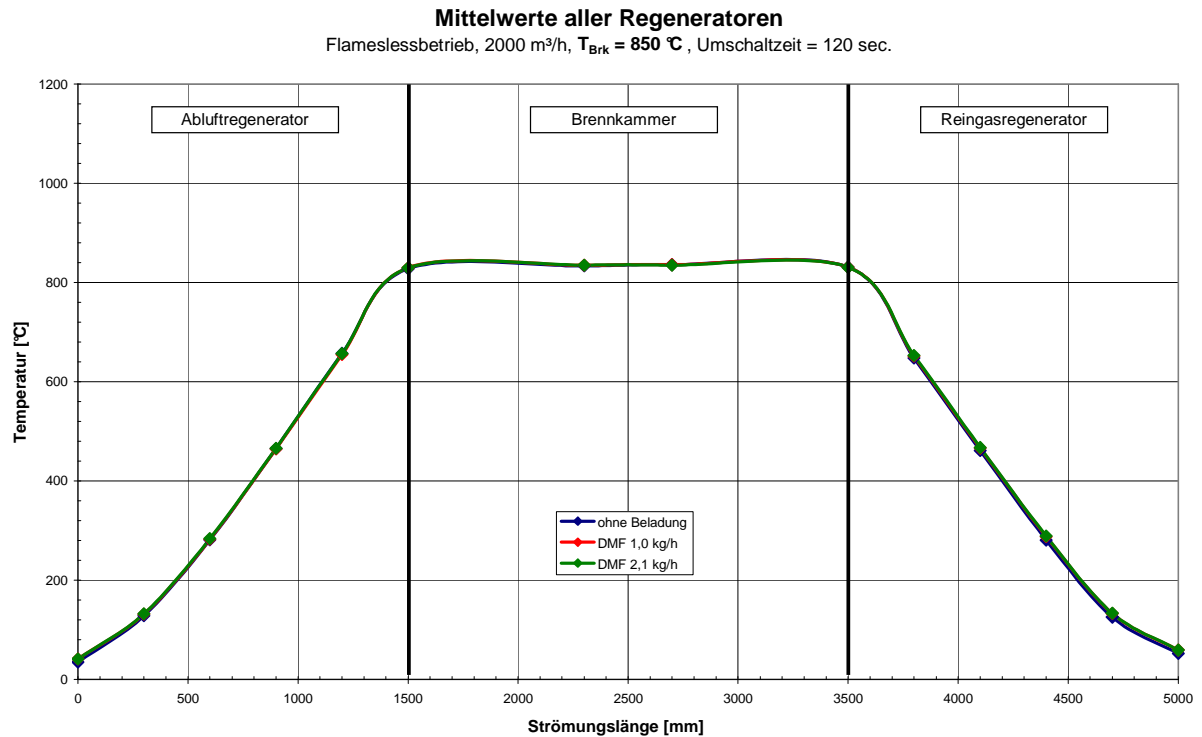
A3.2: Gemessene NO_{x(2)}-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Beladung für verschiedene Maximaltemperaturen (oben).
 Gemessene NO_{x(2)}-Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen DMF-Beladungen (unten). (Beide Flamelessbetrieb)



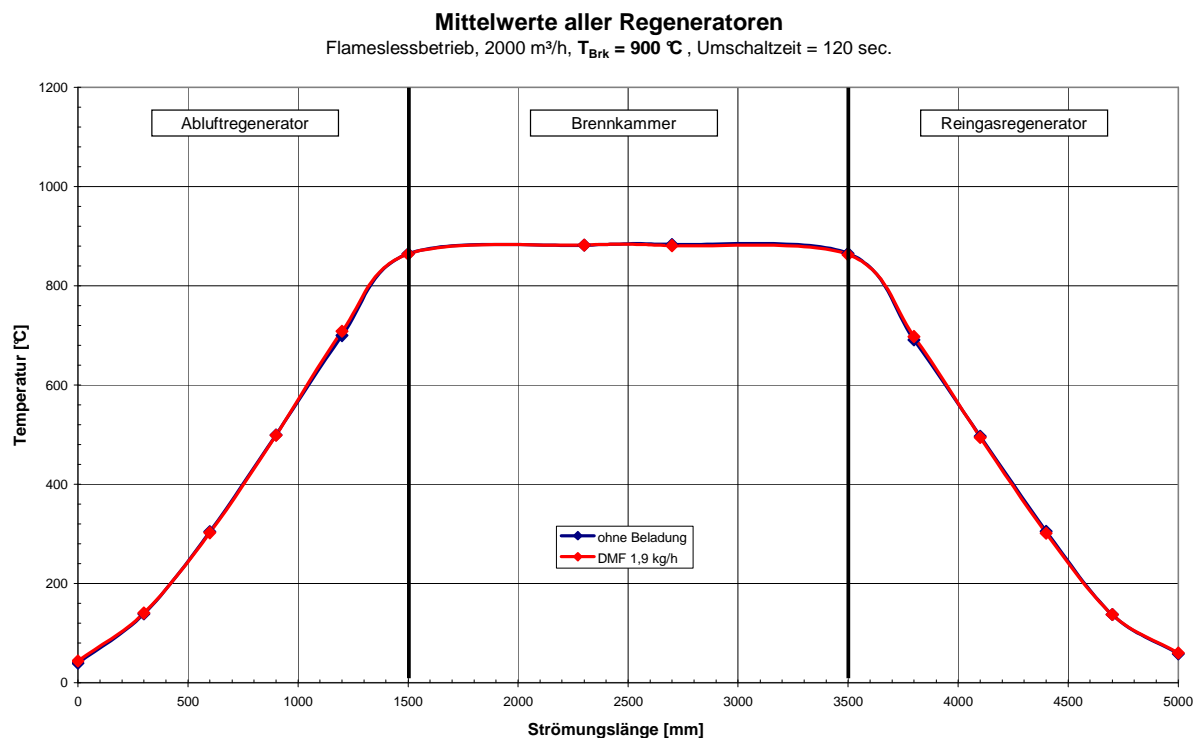
A3.3: Umwandlungsgrad von Brennstoff-Stickstoff in NO₂ in Abhängigkeit der DMF-Beladung für verschiedene Maximaltemperaturen (oben). Umwandlungsgrad von Brennstoff-Stickstoff in NO₂ in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen DMF-Beladungen (unten). (Beide Brennerbetrieb)



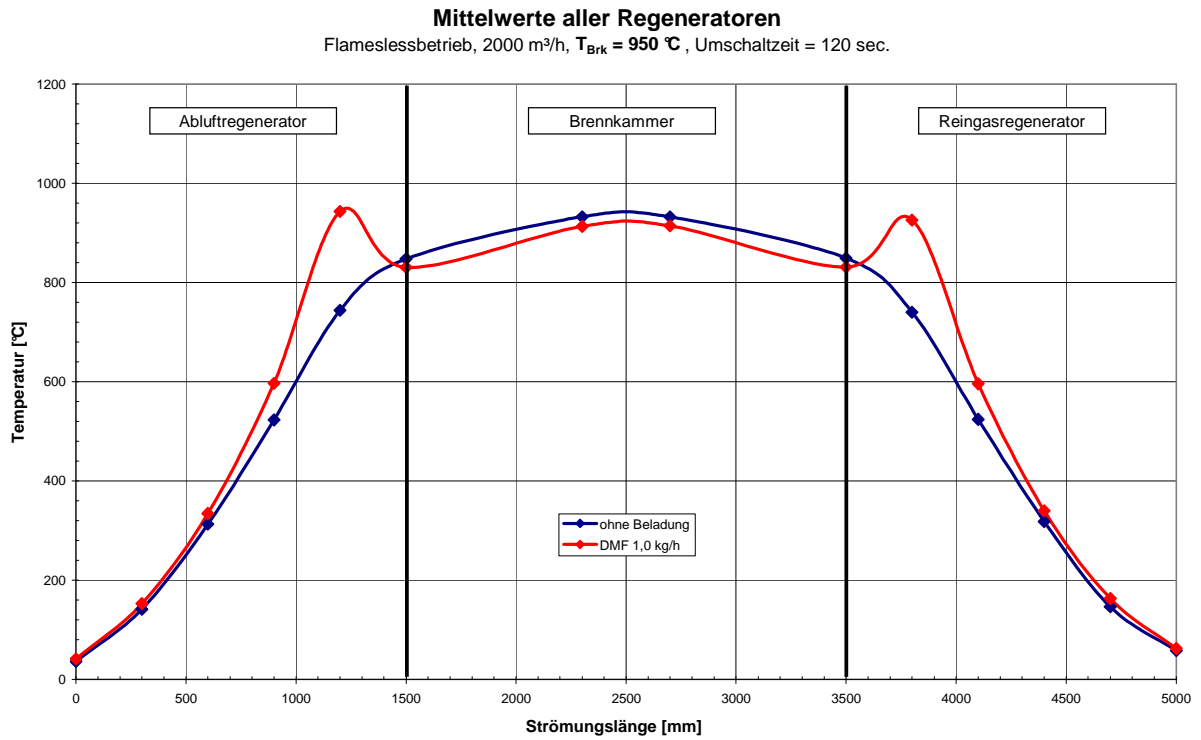
A3.4: Umwandlungsgrad von Brennstoff-Stickstoff in NO_2 in Abhängigkeit der DMF-Beladung für verschiedene Maximaltemperaturen (oben). Umwandlungsgrad von Brennstoff-Stickstoff in NO_2 in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen DMF-Beladungen (unten). (Beide Flamelessbetrieb)



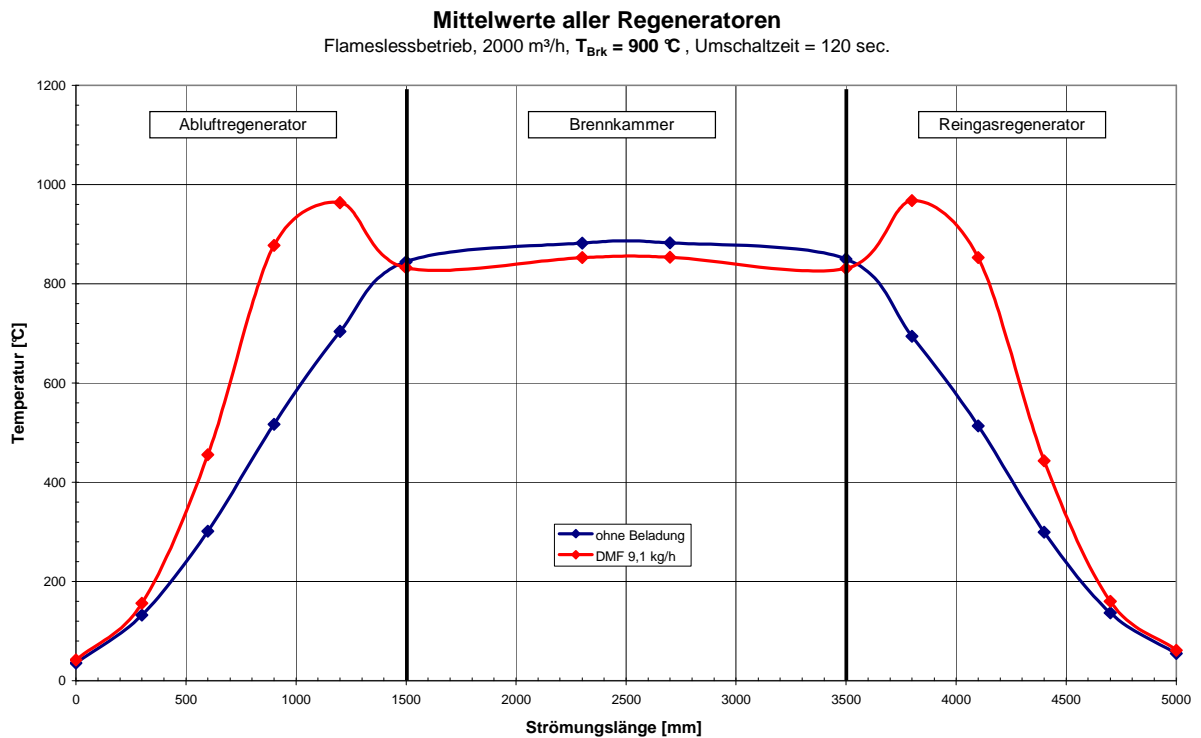
A3.5: Gemessene Temperaturprofile bei Dosierung von 1,0 kg/h bzw. 2,1 kg/h Dimethylformamid (DMF) und einer Brennkammer-Solltemperatur von 850°C.



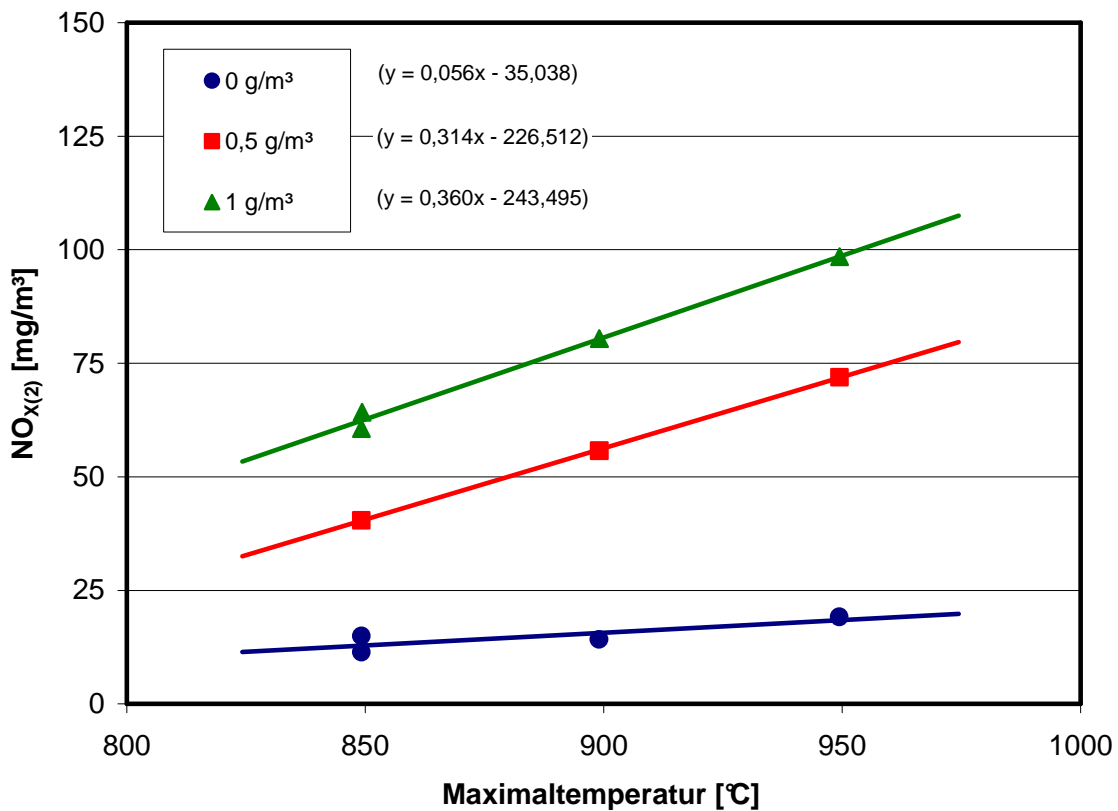
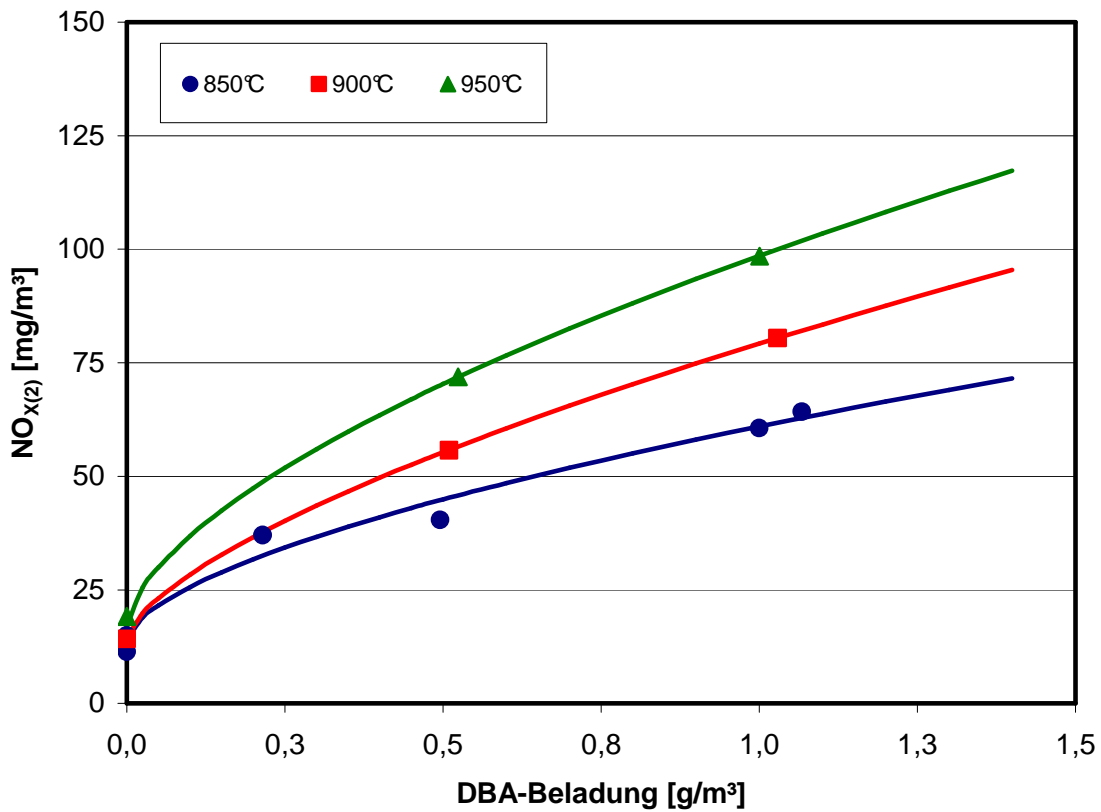
A3.6: Gemessene Temperaturprofile bei Dosierung von 1,9 kg/h Dimethylformamid (DMF) und einer Brennkammer-Solltemperatur von 900°C.



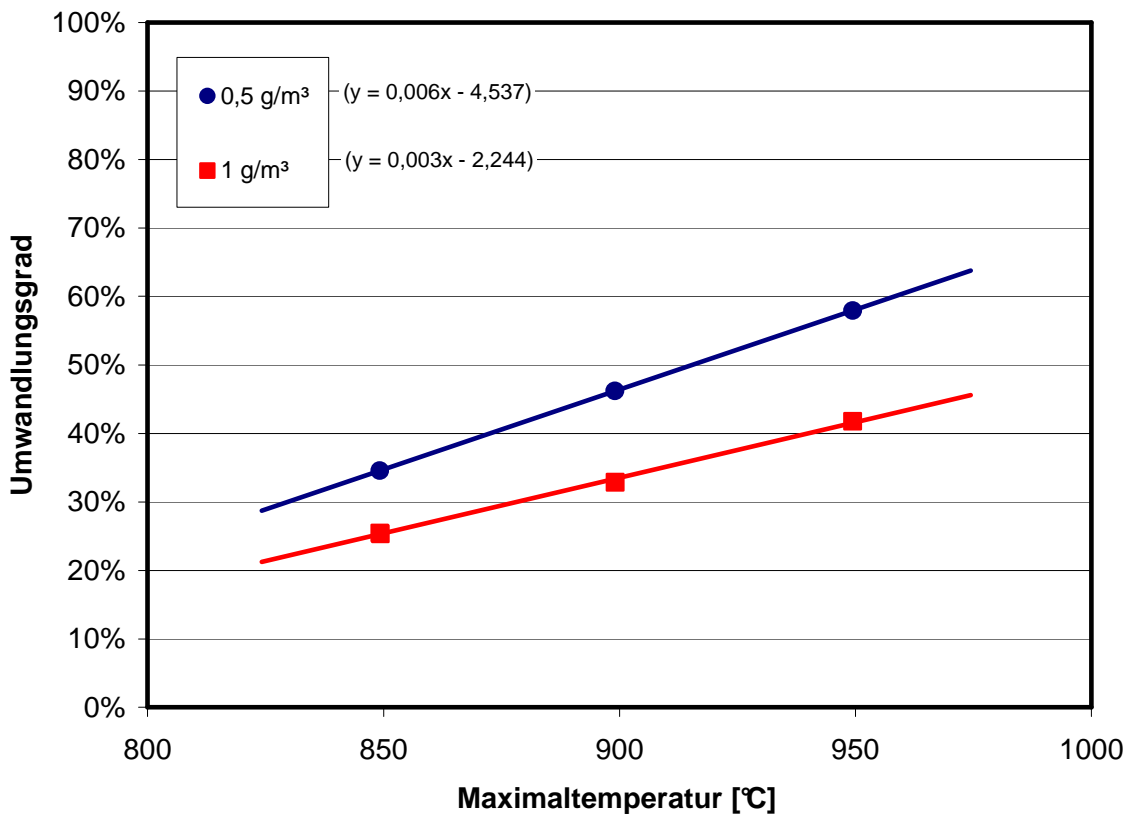
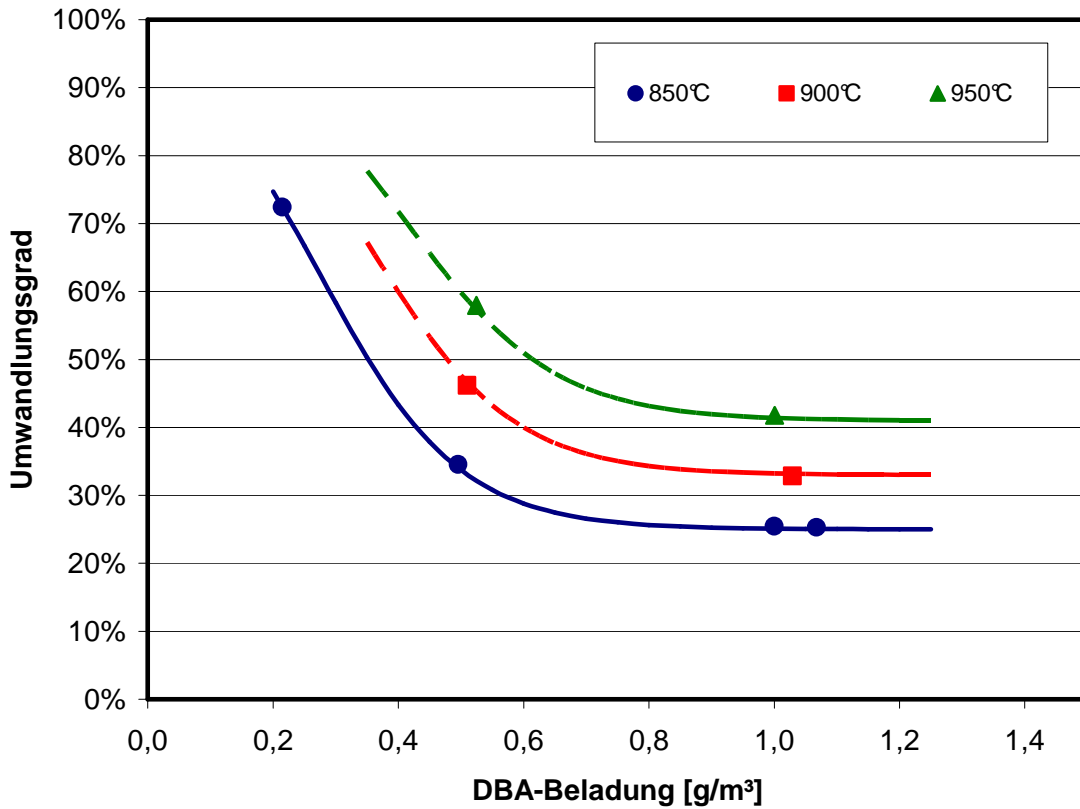
A3.7: Gemessene Temperaturprofile bei Dosierung von 1,0 kg/h Dimethylformamid (DMF) und einer Brennkammer-Solltemperatur von 950°C.



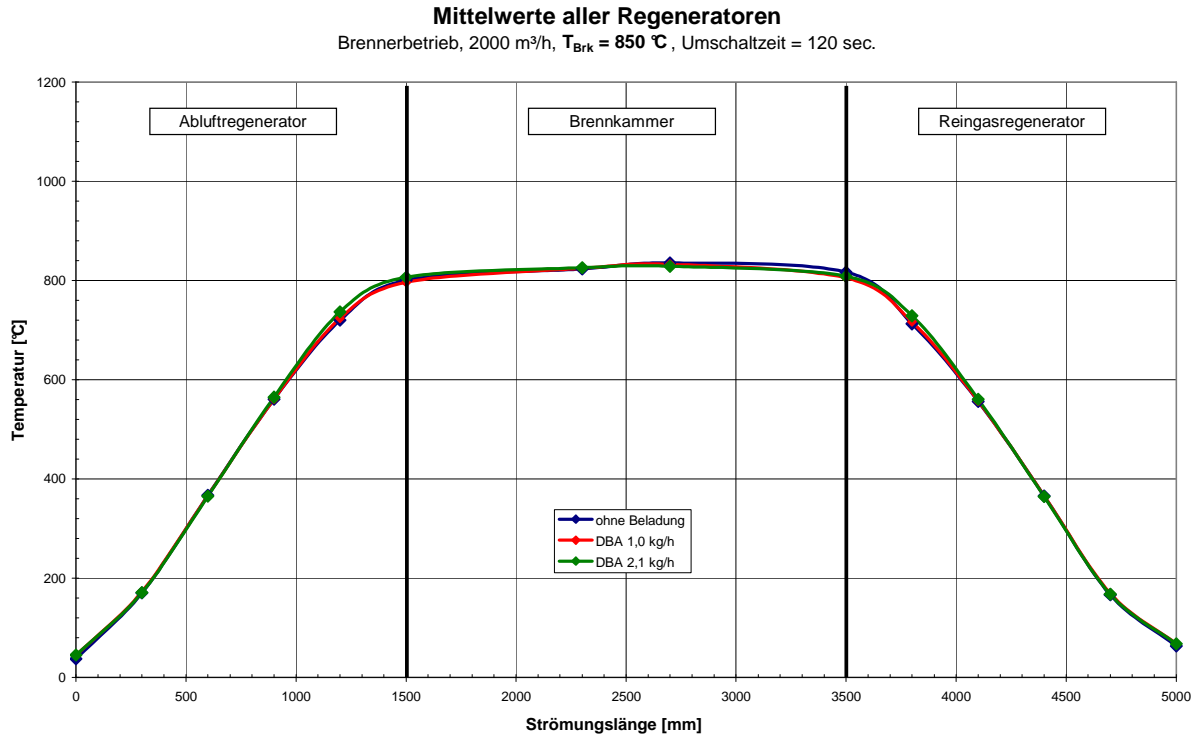
A3.8: Gemessene Temperaturprofile bei Dosierung von 9,1 kg/h Dimethylformamid (DMF) und einer Brennkammer-Solltemperatur von 900°C.



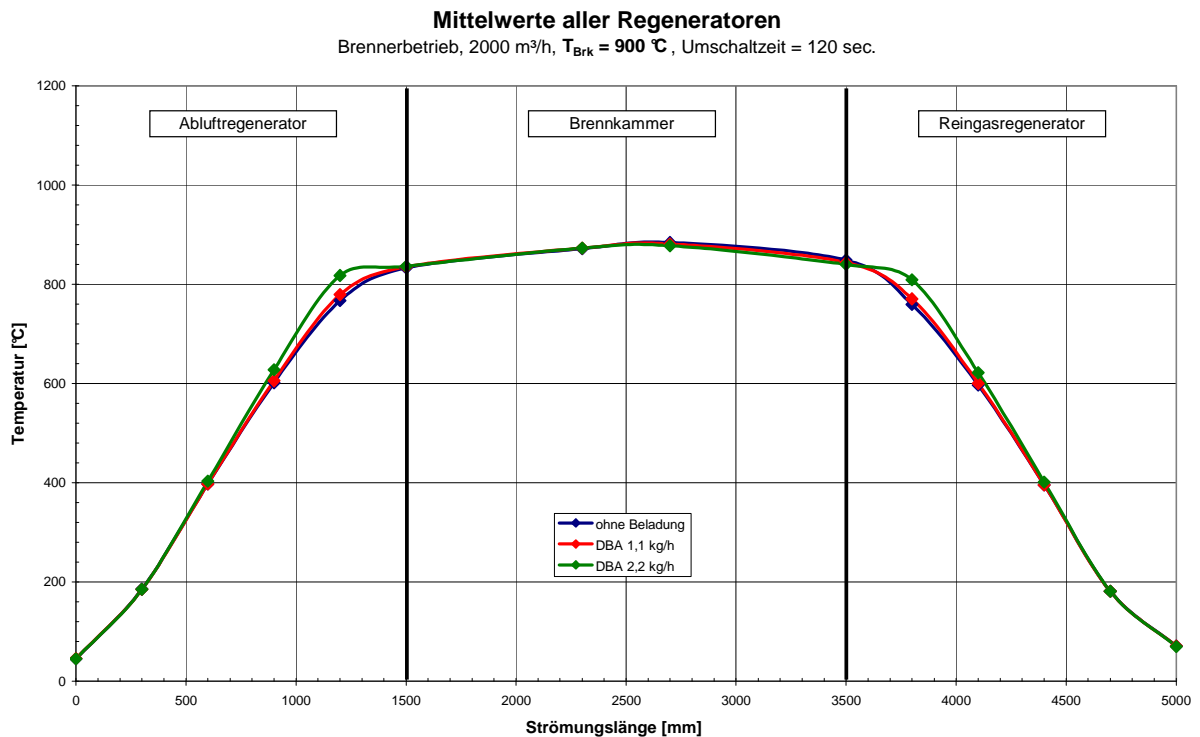
A3.9: Gemessene NO_{x(2)}-Konzentrationen in Abhängigkeit der DBA-Beladung für verschiedene Maximaltemperaturen (oben).
 Gemessene NO_{x(2)}-Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen DBA-Beladungen (unten). (Beide Brennerbetrieb)



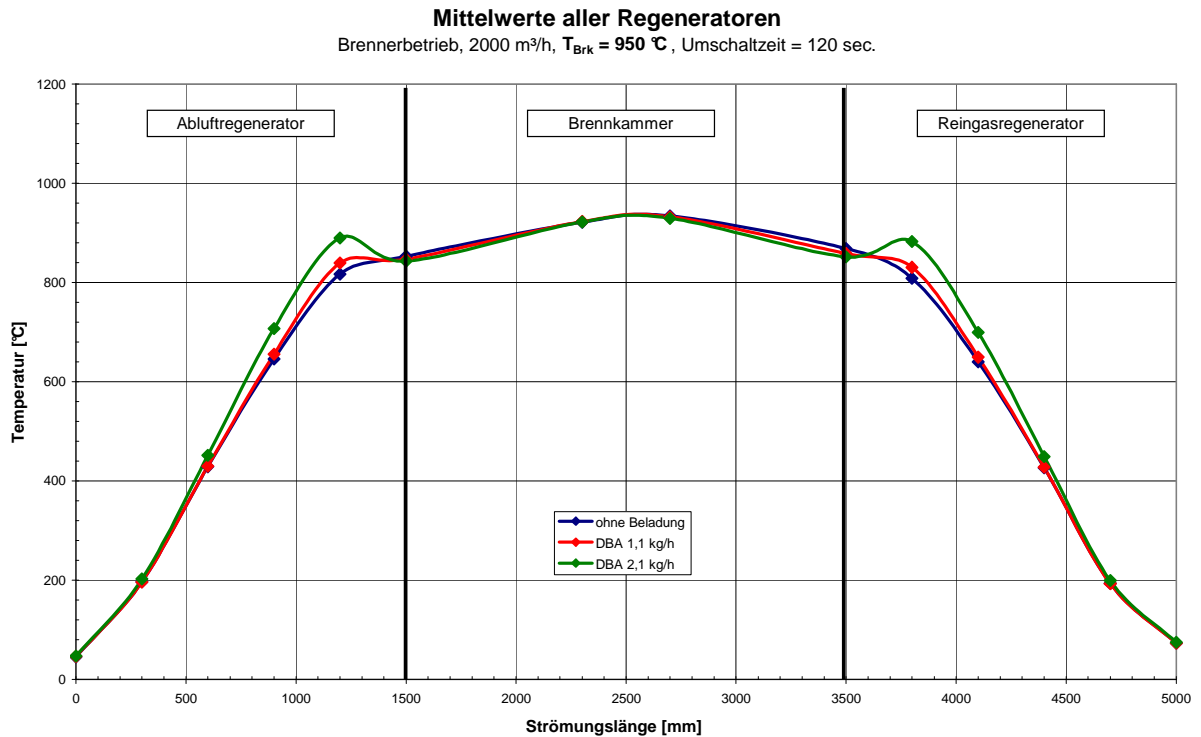
A3.10: Umwandlungsgrad von Brennstoff-Stickstoff in NO₂ in Abhängigkeit der DBA-Beladung für verschiedene Maximaltemperaturen (oben). Umwandlungsgrad von Brennstoff-Stickstoff in NO₂ in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen DBA-Beladungen (unten). (Beide Brennerbetrieb)



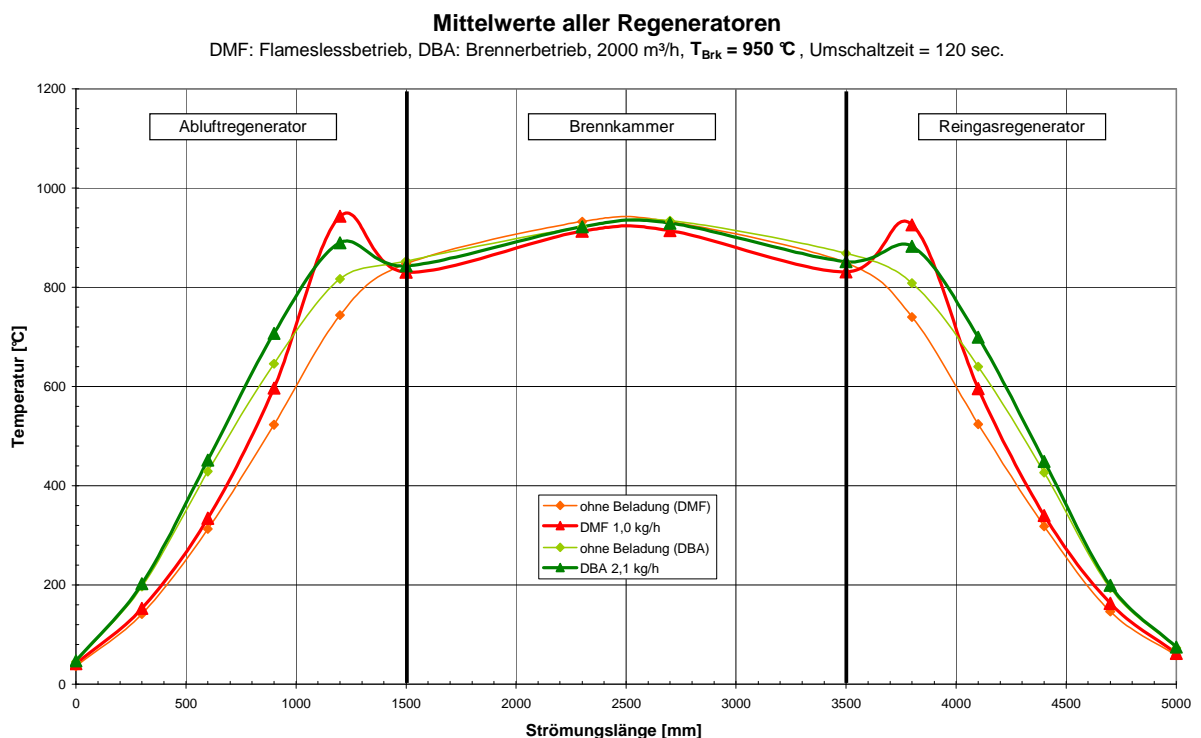
A3.11: Gemessene Temperaturprofile bei Dosierung von 1,0 kg/h bzw. 2,1 kg/h Dibutylamin (DBA) und einer Brennkammer-Solltemperatur von 850°C.



A3.12: Gemessene Temperaturprofile bei Dosierung von 1,1 kg/h bzw. 2,2 kg/h Dibutylamin (DBA) und einer Brennkammer-Solltemperatur von 900°C.



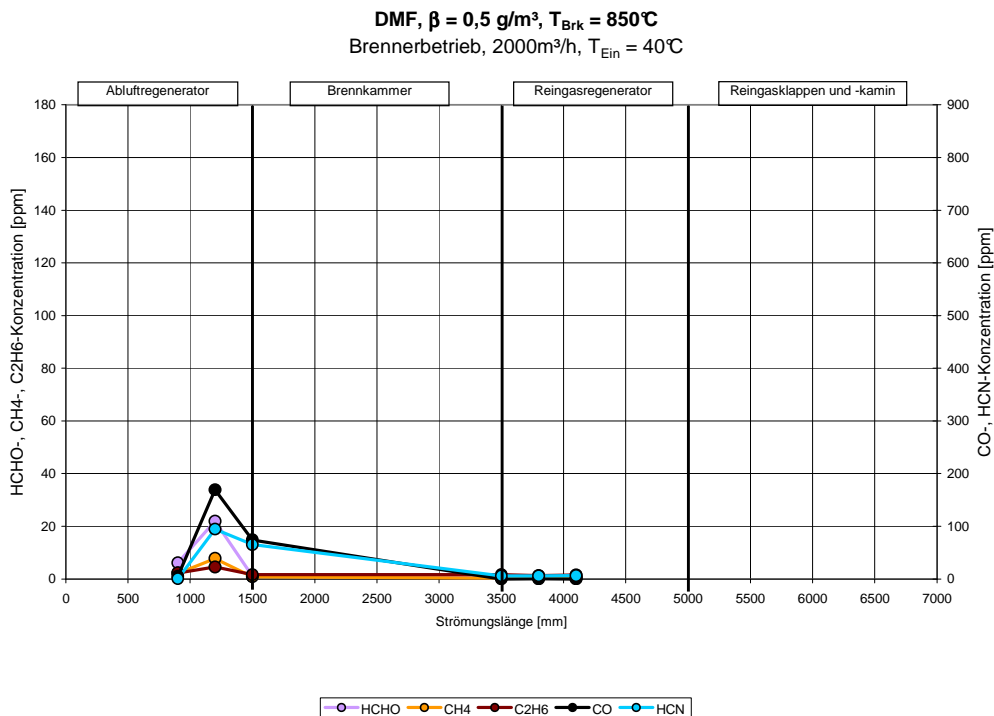
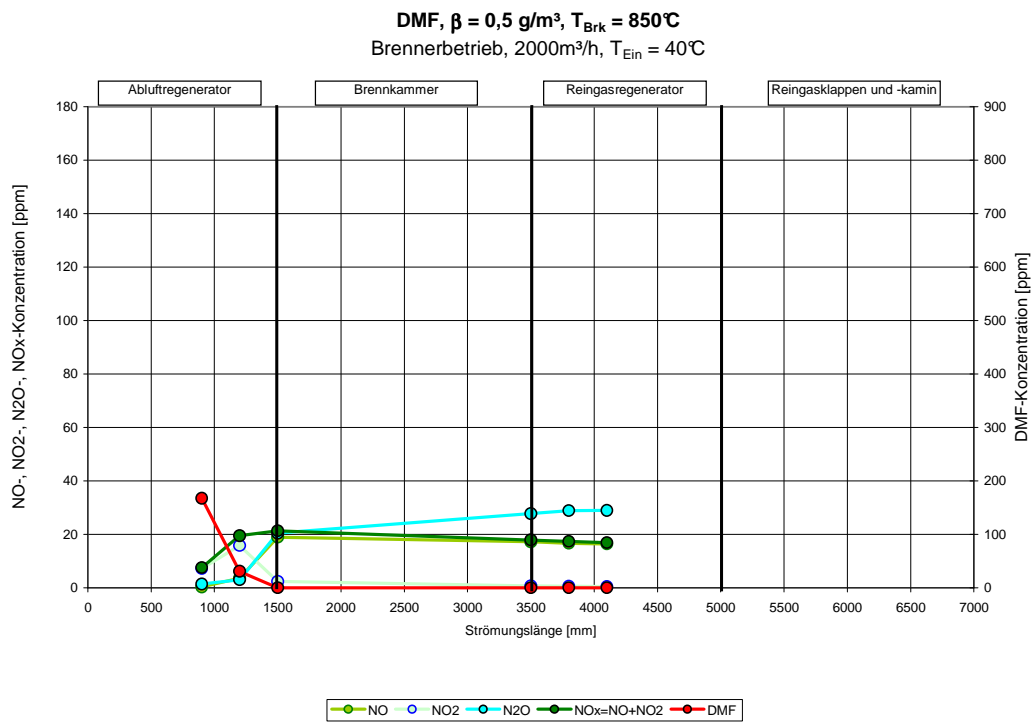
A3.13: Gemessene Temperaturprofile bei Dosierung von 1,1 kg/h bzw. 2,1 kg/h Dibutylamin (DBA) und einer Brennkammer-Solltemperatur von 950°C.



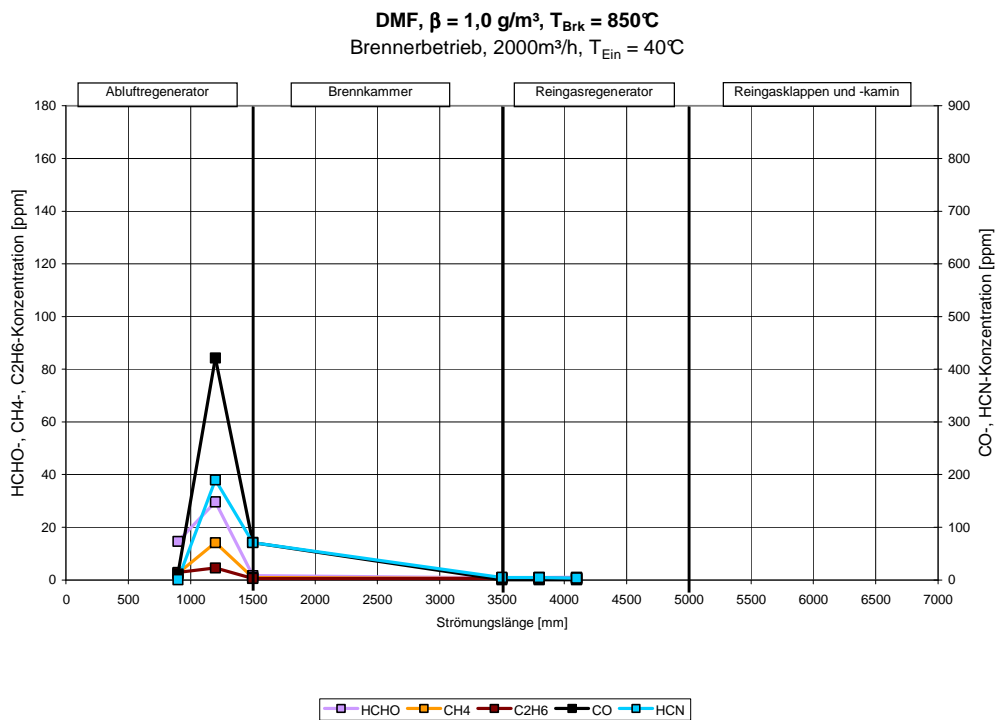
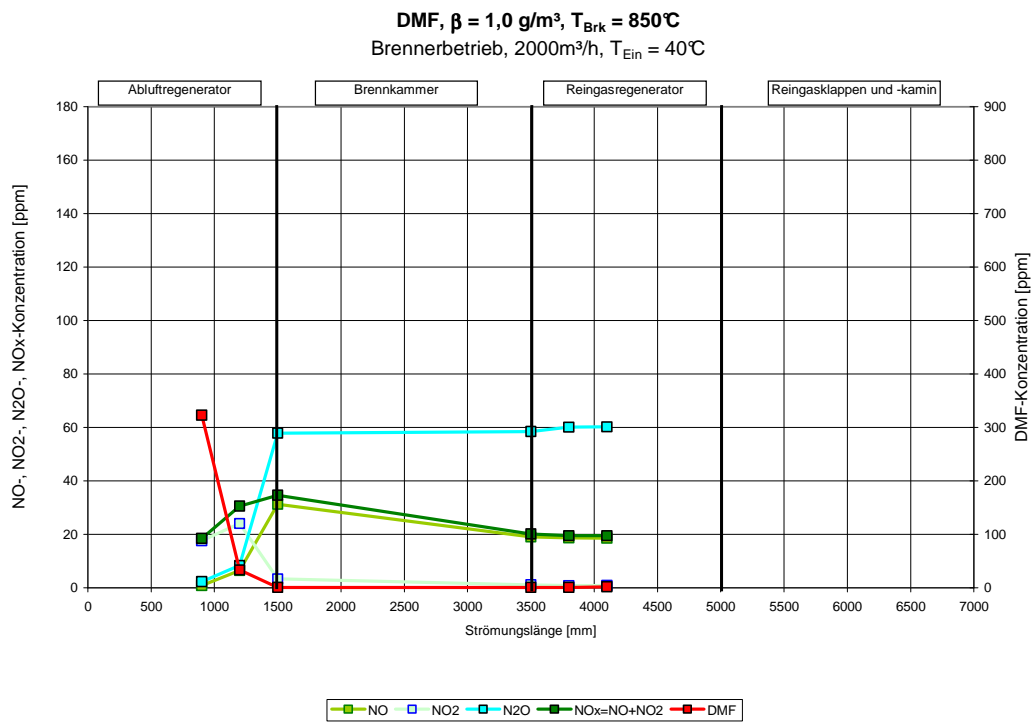
A3.14: Vergleich der Temperaturprofile aus Abbildung A3.5 und A3.13.

8.4 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Reaktionsverläufe

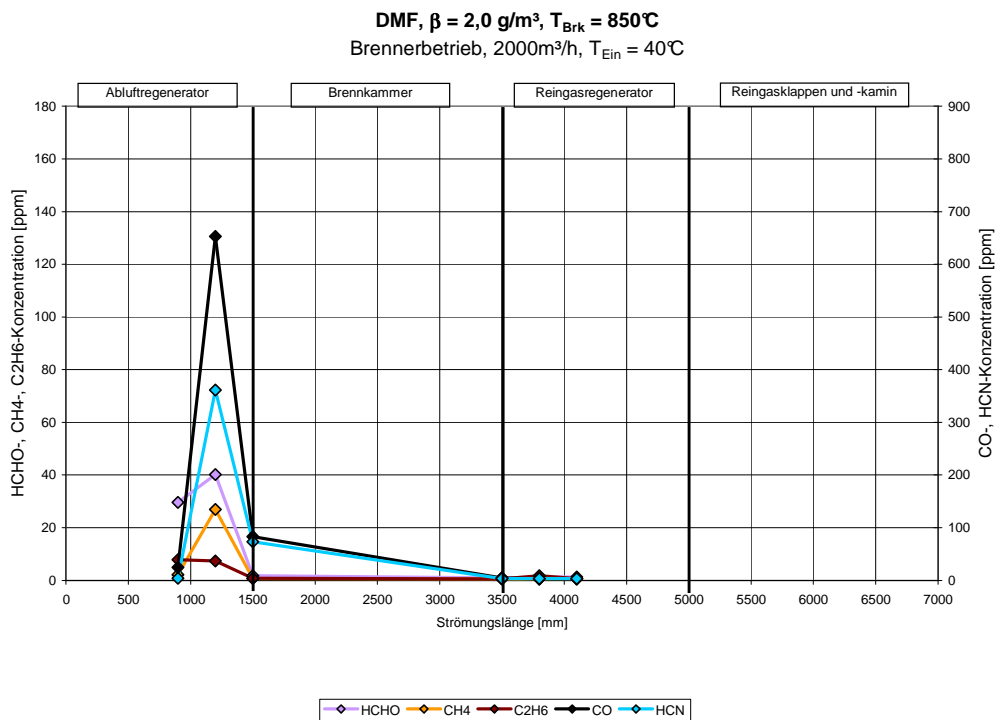
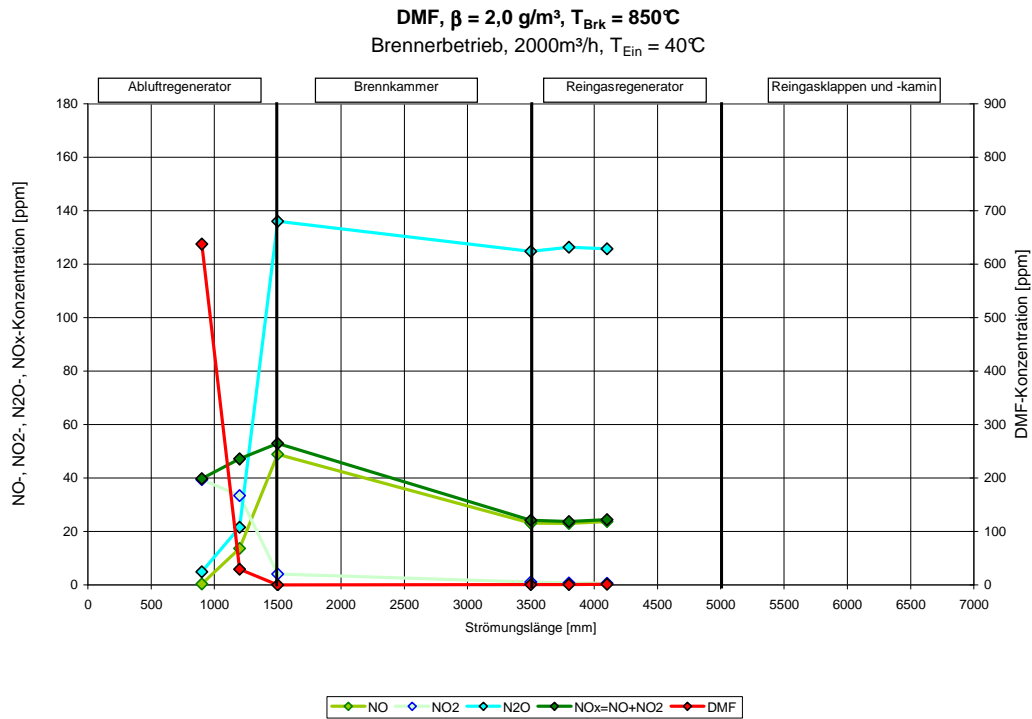
Reaktionsverläufe DMF-Dosierung



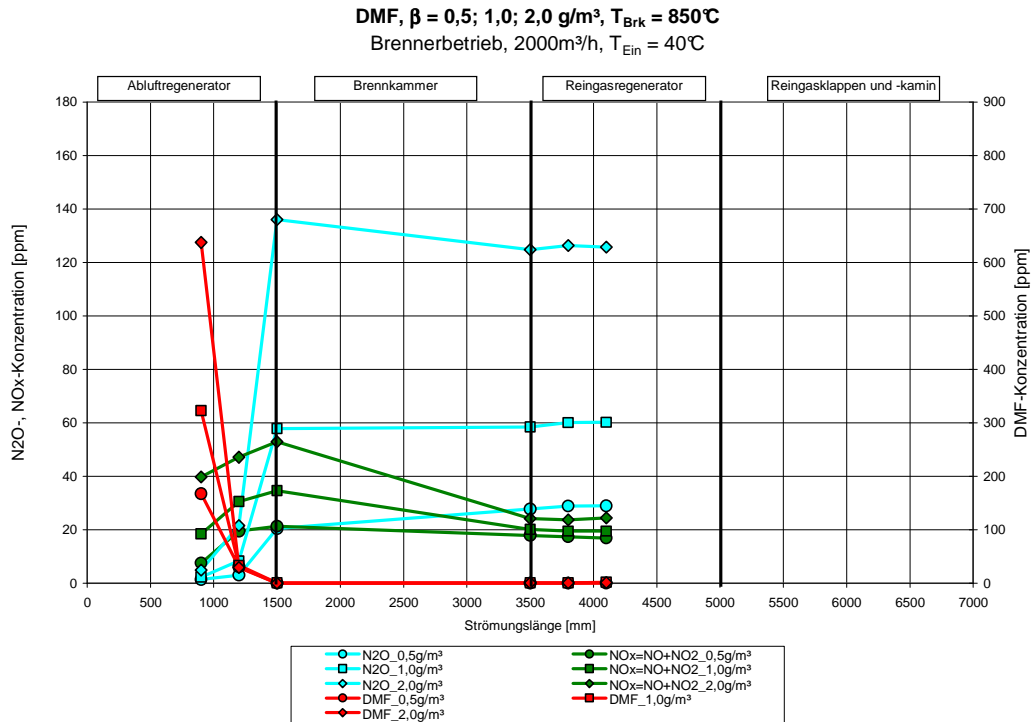
A4.1: DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der Strömungslänge für $0,5\text{g/m}^3$; $T_{\text{Brk}} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 40^\circ\text{C}$ (oben). Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CH₄, C₂H₆, CO und HCN in Abhängigkeit der Strömungslänge (unten); (**Beide Brennerbetrieb**).



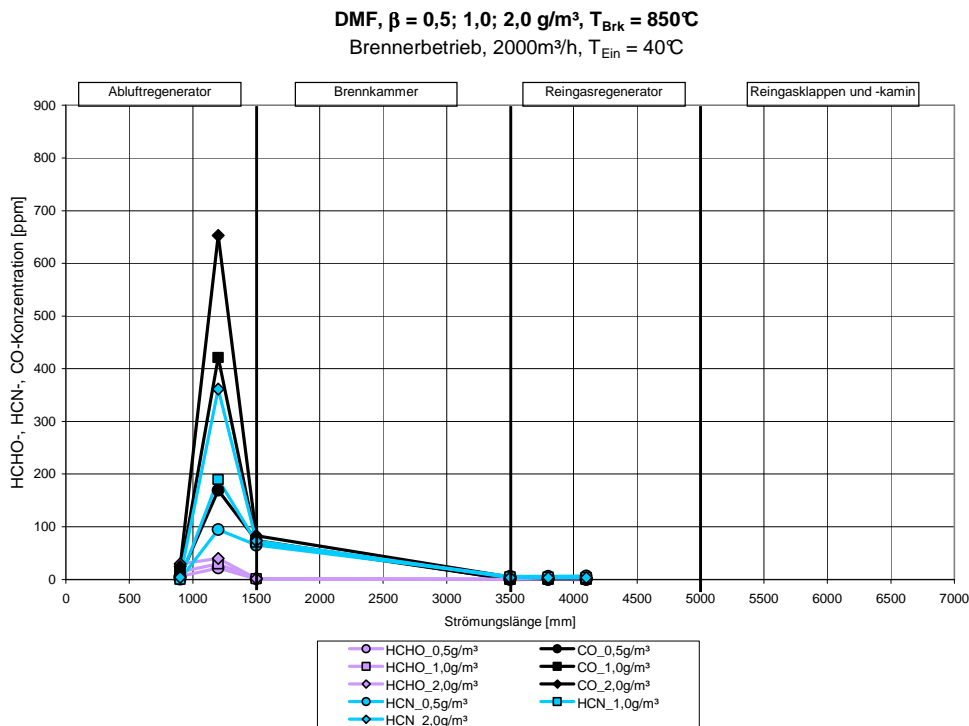
A4.2: DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der Strömungslänge für $1,0\text{g/m}^3$; $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 40^\circ\text{C}$ (oben).
 Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CH₄, C₂H₆, CO und HCN in Abhängigkeit der Strömungslänge (unten); (**Beide Brennerbetrieb**).



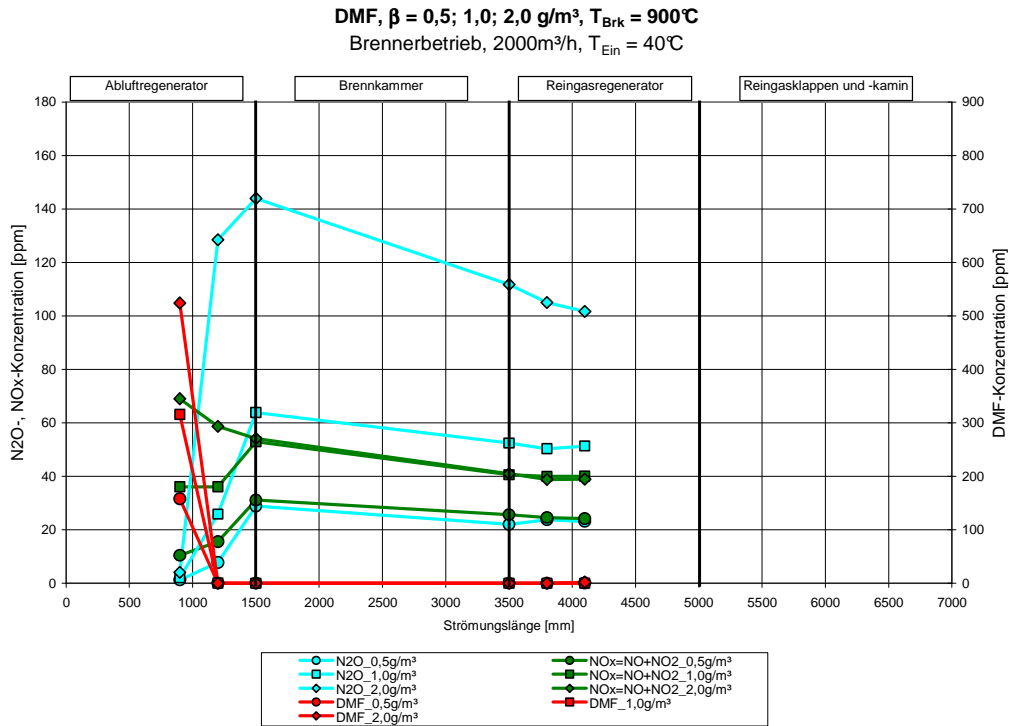
A4.3: DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der Strömungslänge für $2,0\text{g/m}^3$; $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 40^\circ\text{C}$ (oben). Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CH₄, C₂H₆, CO und HCN in Abhängigkeit der Strömungslänge (unten); (**Beide Brennerbetrieb**).



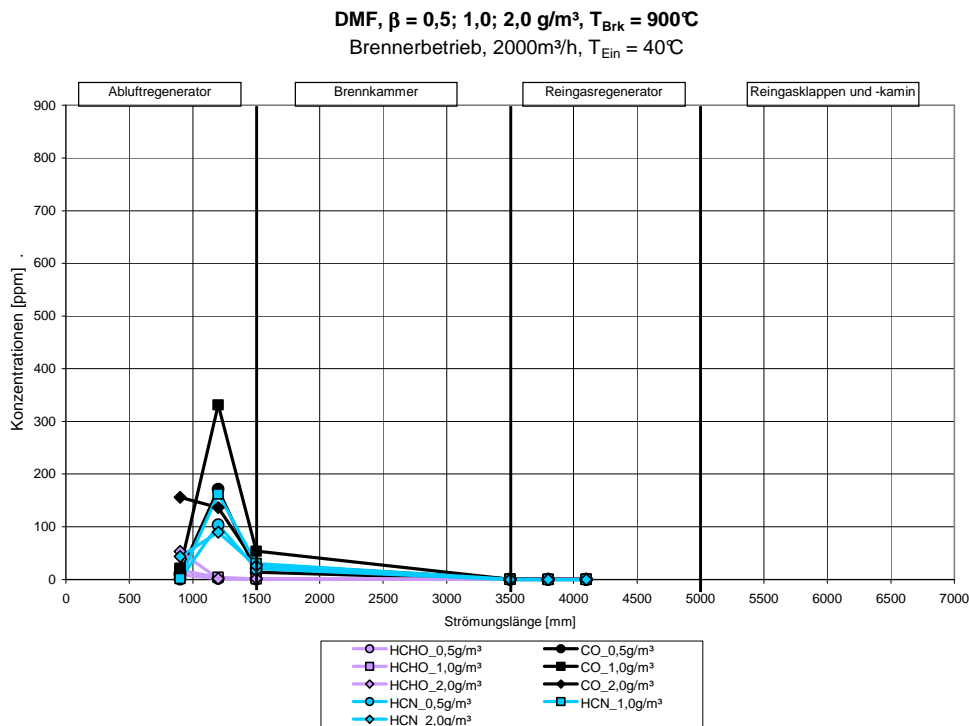
A4.4: Vergleich der DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 40^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).



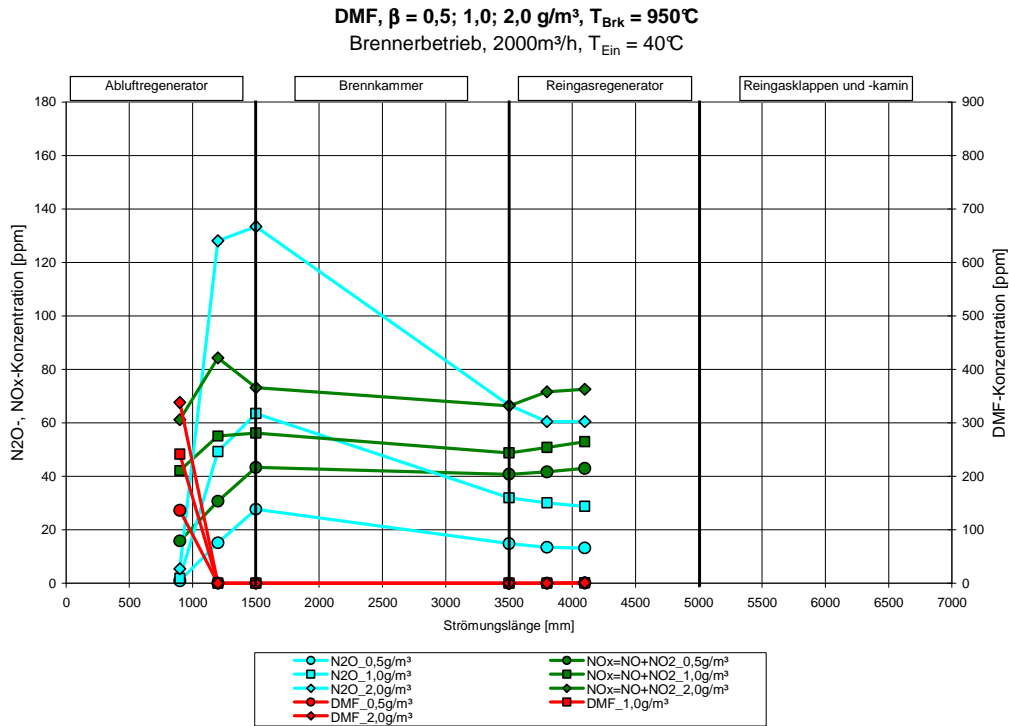
A4.5: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 40^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).



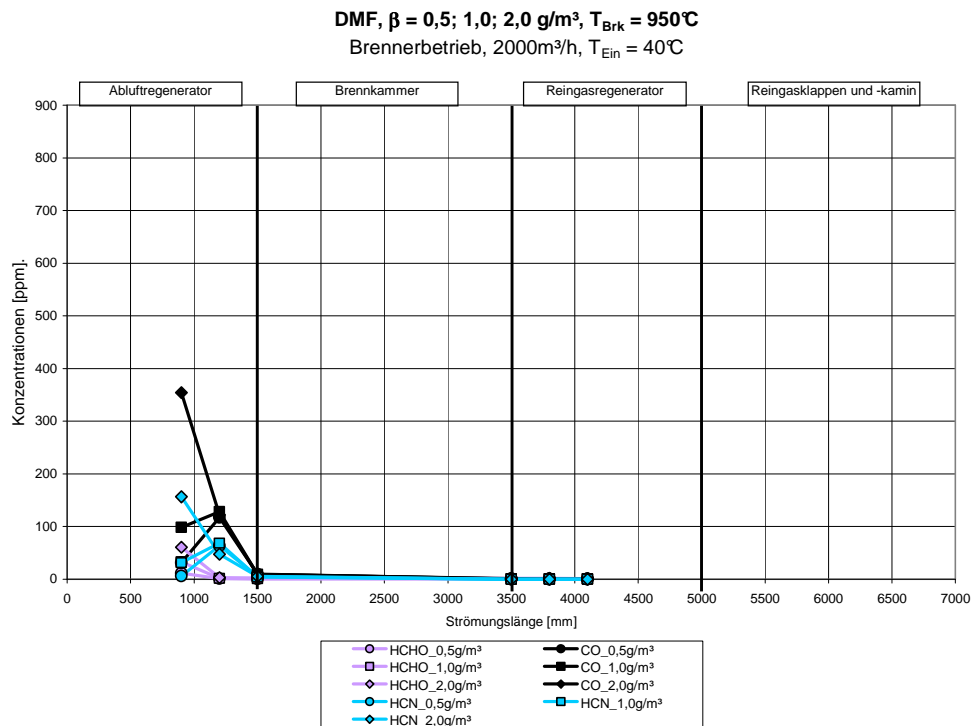
A4.6: Vergleich der DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 900^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 40^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).



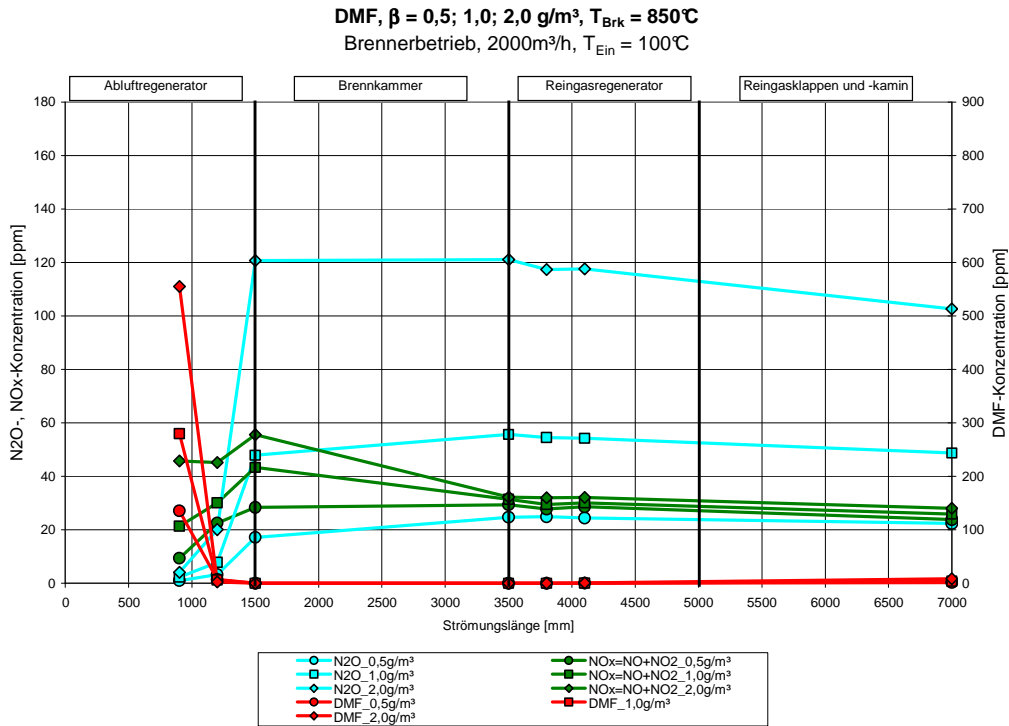
A4.7: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 900^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 40^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).



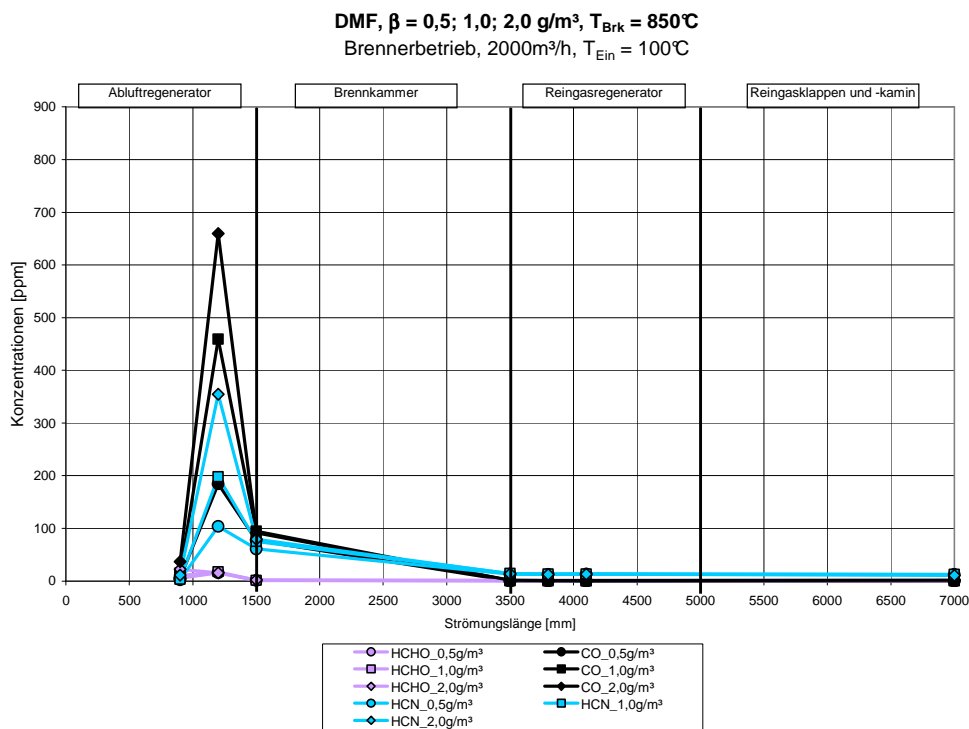
A4.8: Vergleich der DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 950^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 40^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).



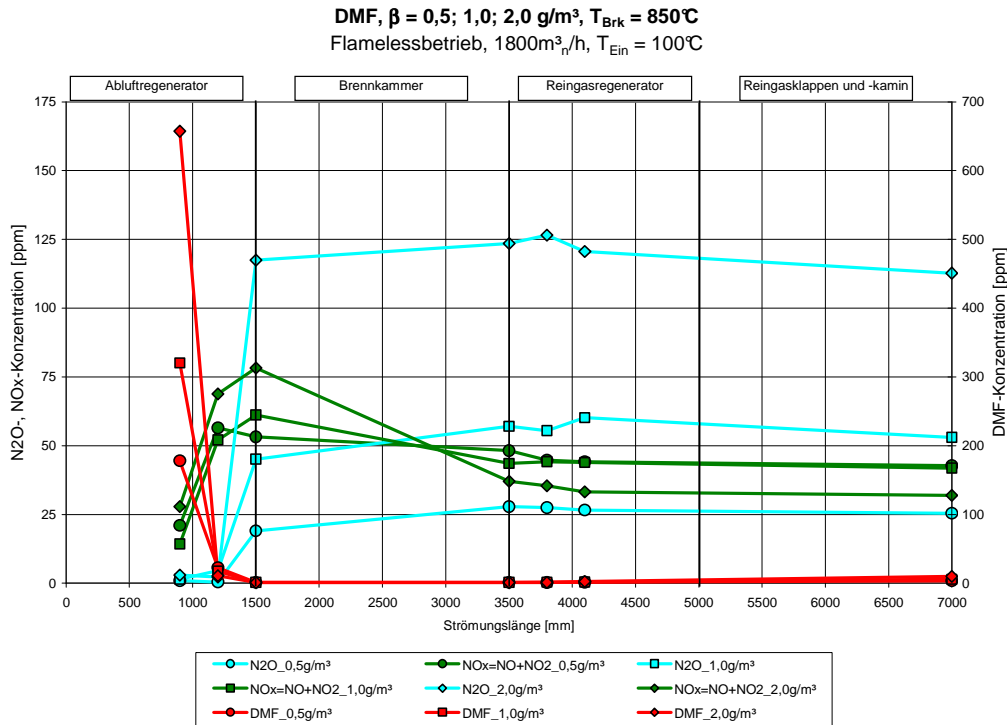
A4.9: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 950^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 40^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).



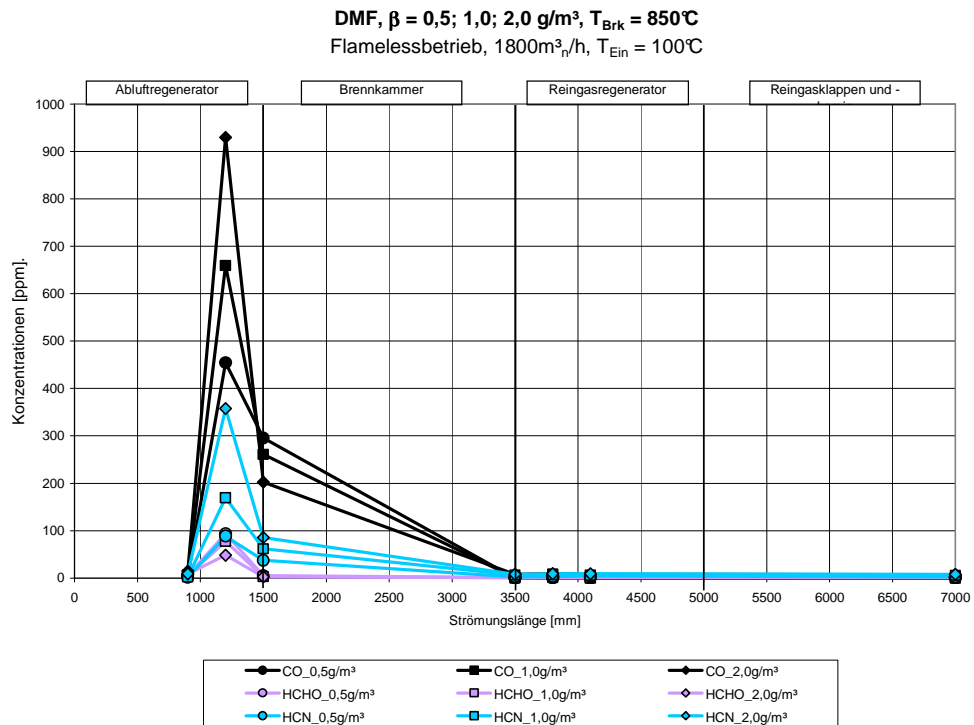
A4.10: Vergleich der DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



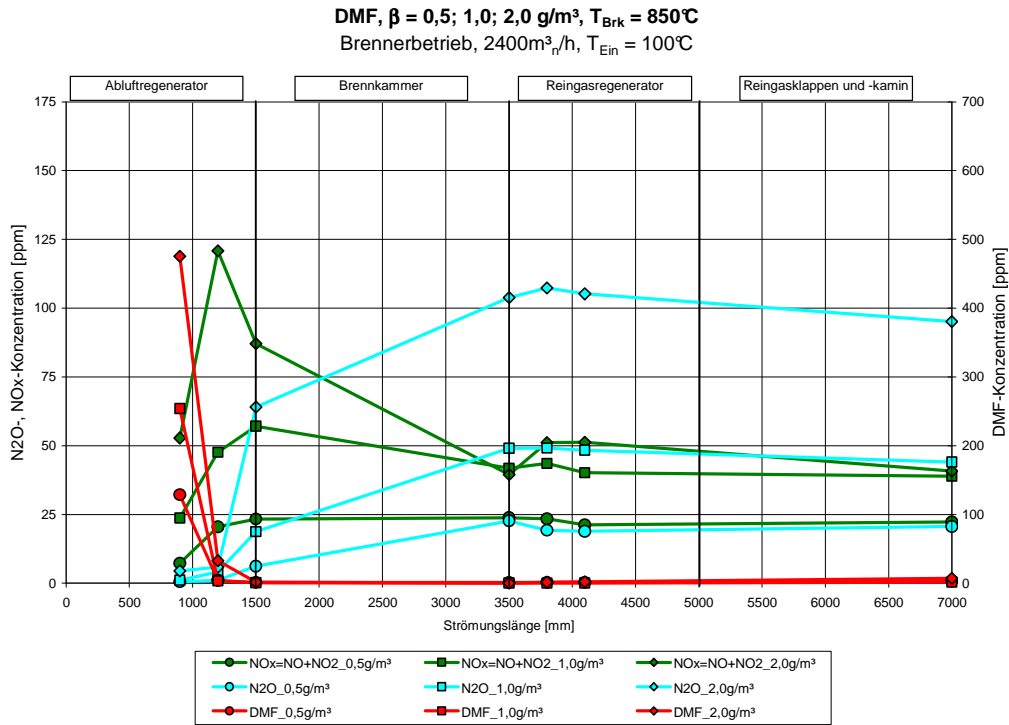
A4.11: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



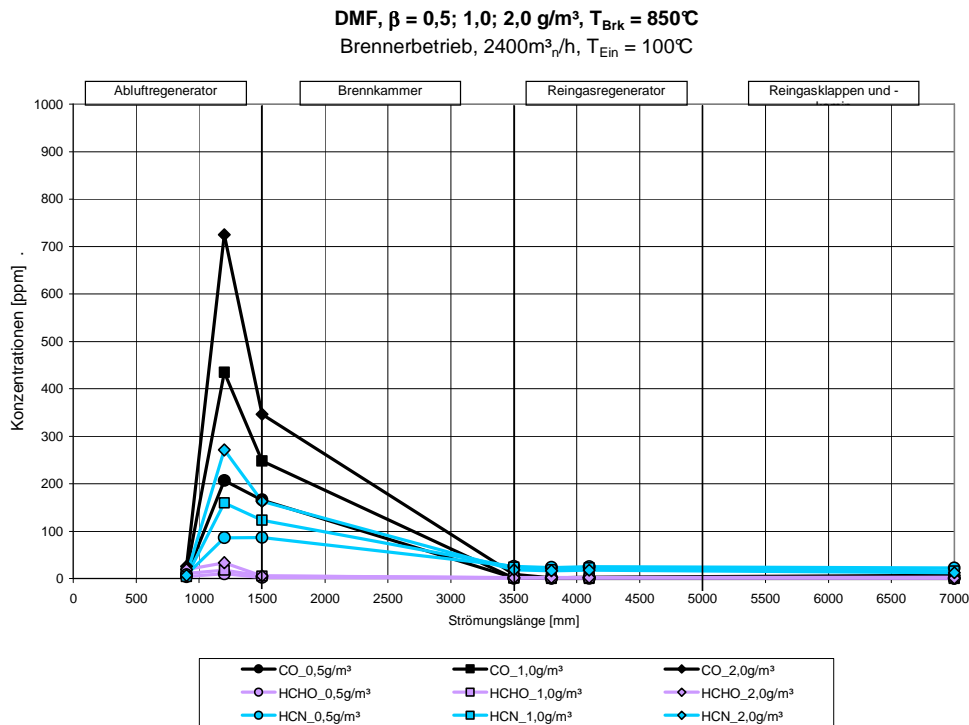
A4.12: Vergleich der DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).



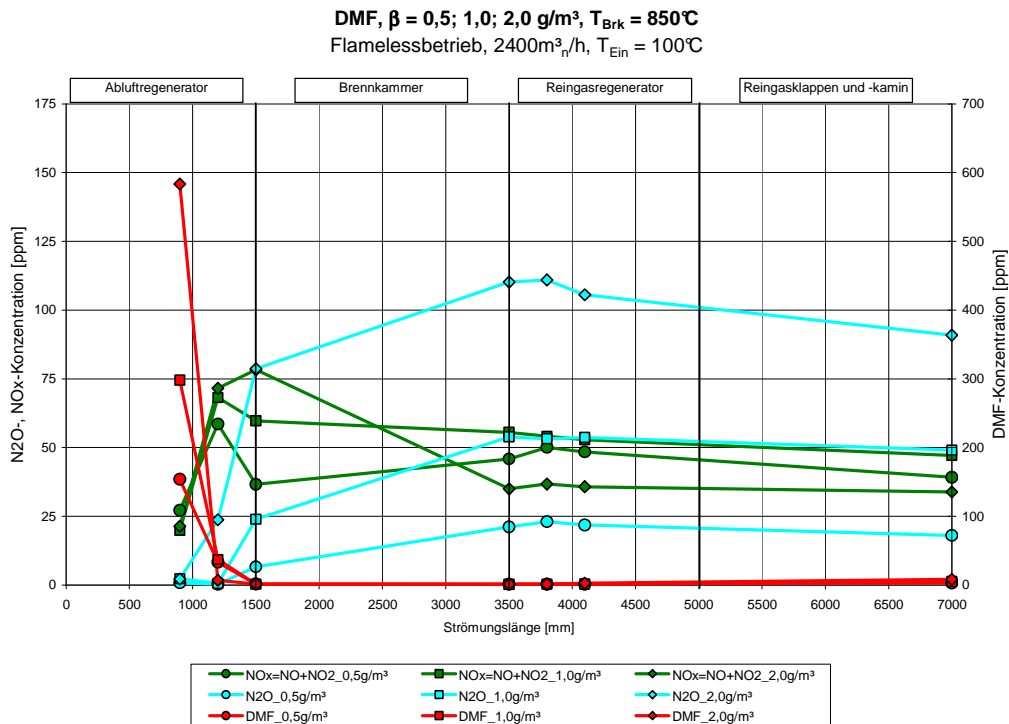
A4.13: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).



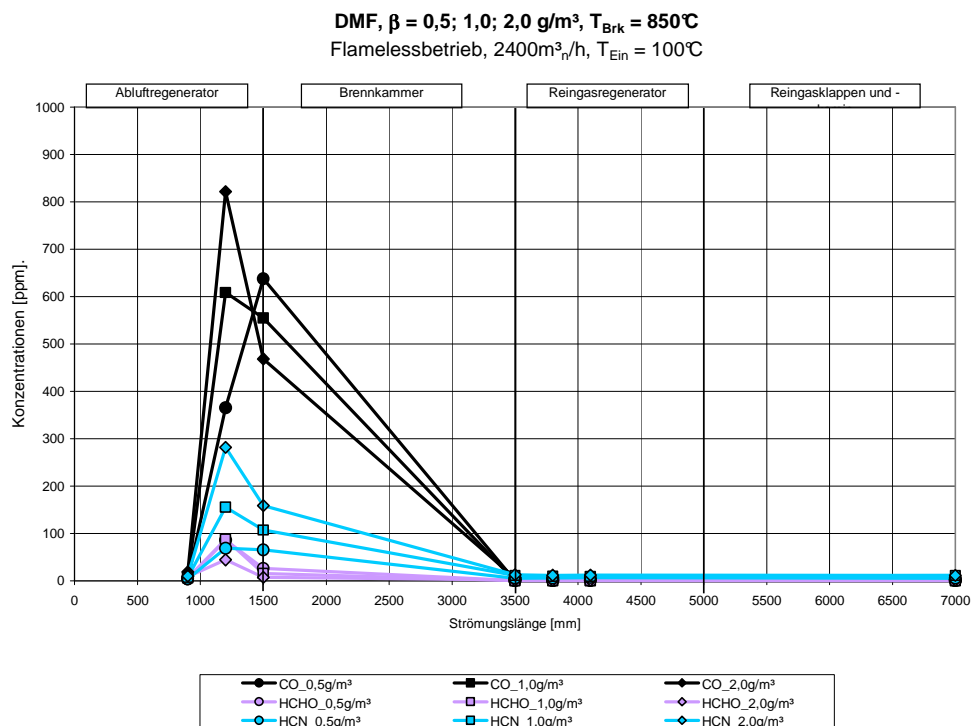
A4.14: Vergleich der DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



A4.15: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).

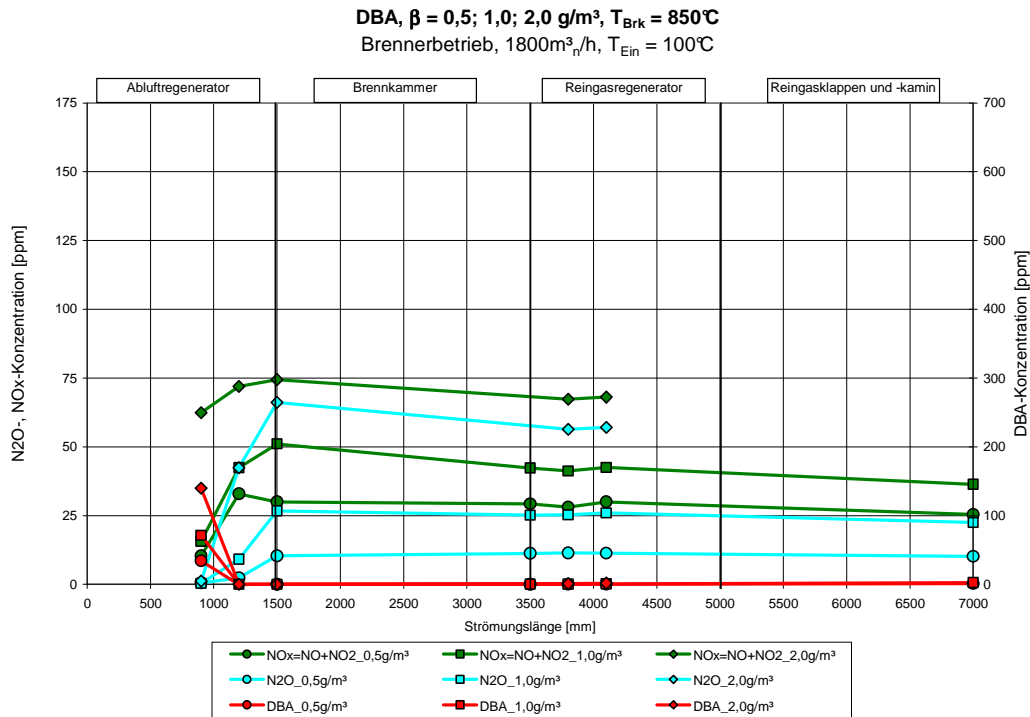


A4.16: Vergleich der DMF- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

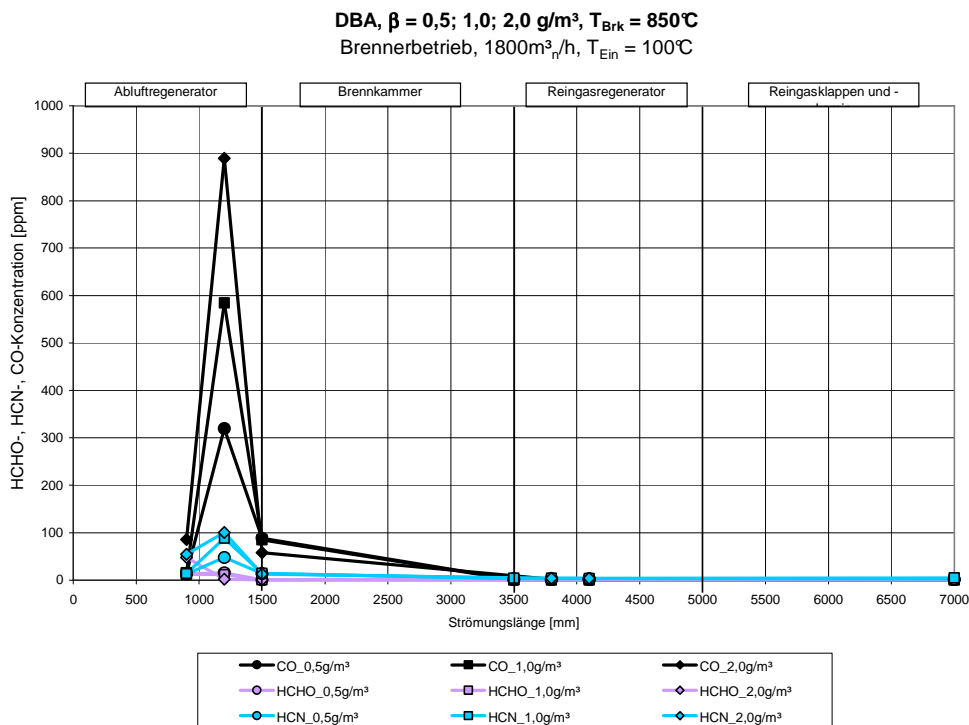


A4.17: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DMF-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

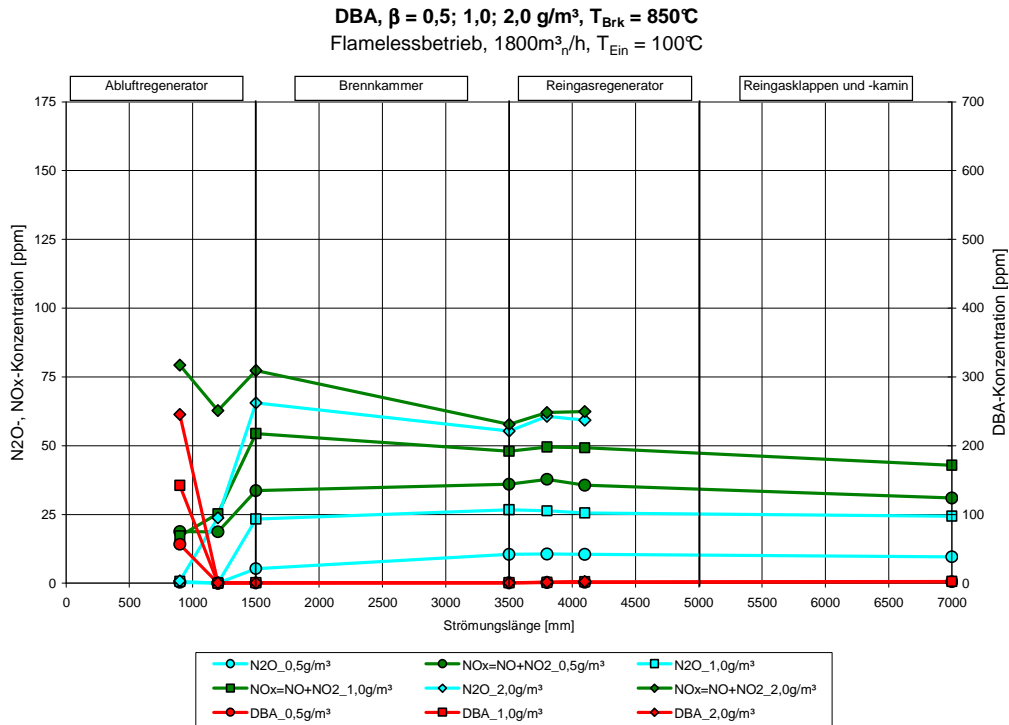
Reaktionsverläufe DBA-Dosierung



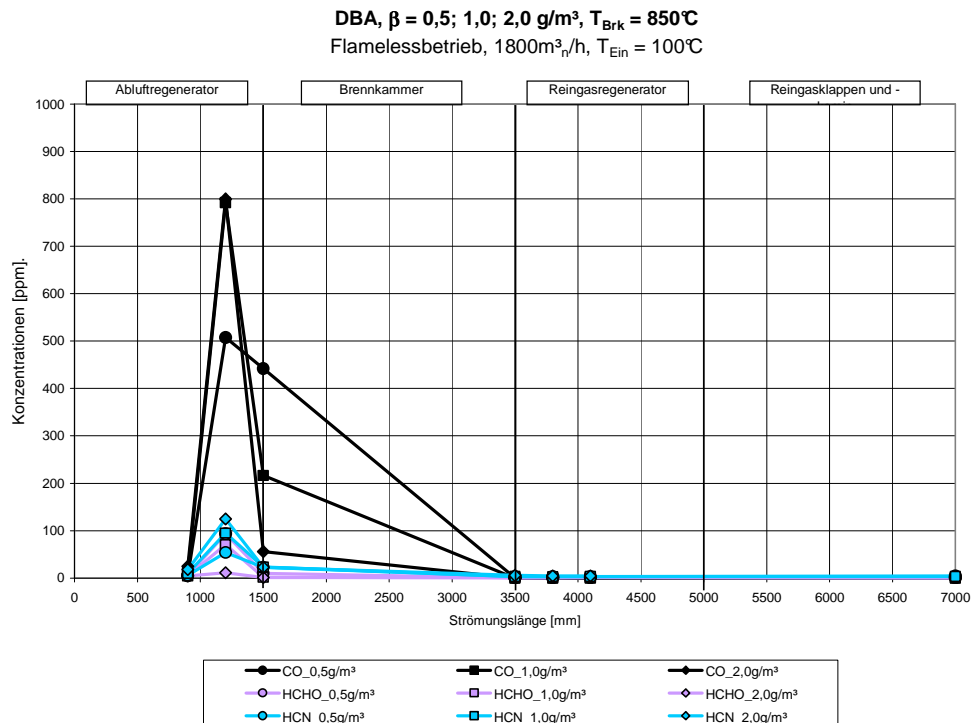
A4.18: Vergleich der DBA- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DBA-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



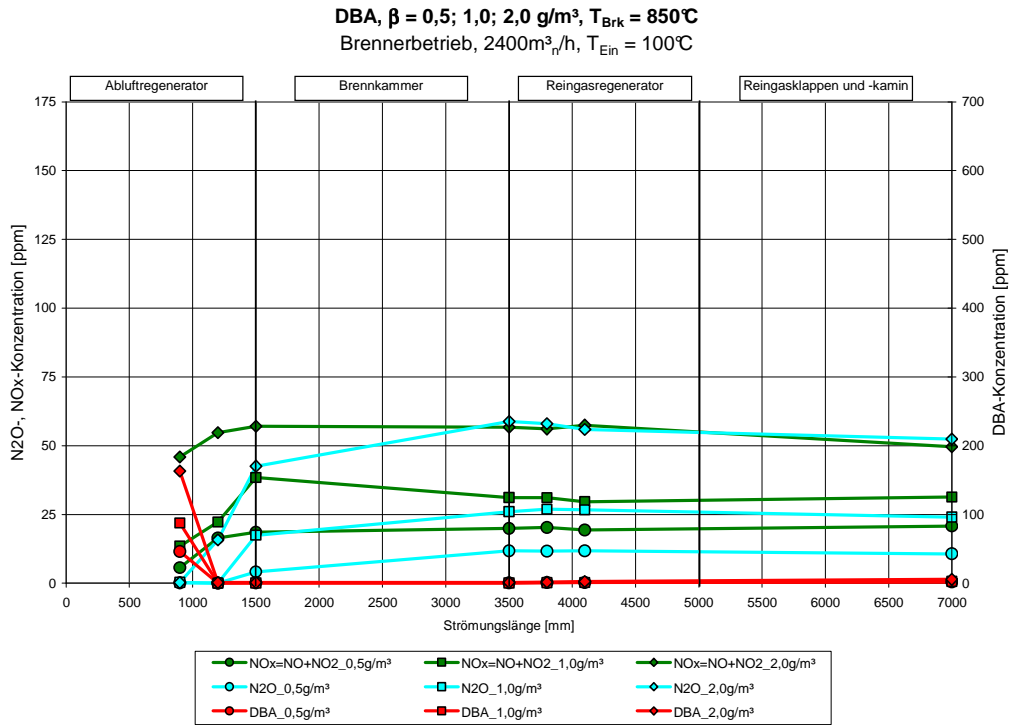
A4.19: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DBA-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



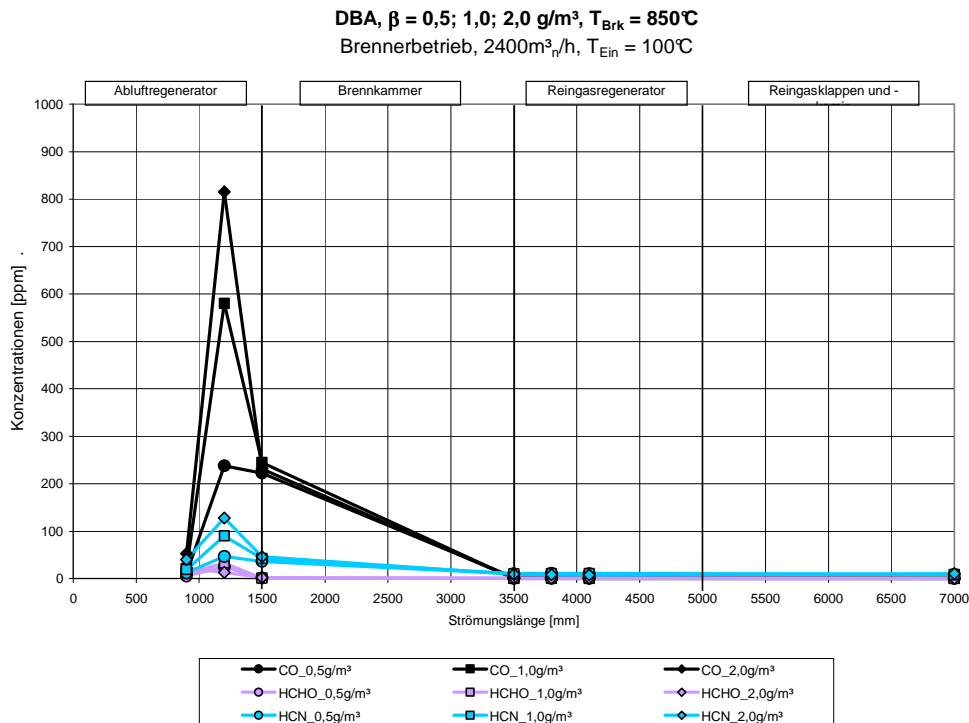
A4.20: Vergleich der DBA- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DBA-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).



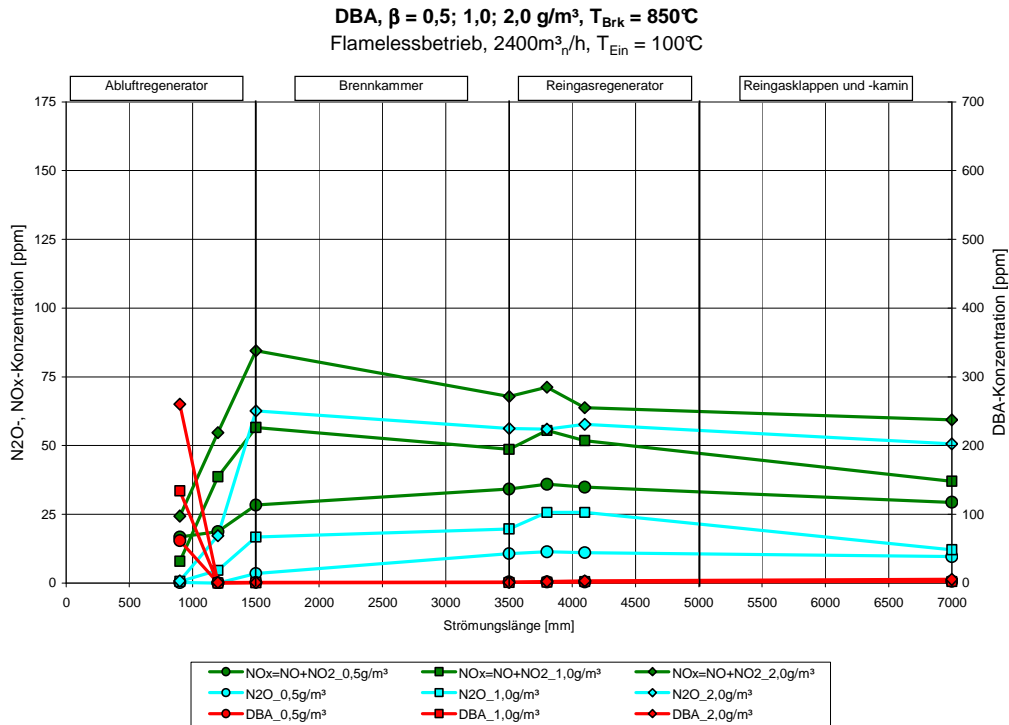
A4.21: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DBA-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).



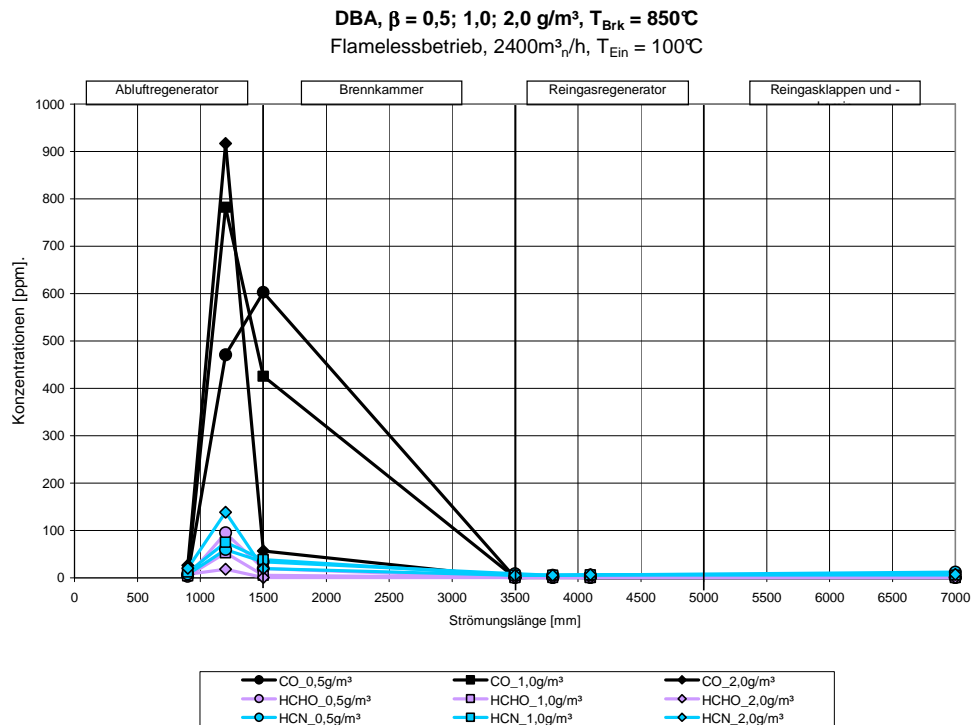
A4.22: Vergleich der DBA- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DBA-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



A4.23: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DBA-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).

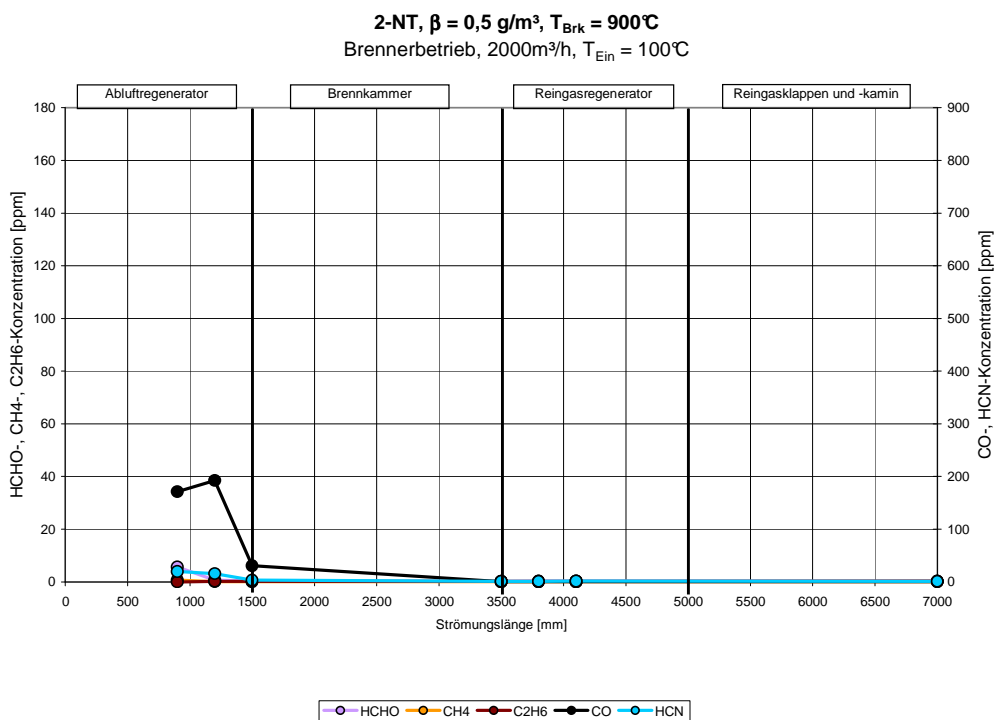
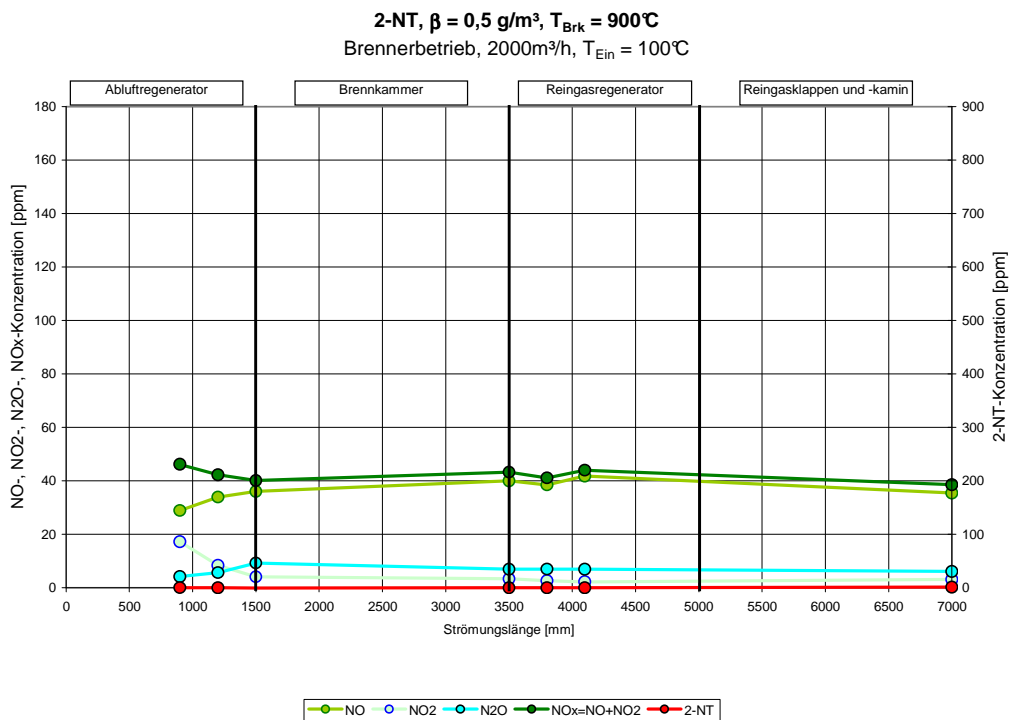


A4.24: Vergleich der DBA- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der DBA-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

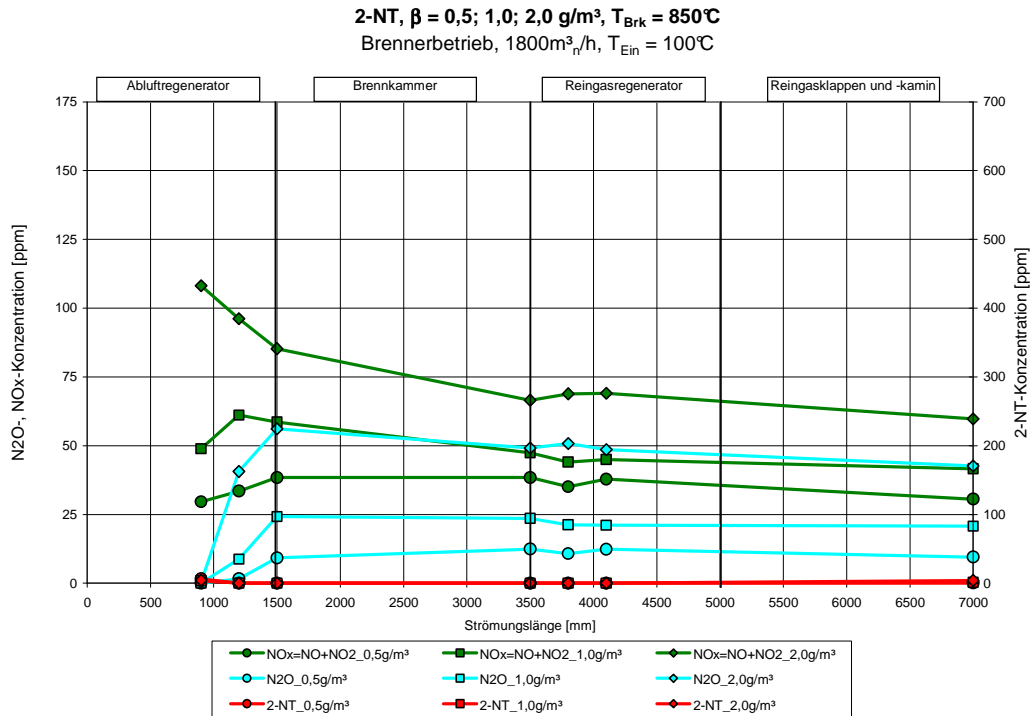


A4.25: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der DBA-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

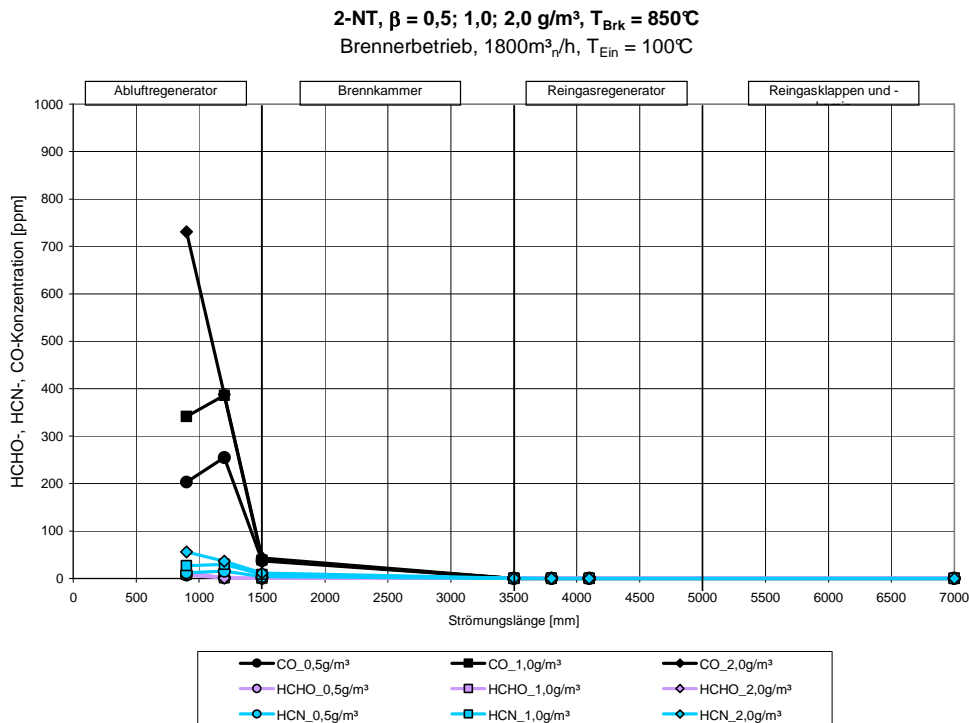
Reaktionsverläufe 2-NT-Dosierung



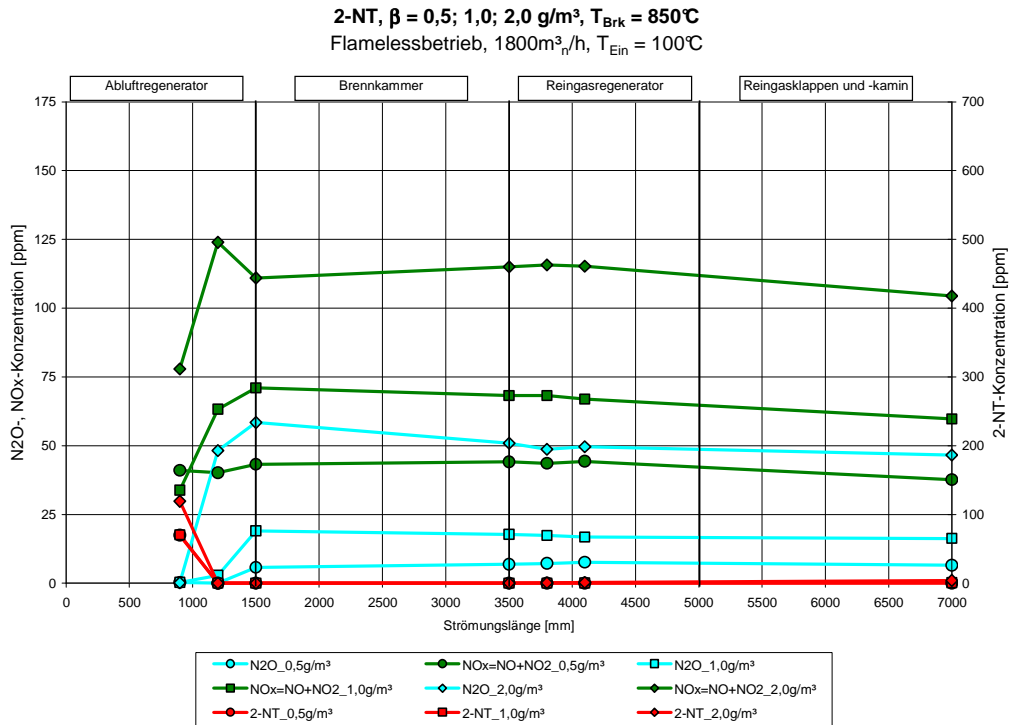
A4.26: 2-NT- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der Strömungslänge für $0,5\text{g/m}^3$; $T_{\text{Brk}} = 900^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (oben). Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CH₄, C₂H₆, CO und HCN in Abhängigkeit der Strömungslänge (unten); (**Beide Brennerbetrieb**).



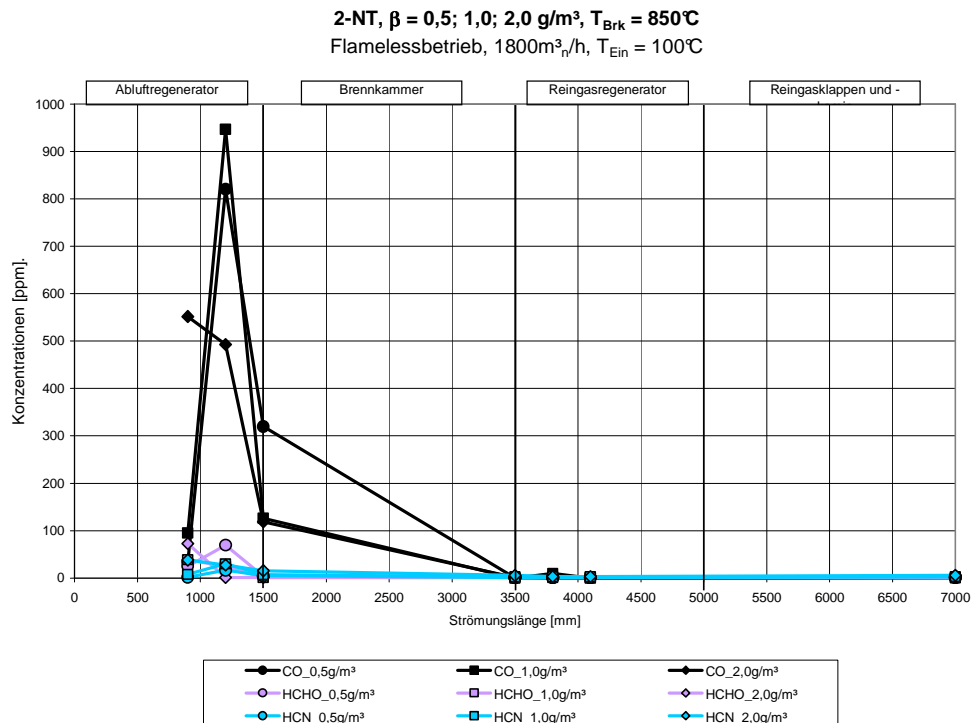
A4.27: Vergleich der 2-NT- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der 2-NT-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



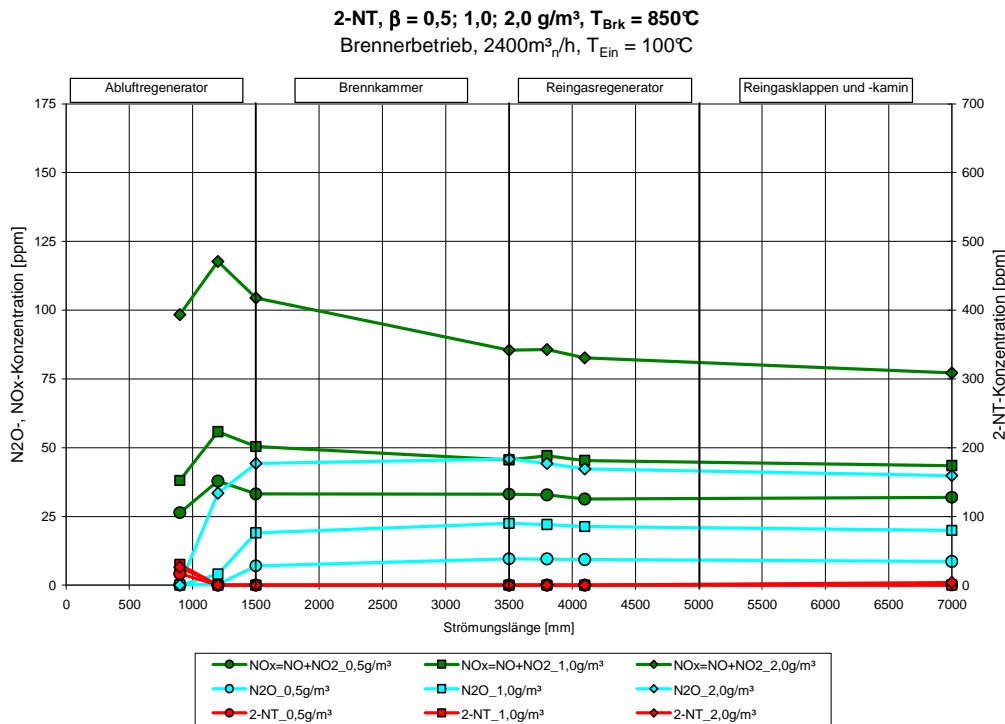
A4.28: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der 2-NT-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



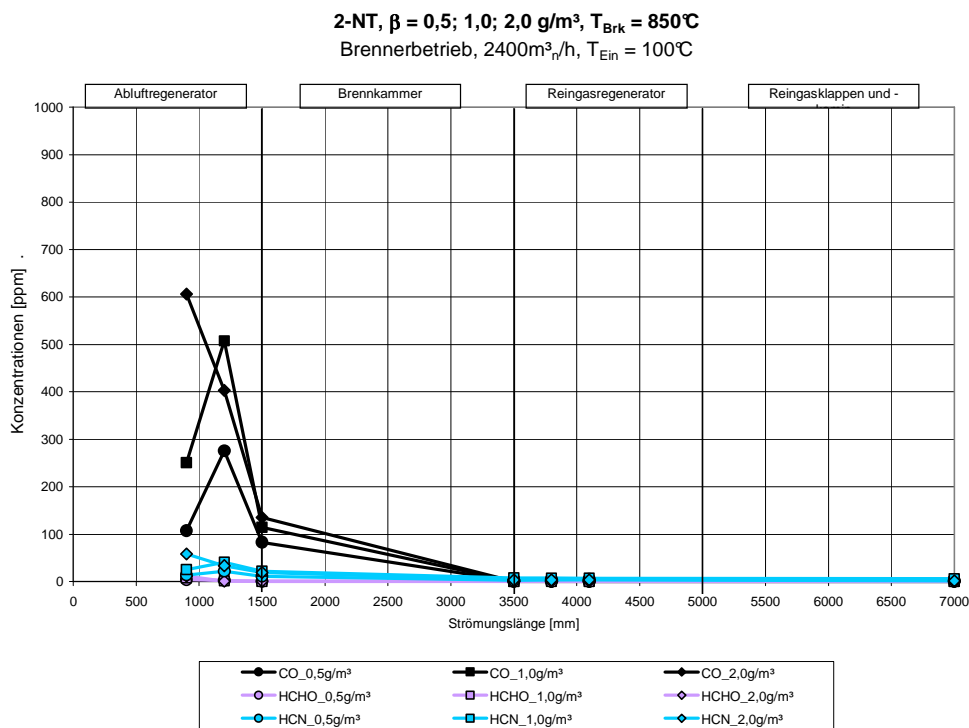
A4.29: Vergleich der 2-NT- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der 2-NT-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).



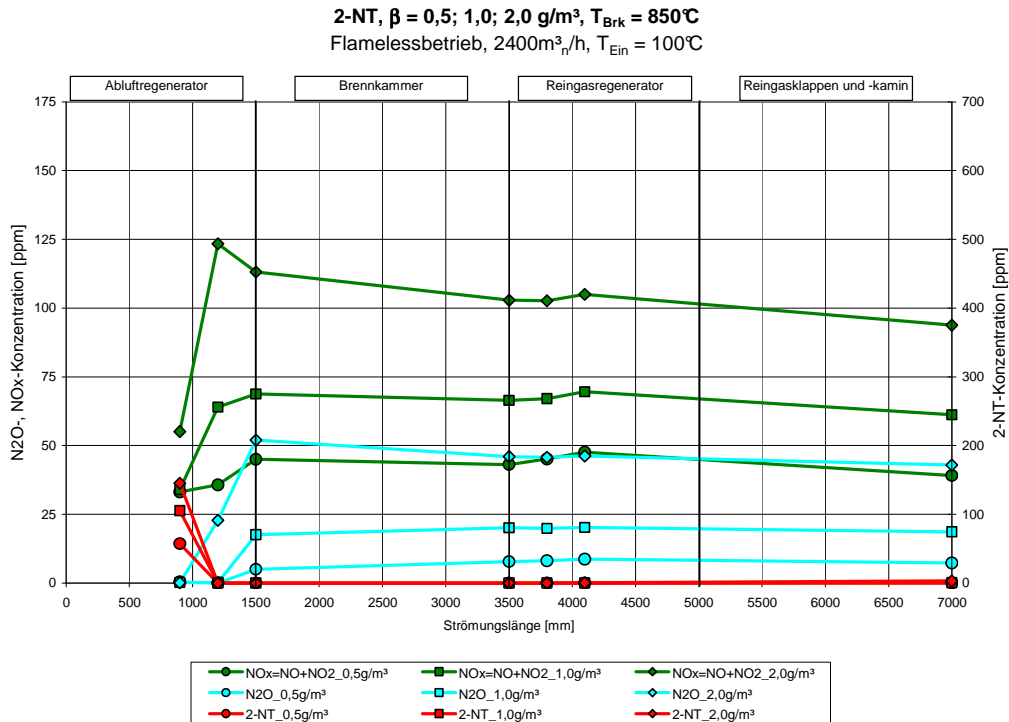
A4.30: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der 2-NT-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).



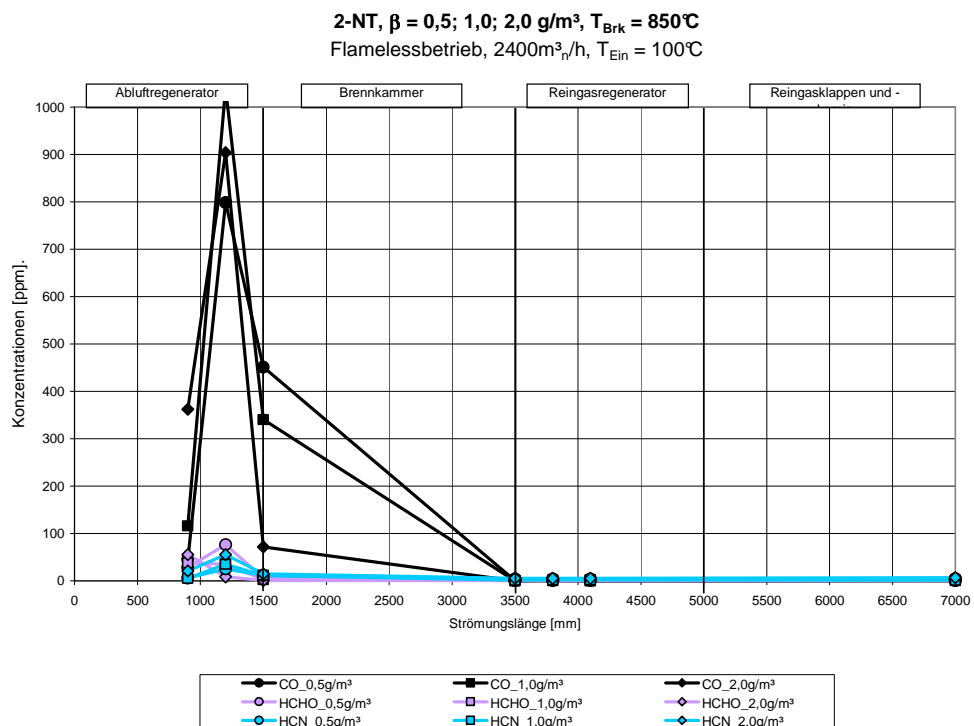
A4.31: Vergleich der 2-NT- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der 2-NT-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



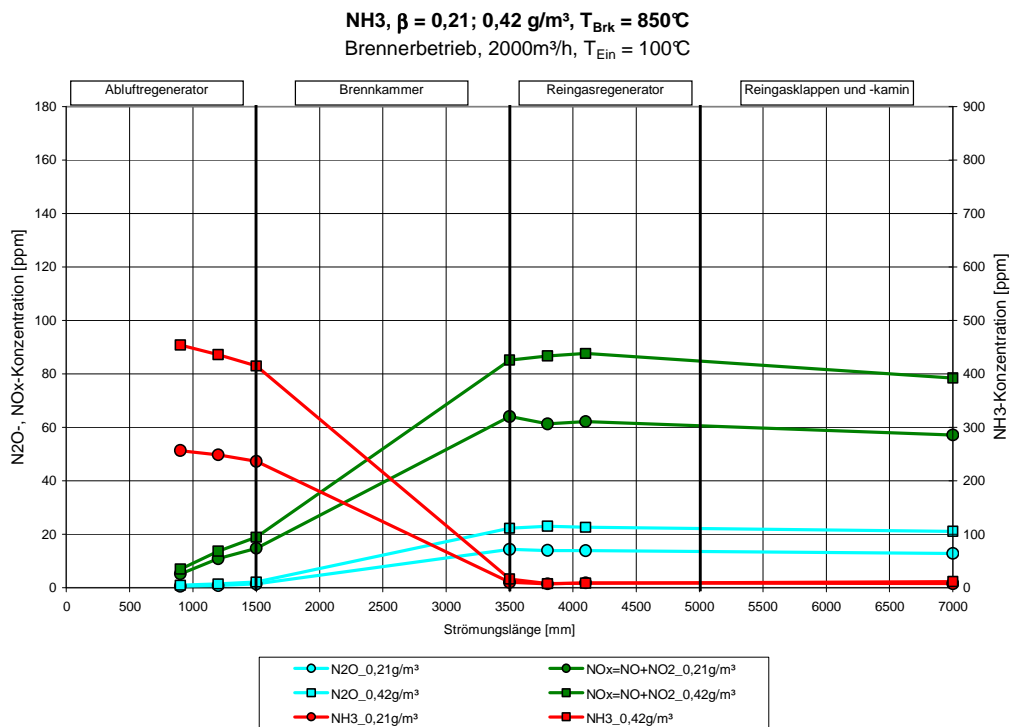
A4.32: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der 2-NT-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



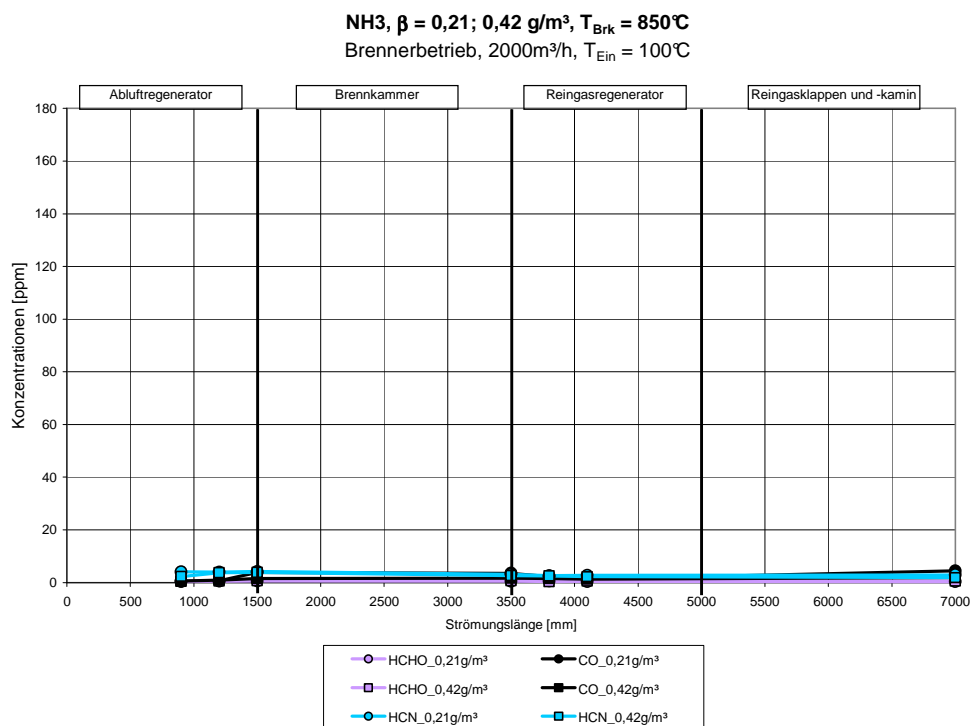
A4.33: Vergleich der 2-NT- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der 2-NT-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).



A4.34: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der 2-NT-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2400\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

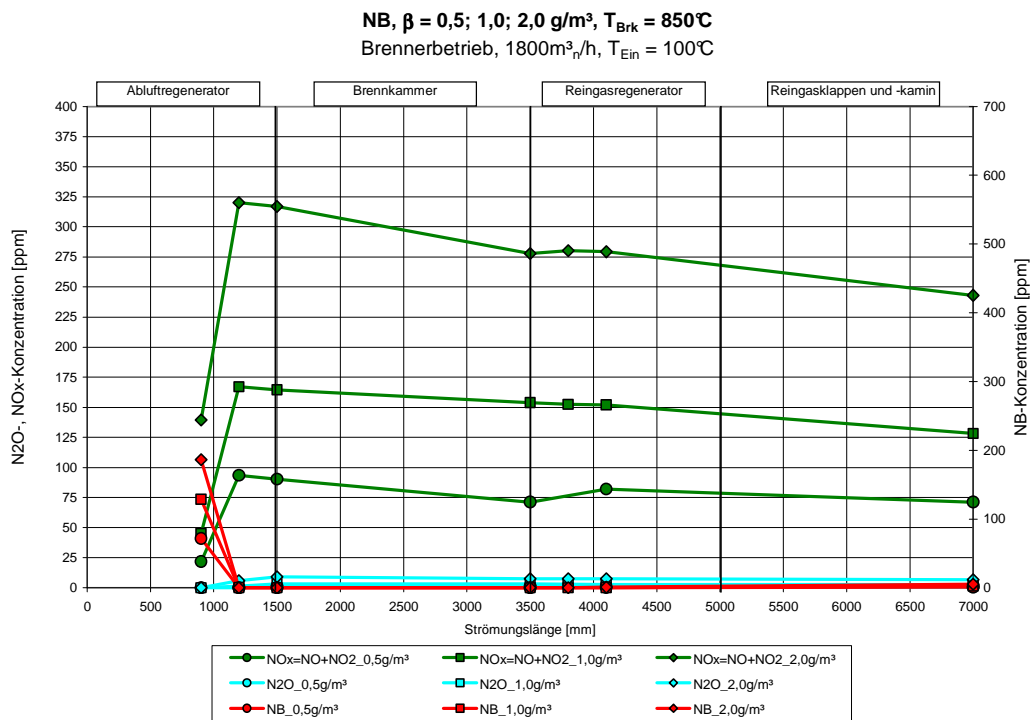
Reaktionsverläufe NH_3 -Dosierung

A4.35: Vergleich der NH_3 - und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der NH_3 -Eingangskonzentration für $T_{\text{Brk}} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).

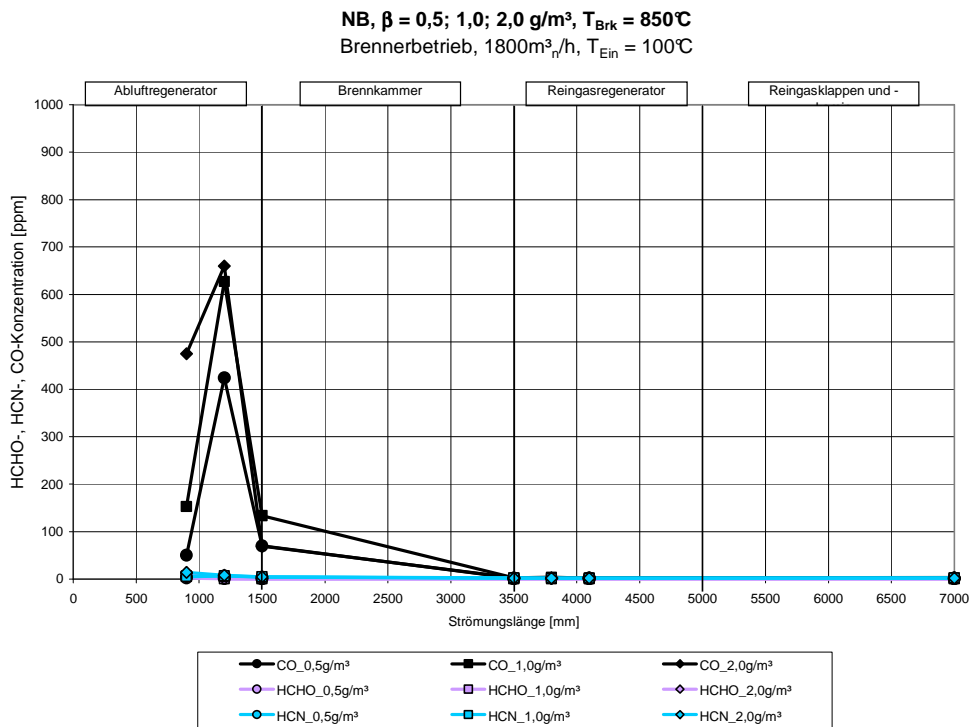


A4.36: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO , CO und HCN in Abhängigkeit der NH_3 -Eingangskonzentration für $T_{\text{Brk}} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).

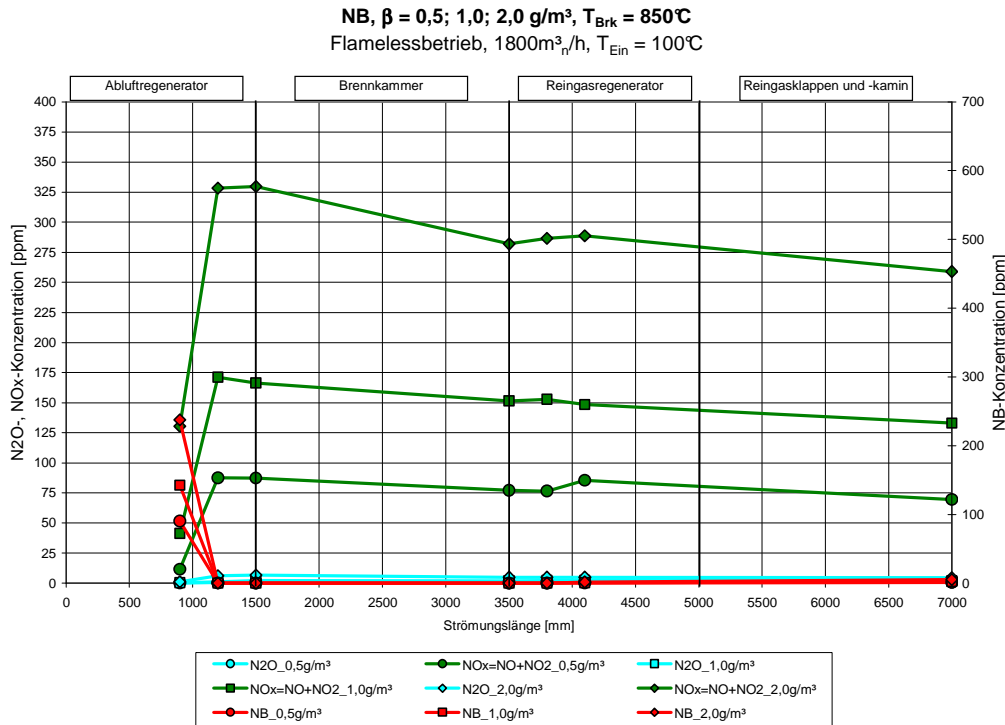
Reaktionsverläufe NB-Dosierung



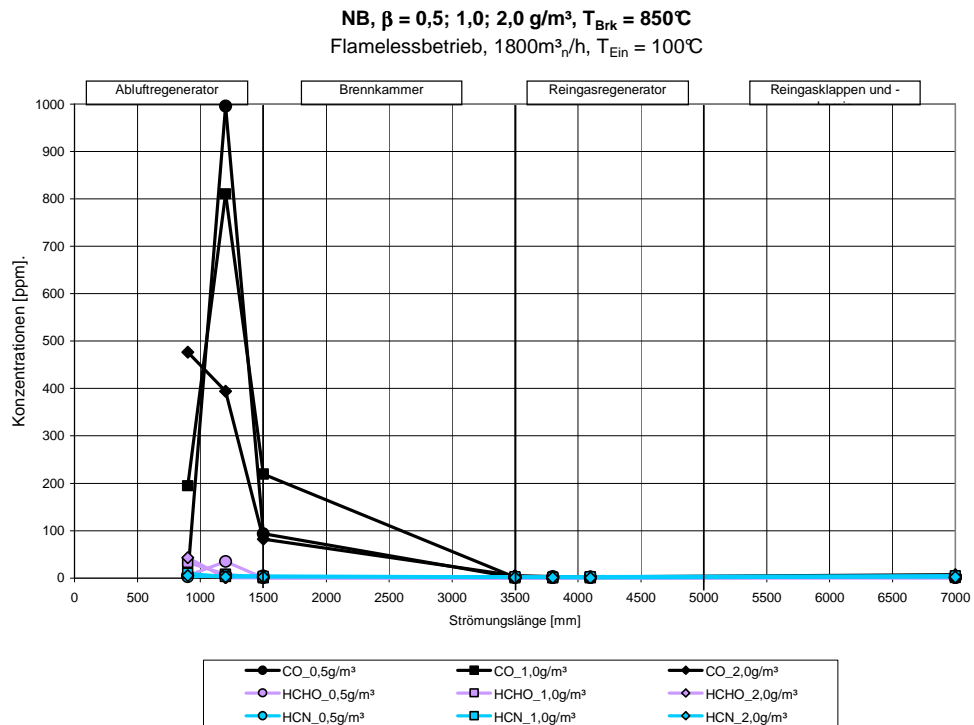
A4.37: Vergleich der NB- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der NB-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



A4.38: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der NB-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).

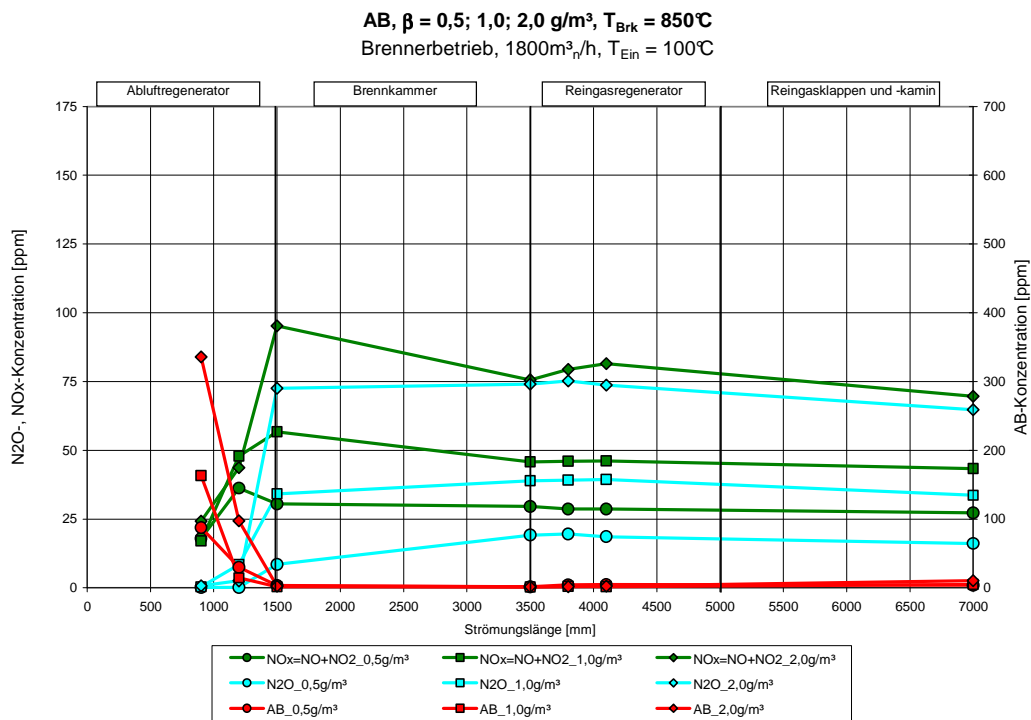


A4.39: Vergleich der NB- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der NB-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

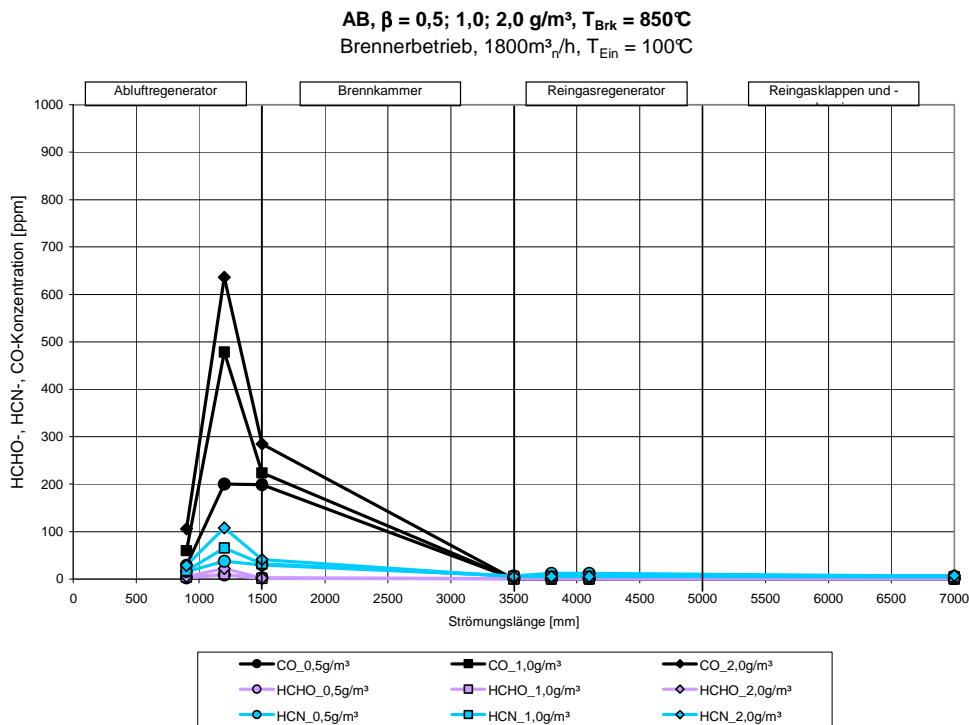


A4.40: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der NB-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

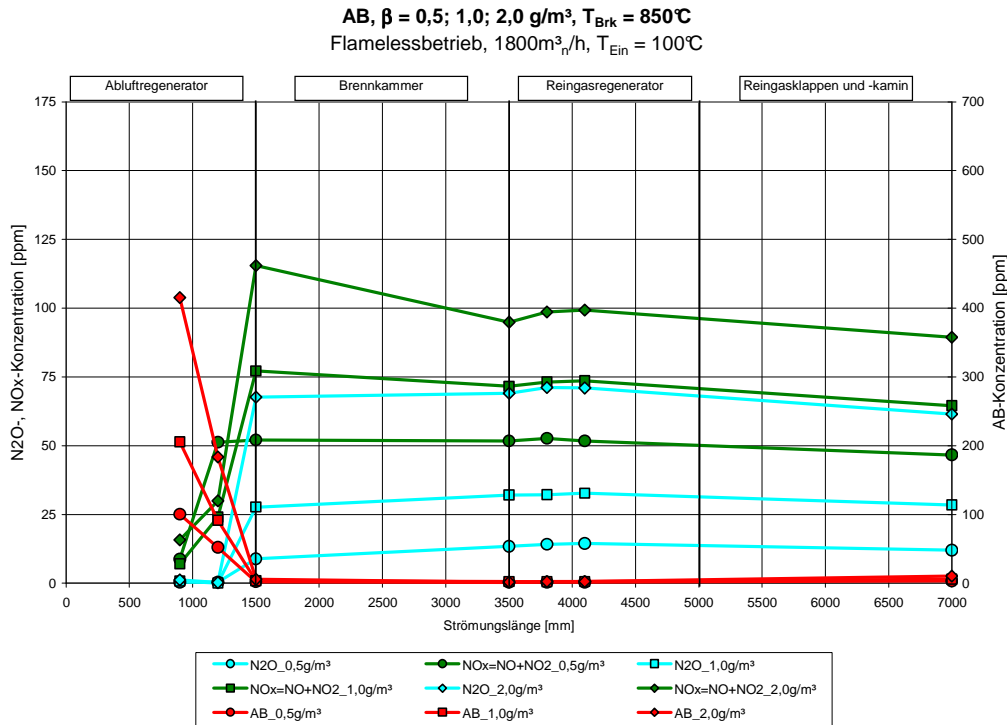
Reaktionsverläufe AB-Dosierung



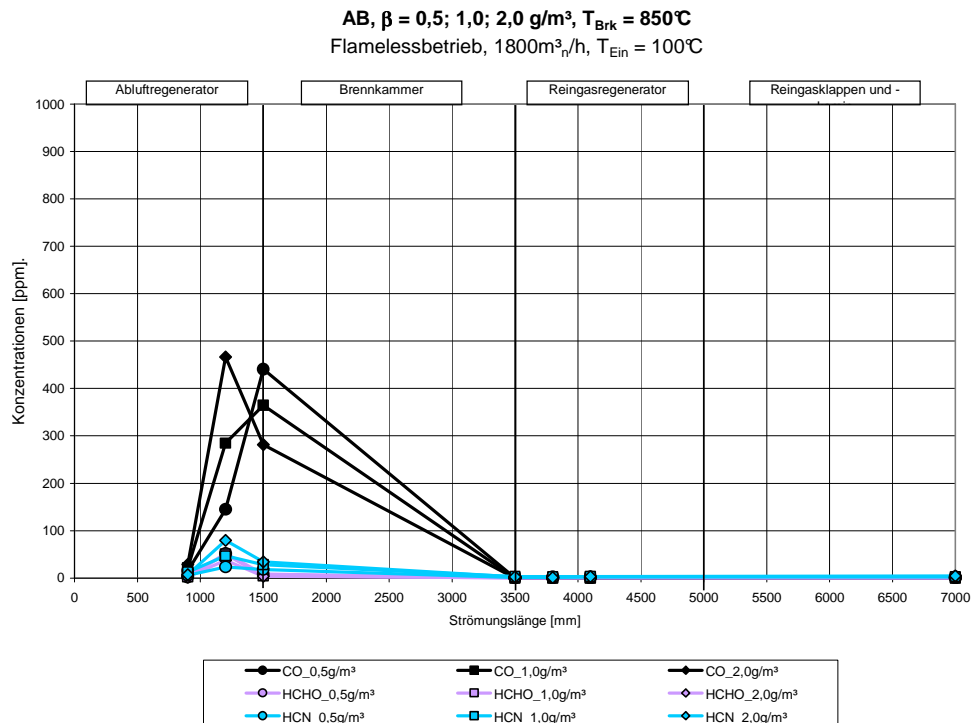
A4.41: Vergleich der AB- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der AB-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).



A4.42: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der AB-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).

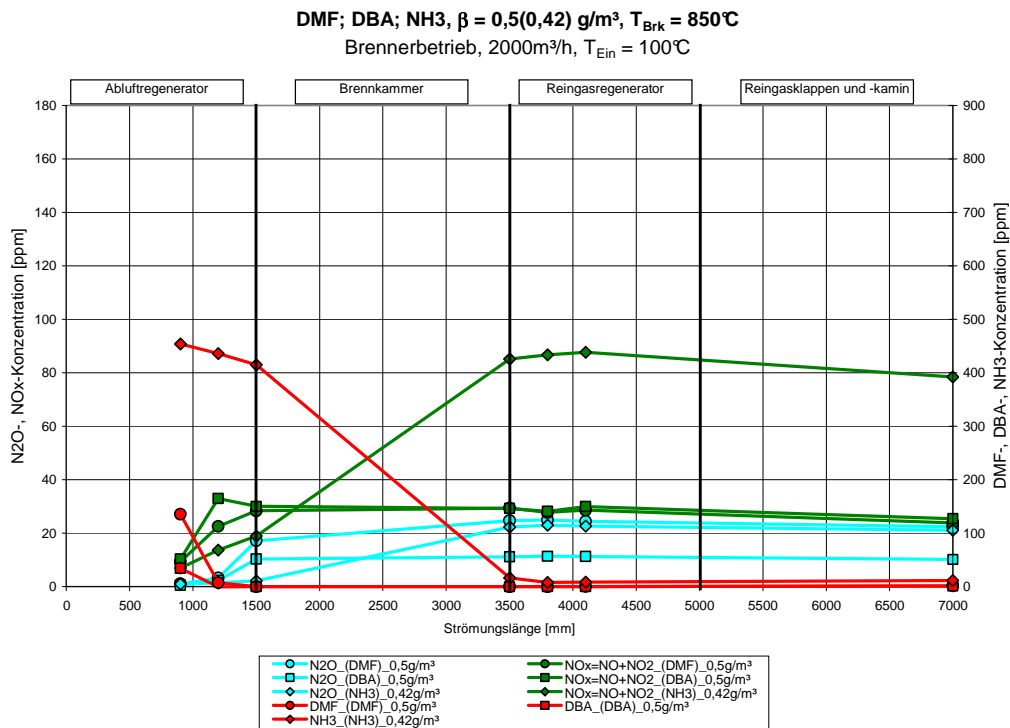


A4.43: Vergleich der AB- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der AB-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

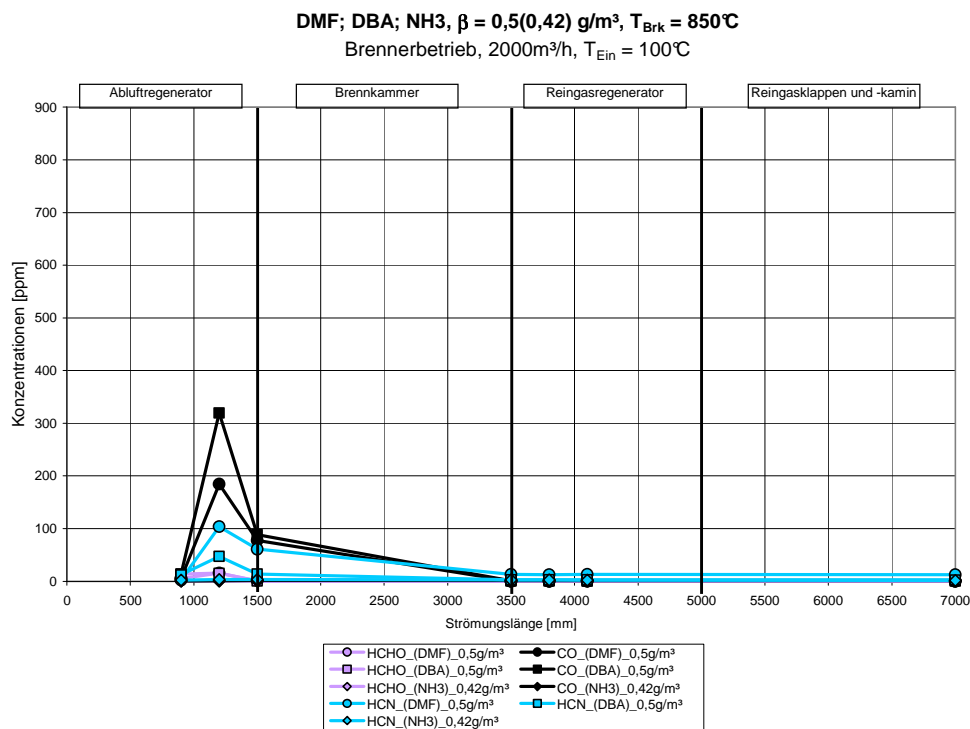


A4.44: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der AB-Eingangskonzentration für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $1800\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Flamelessbetrieb**).

Vergleich der Reaktionsverläufe DMF-, DBA- und NH₃-Dosierung

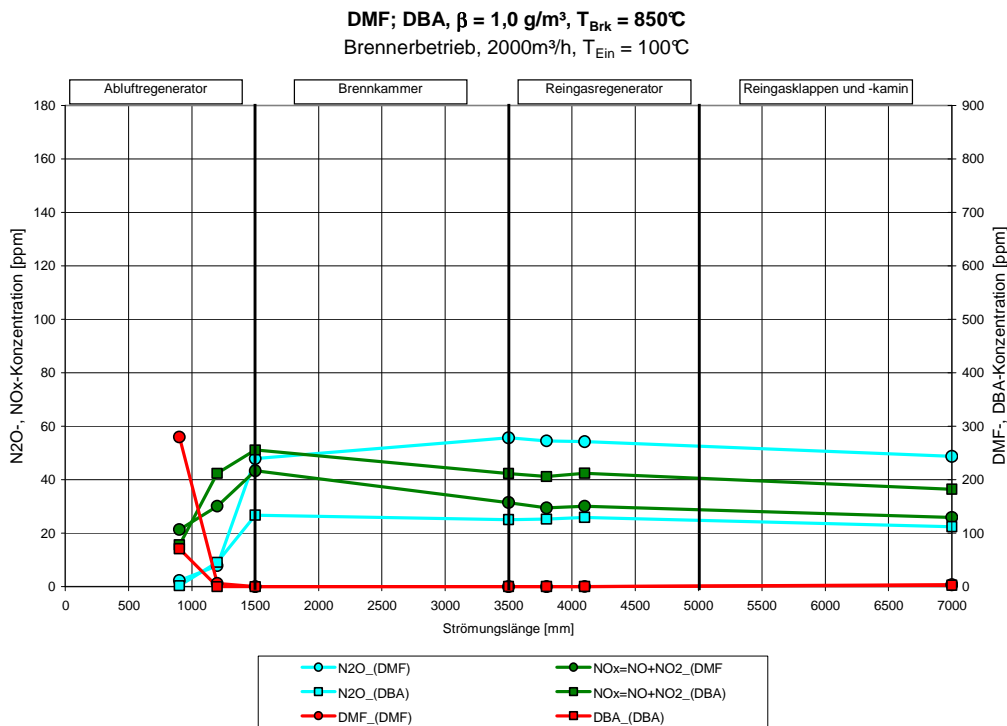


A4.45: Vergleich der DMF-, DBA-, NH₃- und Stickoxid-Konzentrationen für Eingangskonzentrationen von $\beta = 0,5 (0,42) \text{ g/m}^3$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).

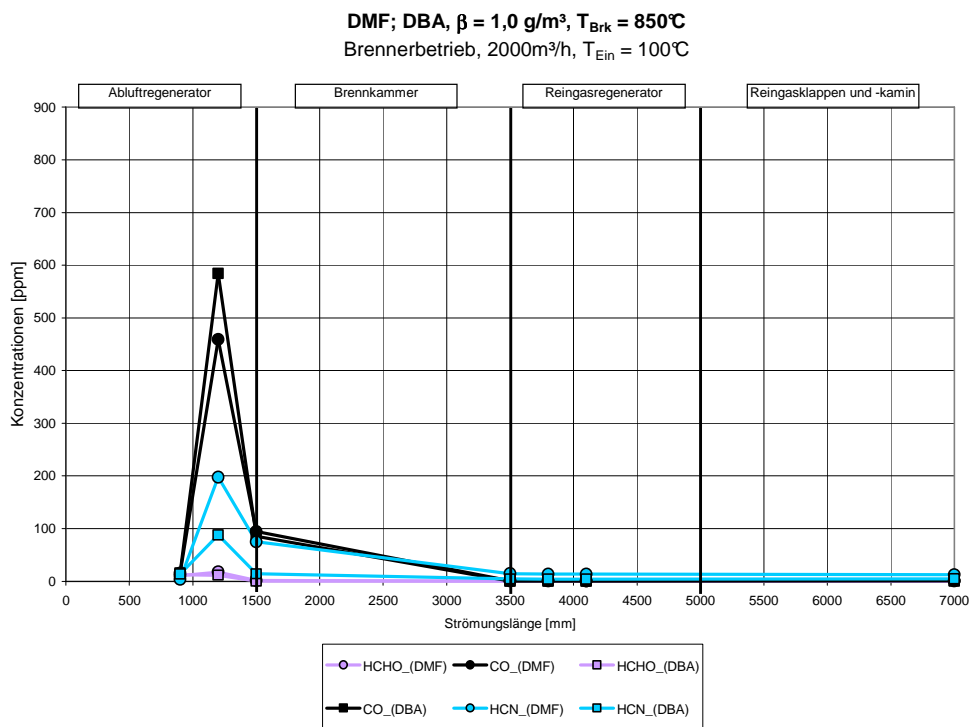


A4.46: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der eingesetzten Stoffe (DMF, DBA, NH₃) für Eingangskonzentration $\beta = 0,5(0,42) \text{ g/m}^3$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).

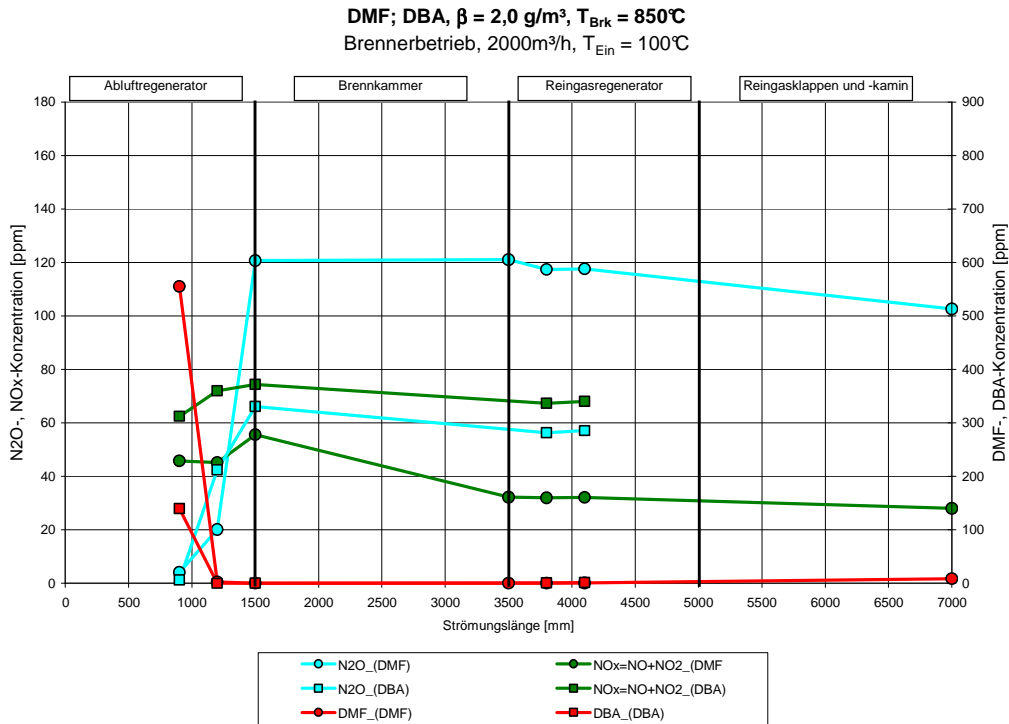
Vergleich der Reaktionsverläufe DMF- und DBA-Dosierung



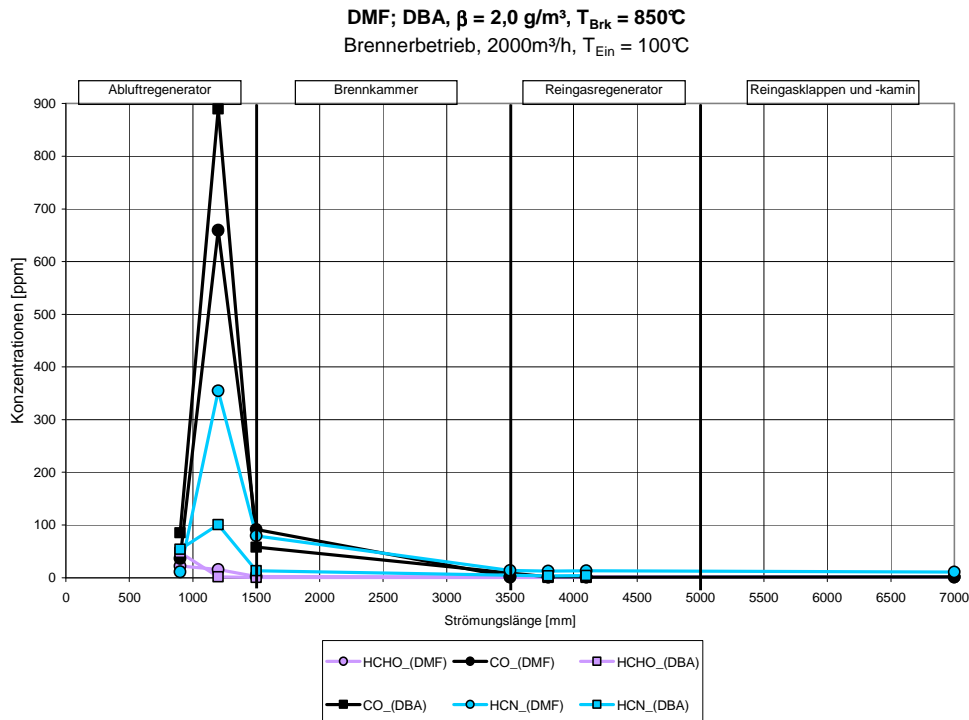
A4.47: Vergleich der DMF-, DBA- und Stickoxid-Konzentrationen für Eingangskonzentrationen von $\beta = 1,0 \text{ g/m}^3$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).



A4.48: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der eingesetzten Stoffe (DMF, DBA) für $\beta = 1,0 \text{ g/m}^3$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).

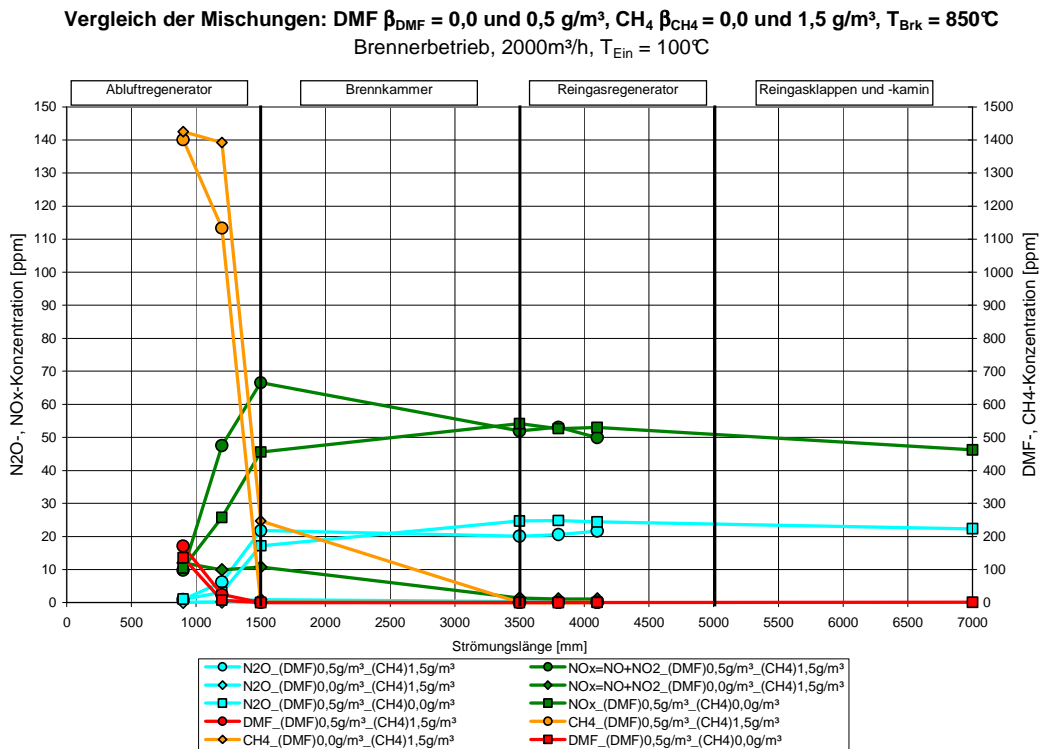


A4.49: Vergleich der DMF-, DBA- und Stickoxid-Konzentrationen für Eingangskonzentrationen von $\beta = 2,0 \text{ g/m}^3$; $2000 \text{ m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).

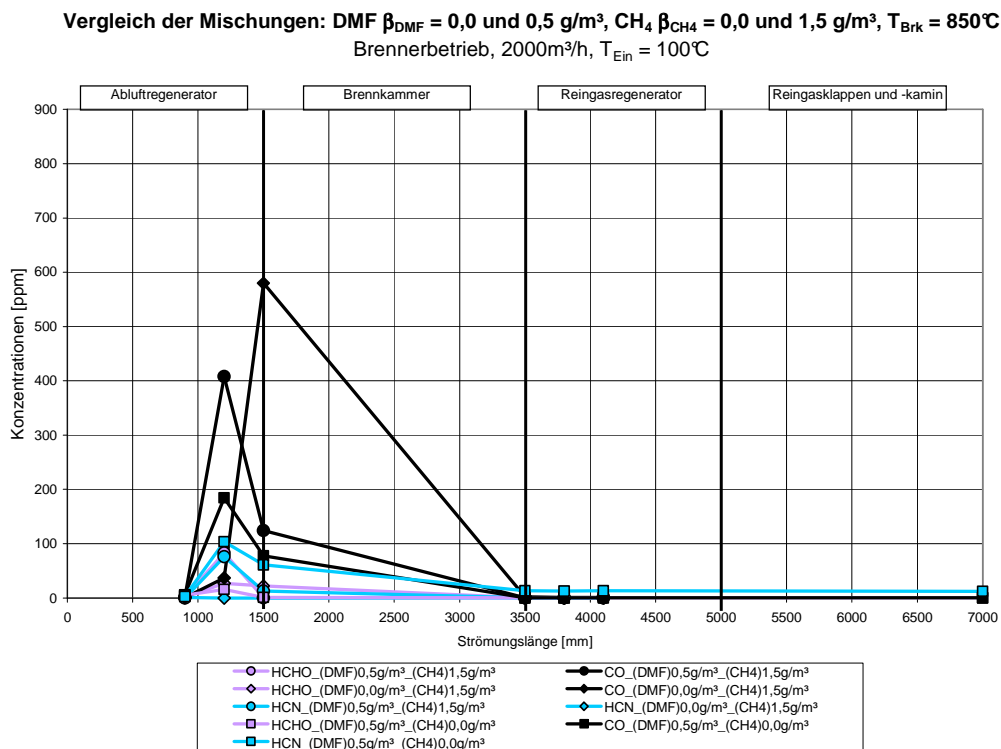


A4.50: Vergleich der Konzentrationen der Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der eingesetzten Stoffe (DMF, DBA) für $\beta = 2,0 \text{ g/m}^3$; $2000 \text{ m}^3/\text{h}$; $T_{\text{Ein}} = 100^\circ\text{C}$ (**Brennerbetrieb**).

Reaktionsverläufe der Mischungsversuche DMF / CH₄

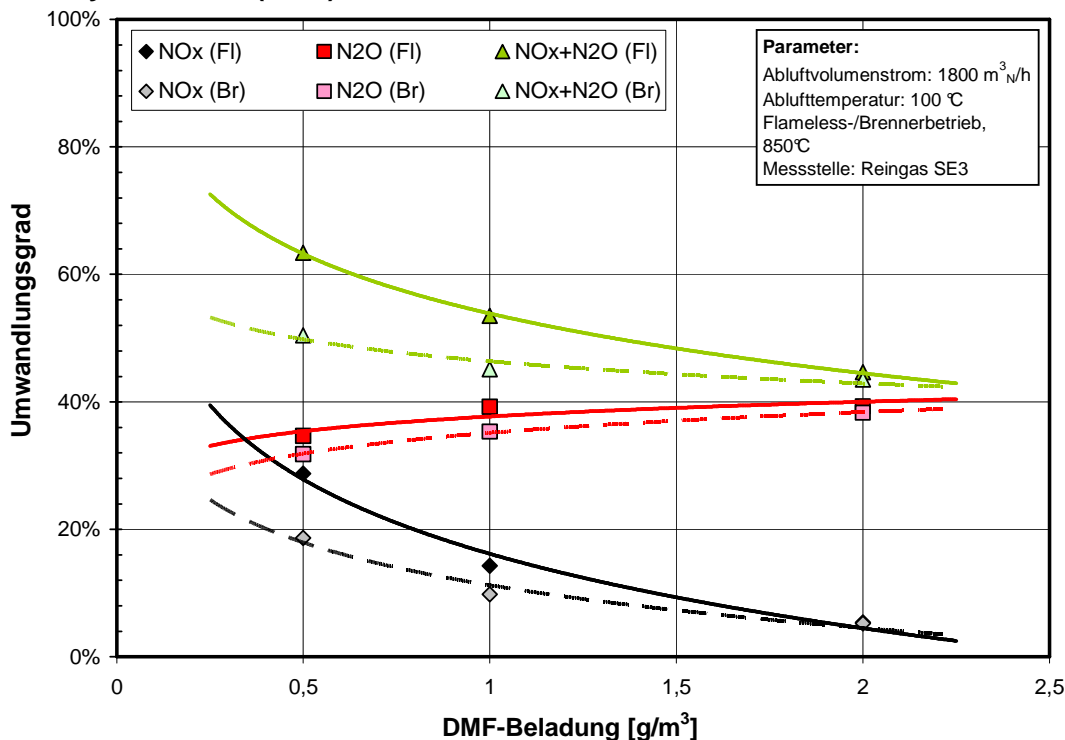


A4.51: DMF-, CH₄- und Stickoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).

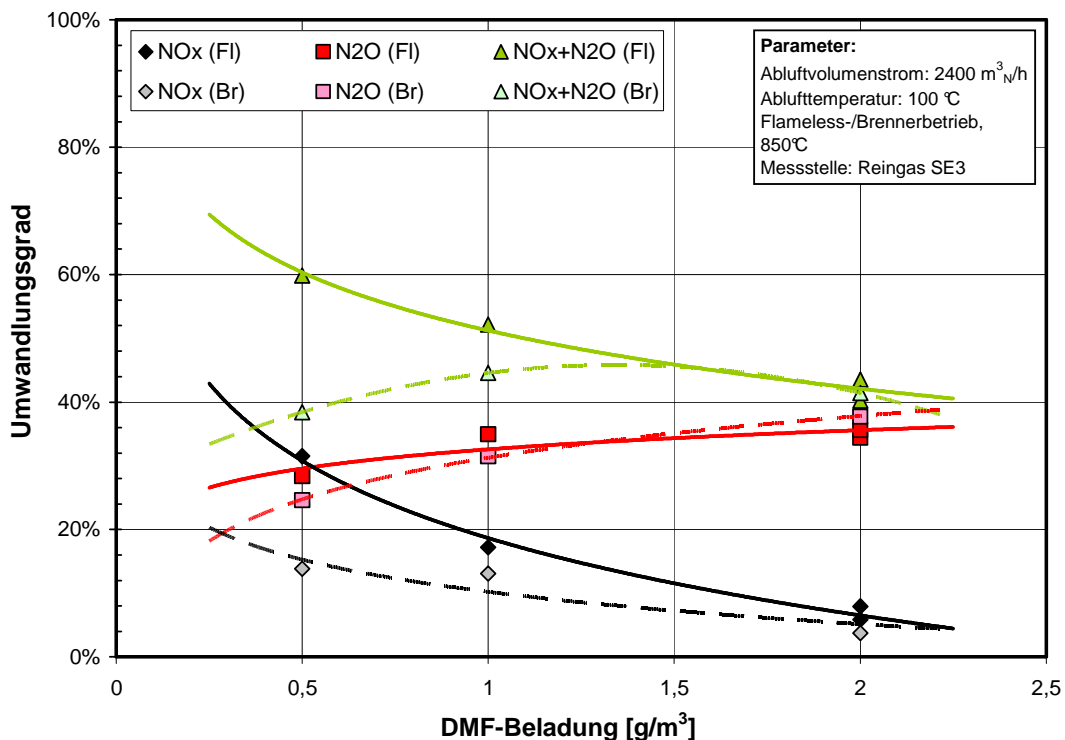


A4.52: Zwischenprodukte HCHO, CO und HCN in Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse für $T_{Brk} = 850^\circ\text{C}$; $2000\text{m}^3/\text{h}$; $T_{Ein} = 100^\circ\text{C}$, Abluftvorwärmung (**Brennerbetrieb**).

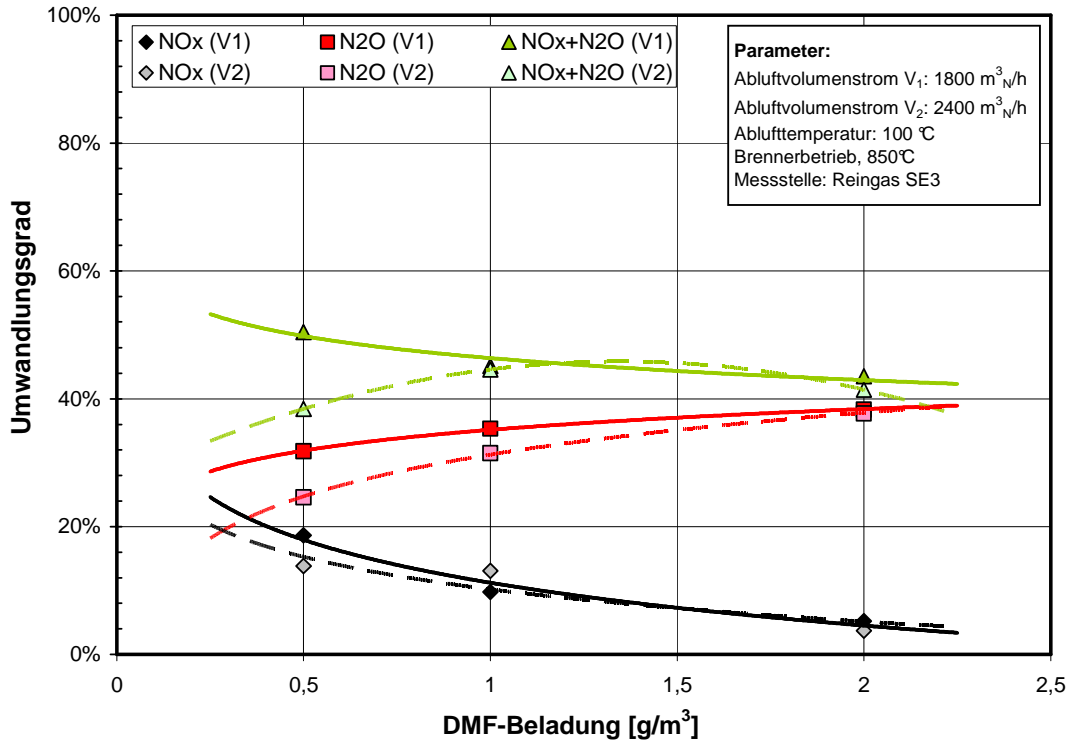
8.5 Anhang: Versuche mit Brennstoff-N; Umwandlungsgrade UG Dimethylformamid (DMF)



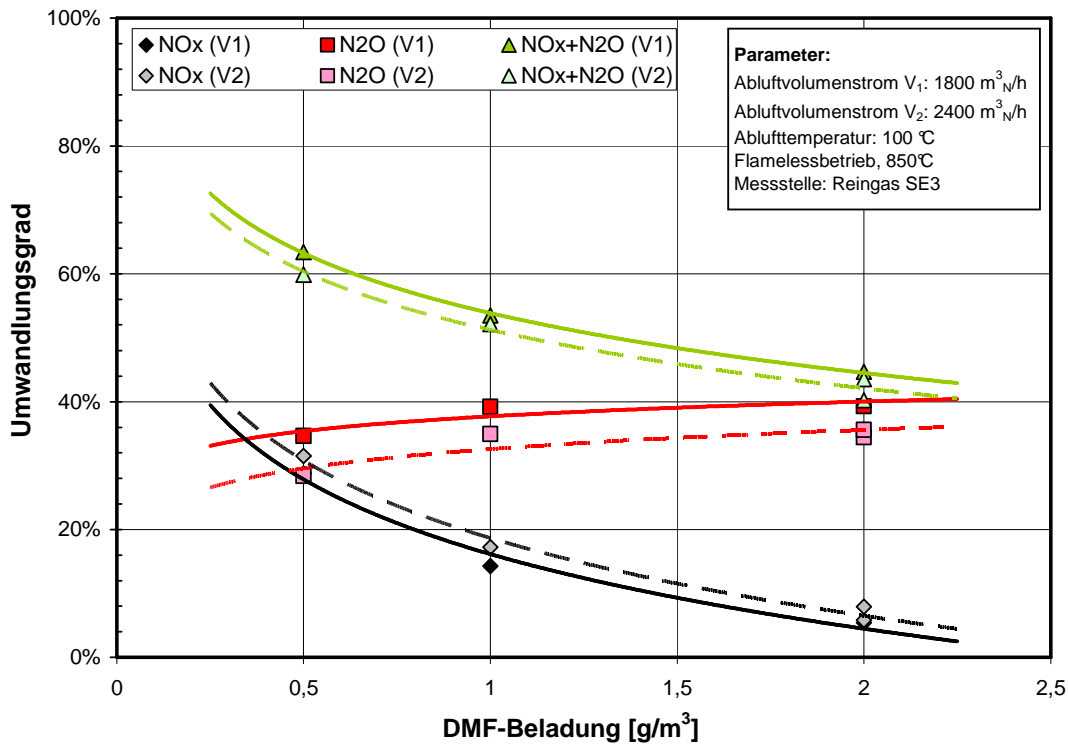
A5.1: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der DMF-Beladung und der Betriebsart; 1800 m³_N/h.



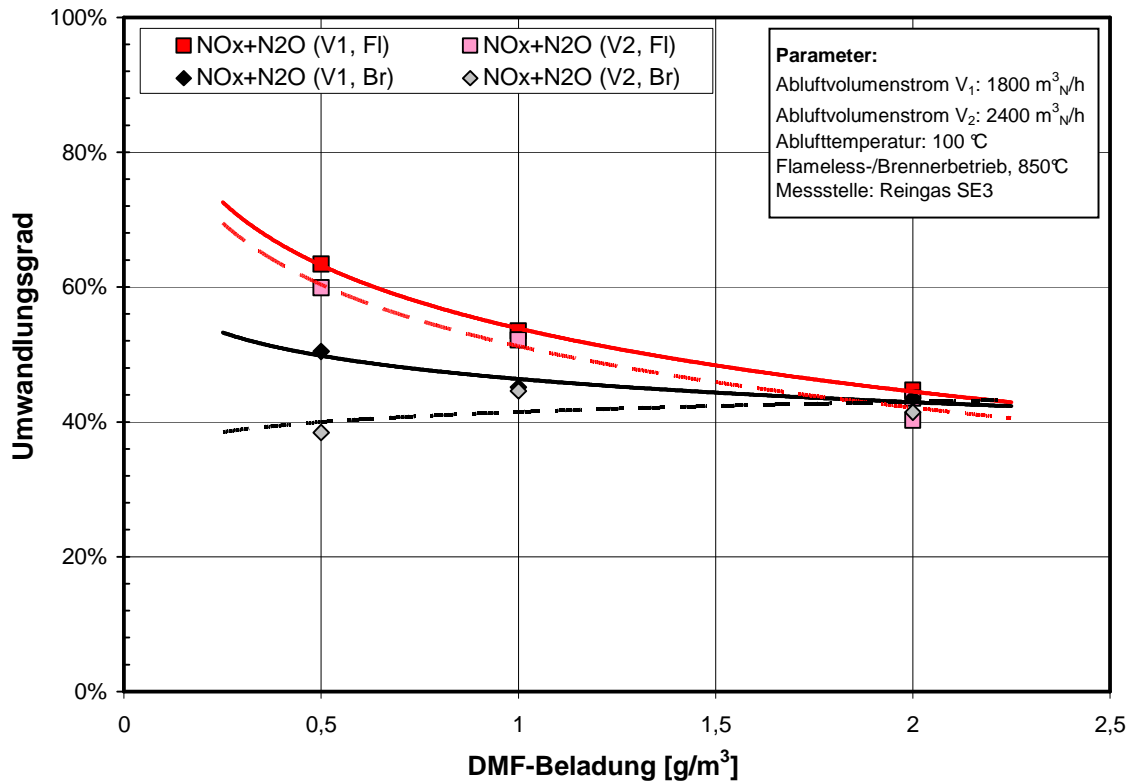
A5.2: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der DMF-Beladung und der Betriebsart; 2400 m³_N/h.



A5.3: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der DMF-Beladung und des Volumenstroms; Brennerbetrieb.

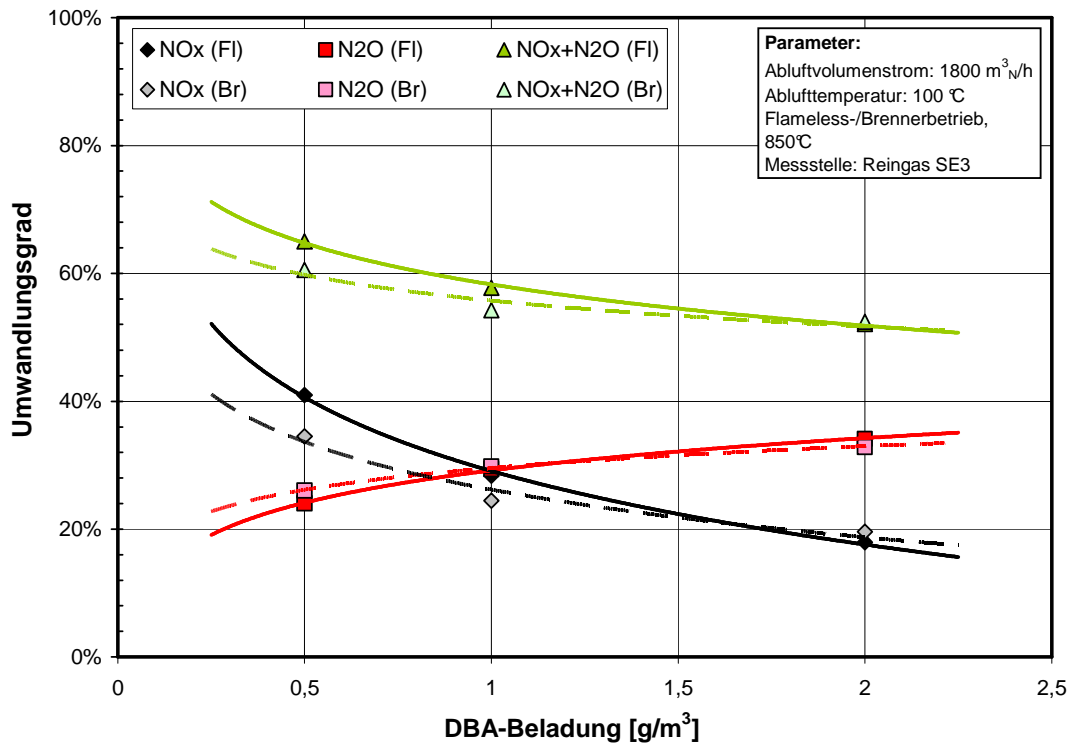


A5.4: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der DMF-Beladung und des Volumenstroms; Flamelessbetrieb.

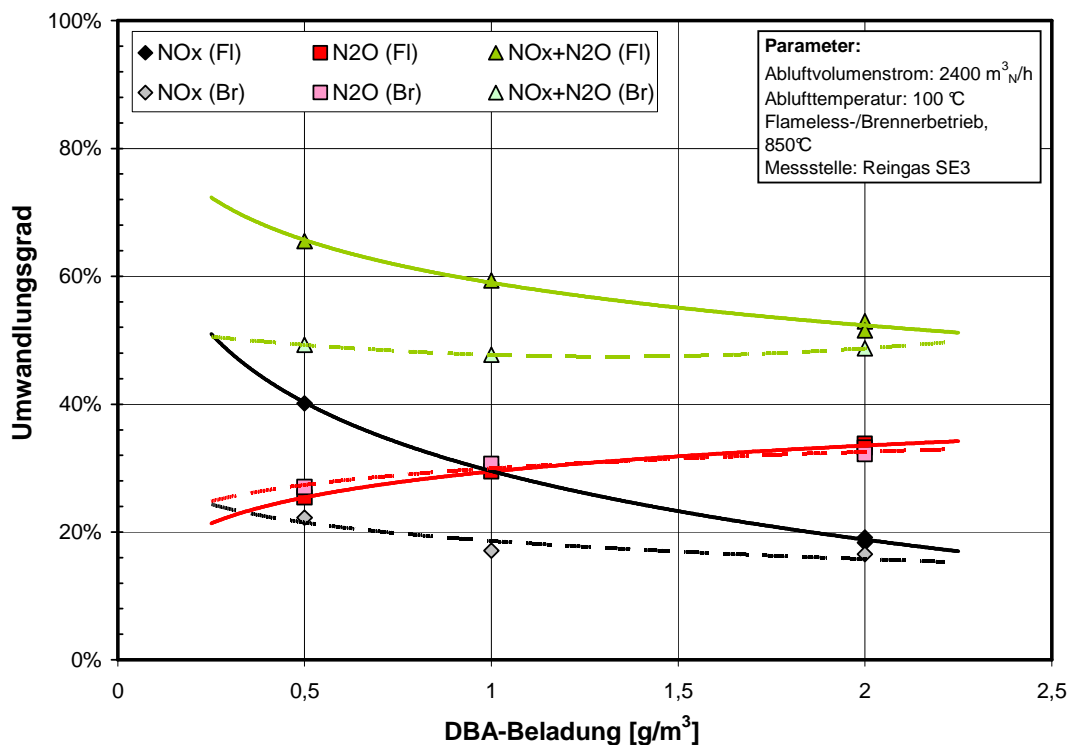


A5.5: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der DMF-Beladung, der Betriebsart und des Volumenstroms.

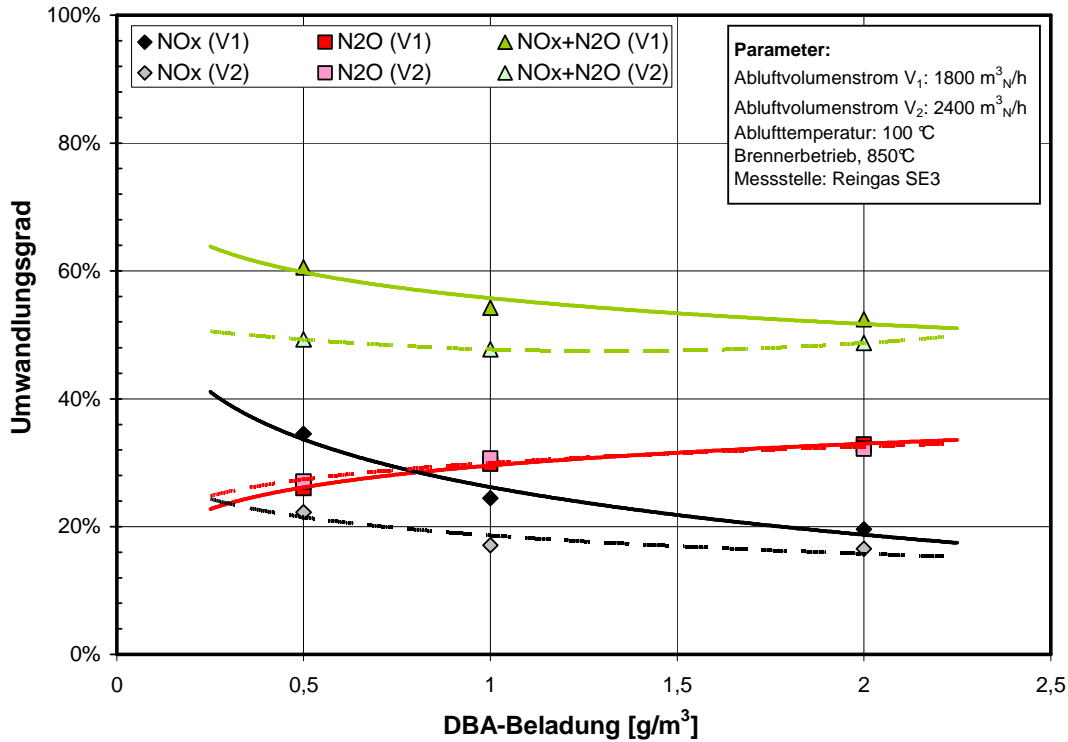
Dibutylamin (DBA)



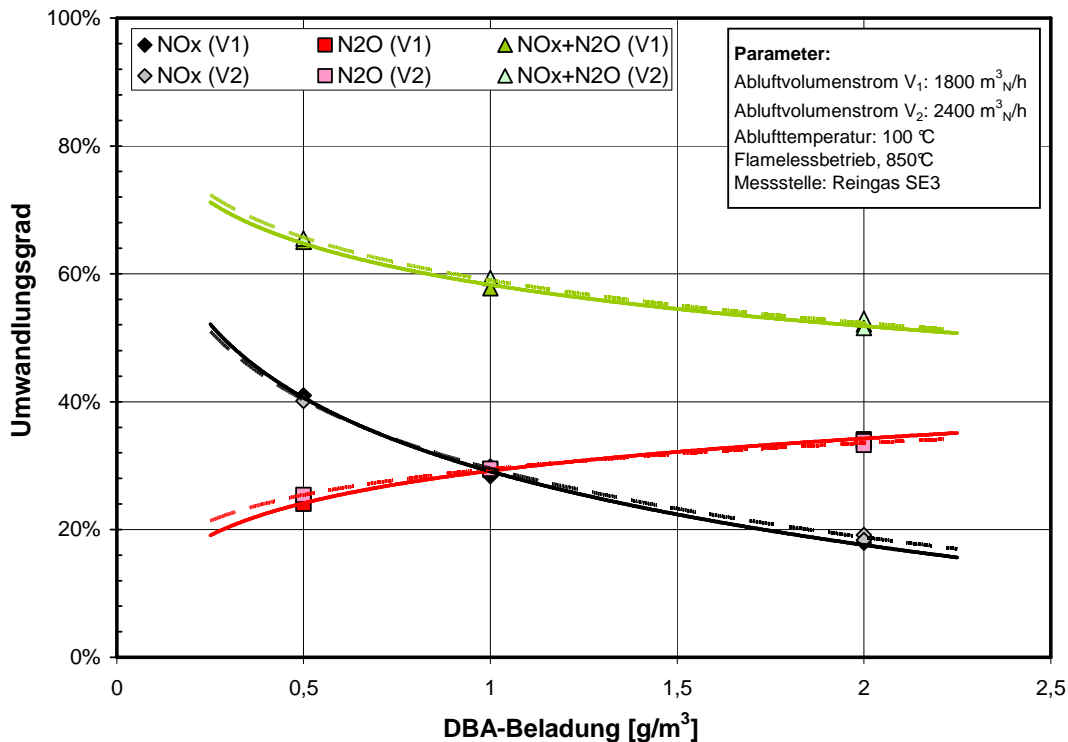
A5.6: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der DBA-Beladung und der Betriebsart; 1800 m³_N/h.



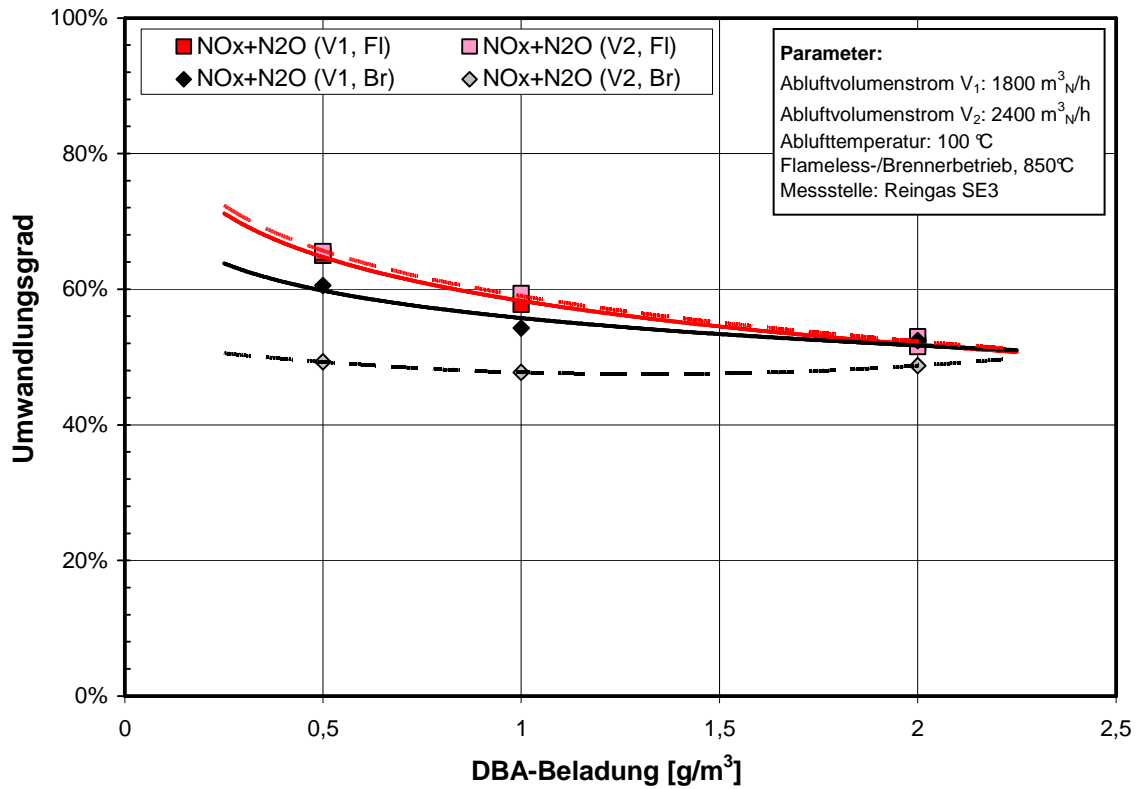
A5.7: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der DBA-Beladung und der Betriebsart; 2400 m³_N/h.



A5.8: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der DBA-Beladung und des Volumenstroms; Brennerbetrieb.

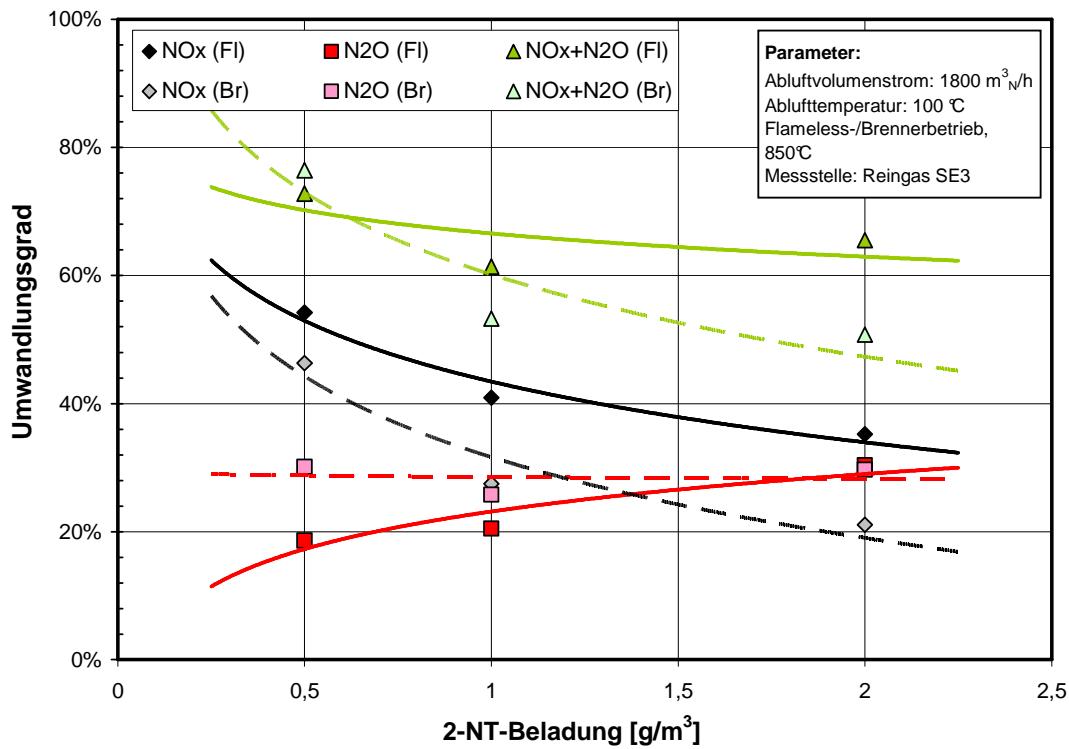


A5.9: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der DBA-Beladung und des Volumenstroms; Flamelessbetrieb.

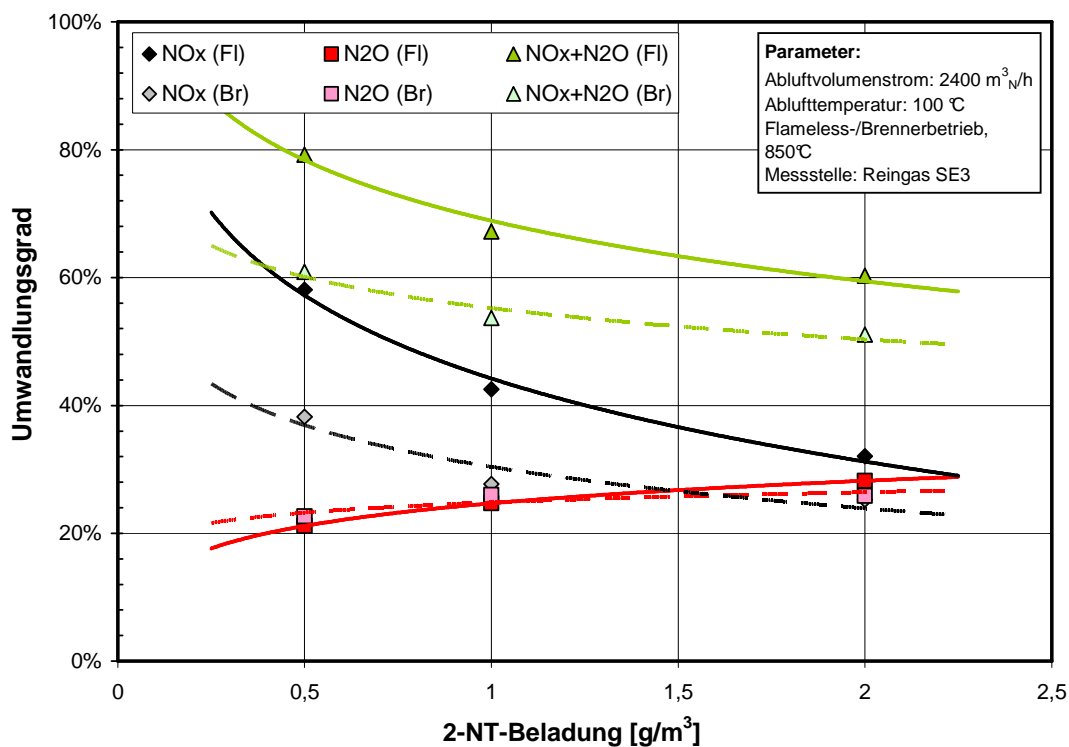


A5.10: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der DBA-Beladung, der Betriebsart und des Volumenstroms.

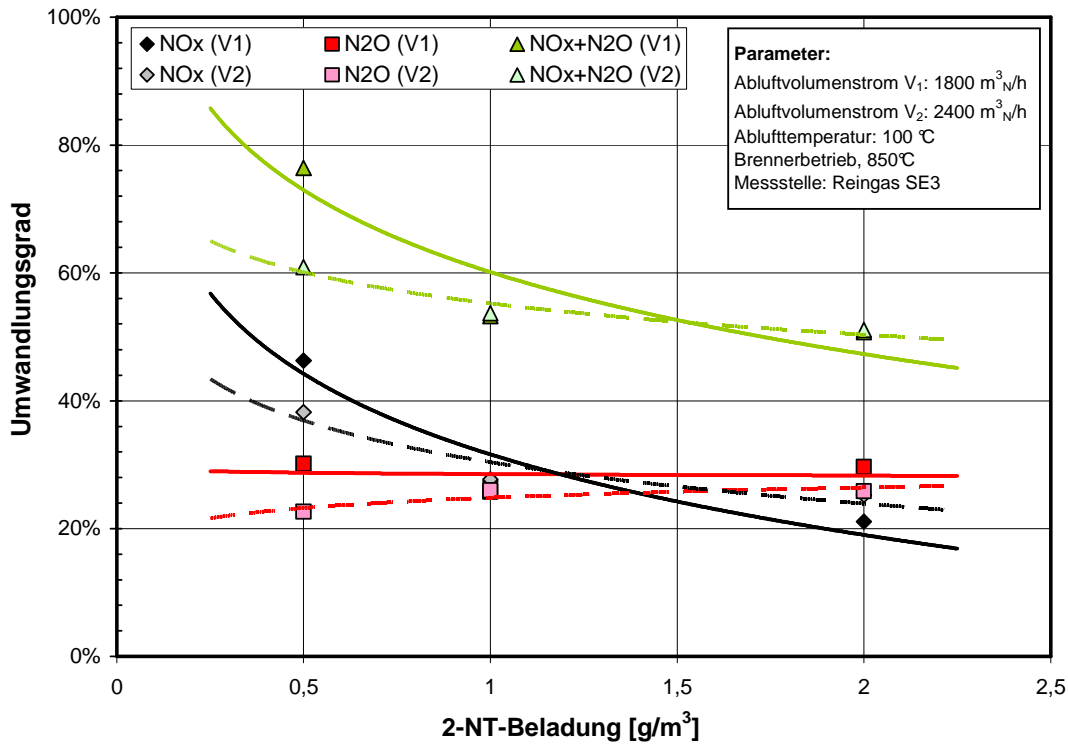
2-Nitrotoluol (2-NT)



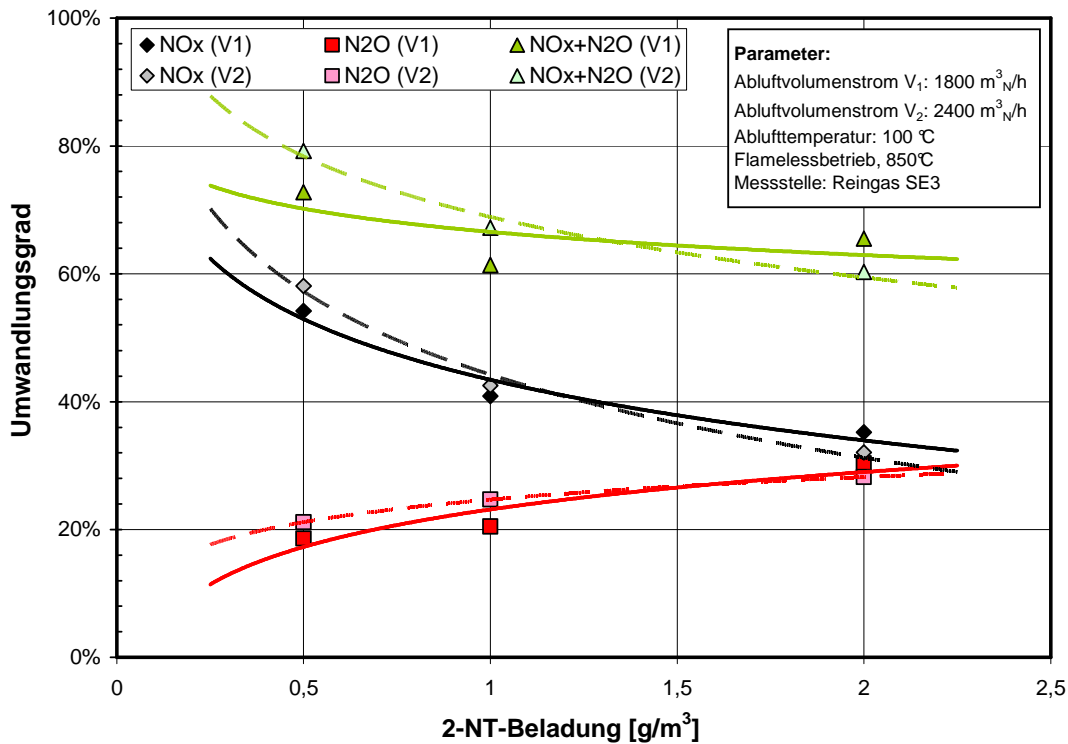
A5.11: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung und der Betriebsart; 1800 m³_N/h.



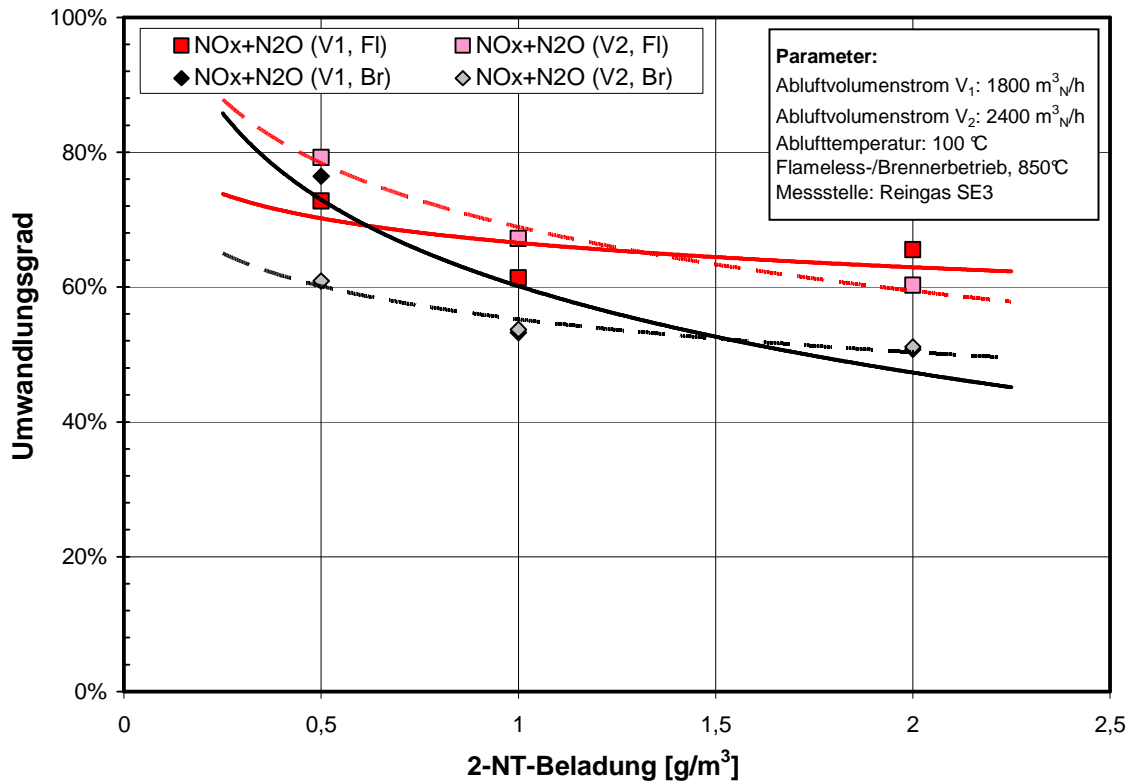
A5.12: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung und der Betriebsart; 2400 m³_N/h



A5.13: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $NO_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung und des Volumenstroms; Brennerbetrieb.

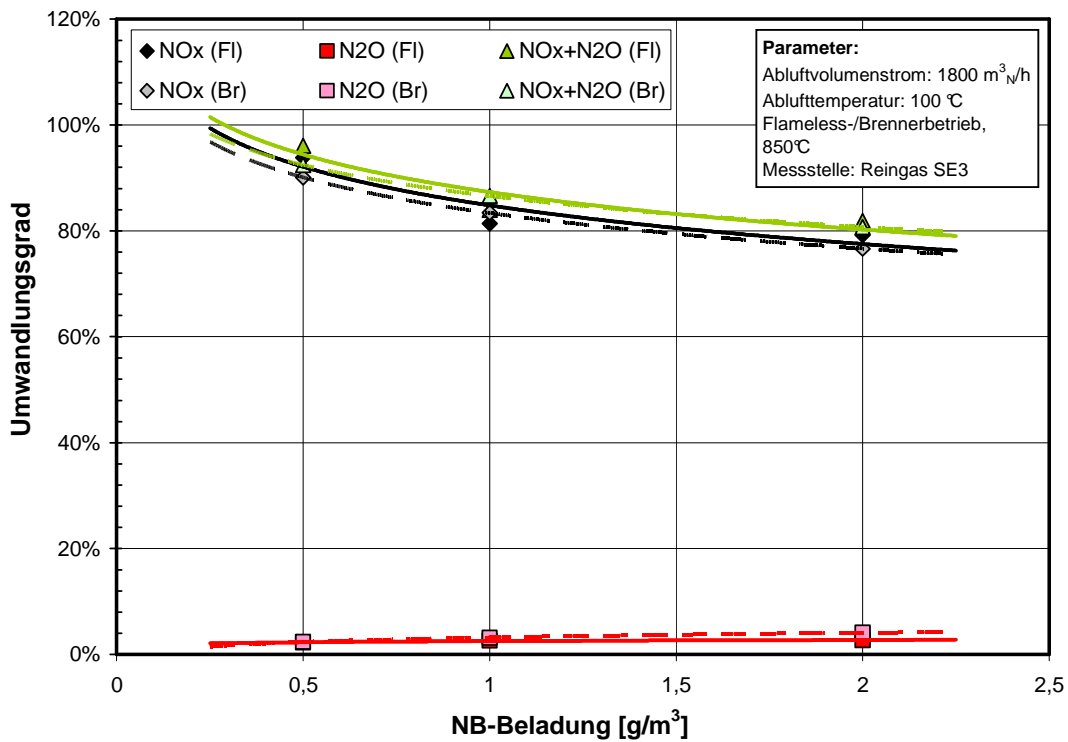


A5.14: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $NO_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung und des Volumenstroms; Flamelessbetrieb.

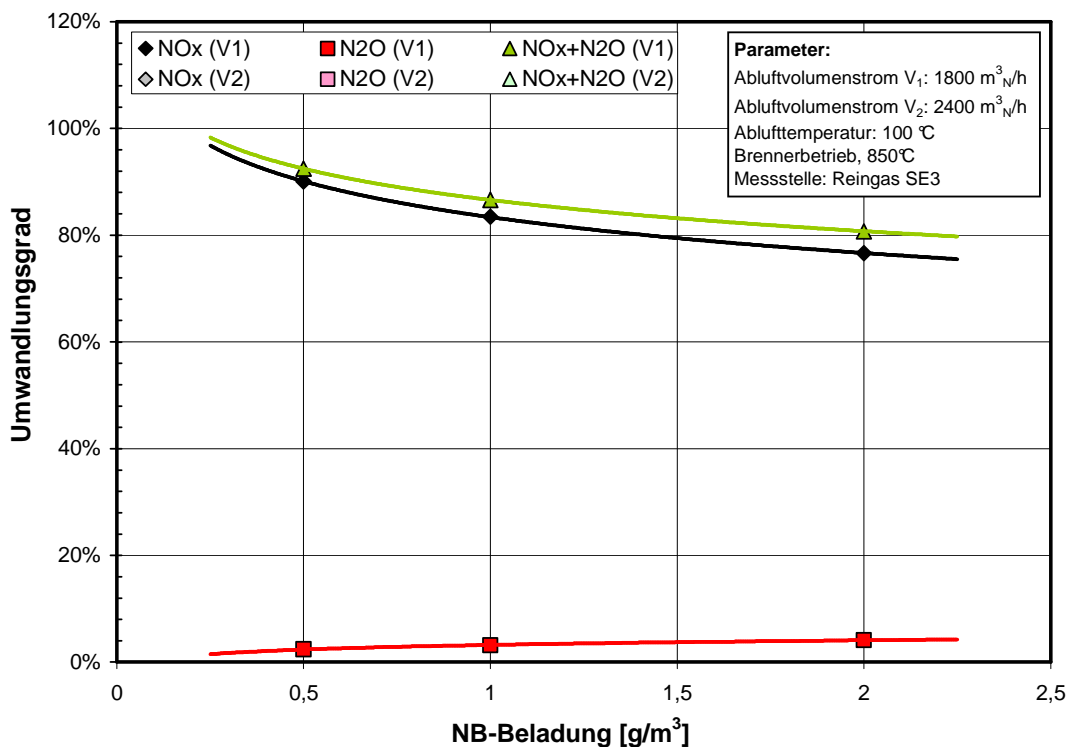


A5.15: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung, der Betriebsart und des Volumenstroms.

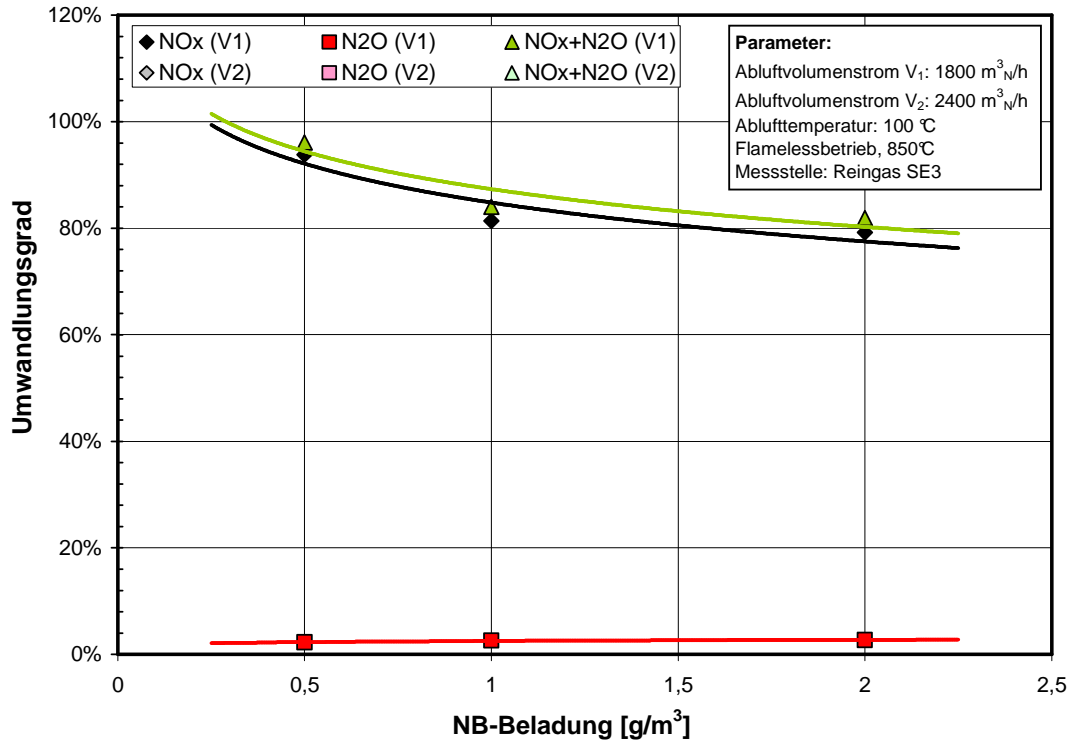
Nitrobenzol (NB)



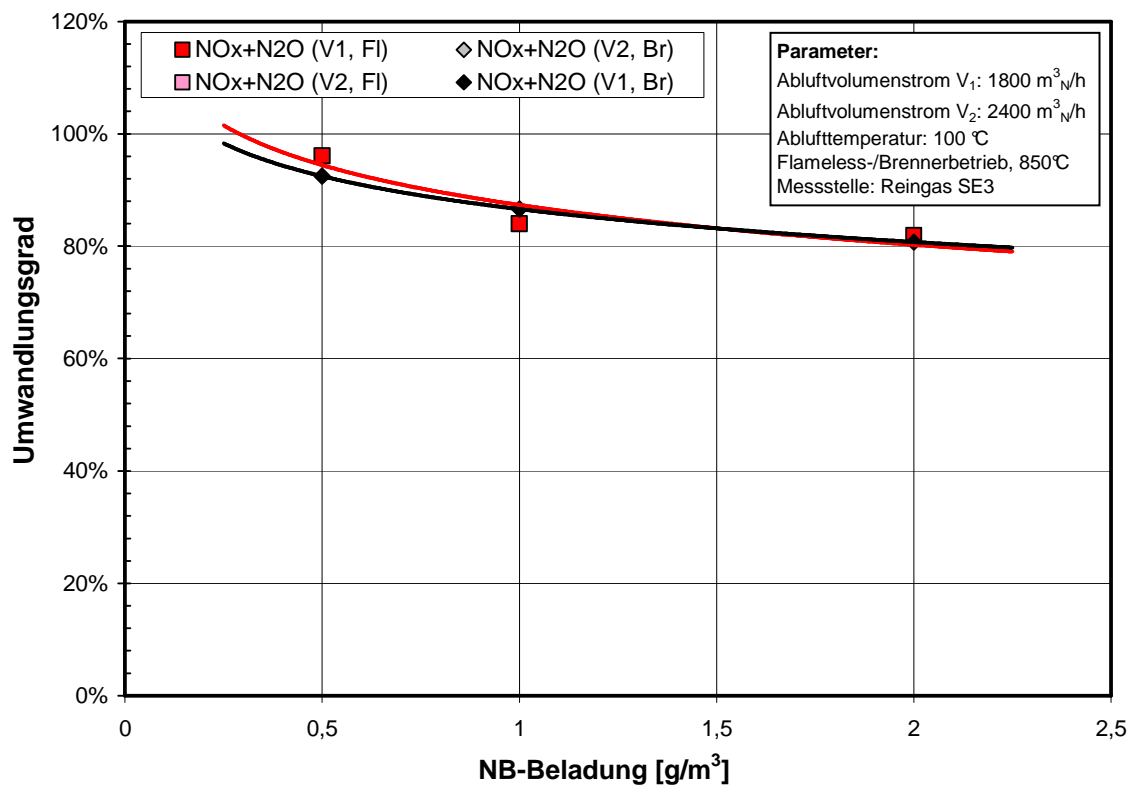
A5.16: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der NB-Beladung und der Betriebsart; 1800 m³_N/h.



A5.17: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der NB-Beladung und des Volumenstroms; Brennerbetrieb.

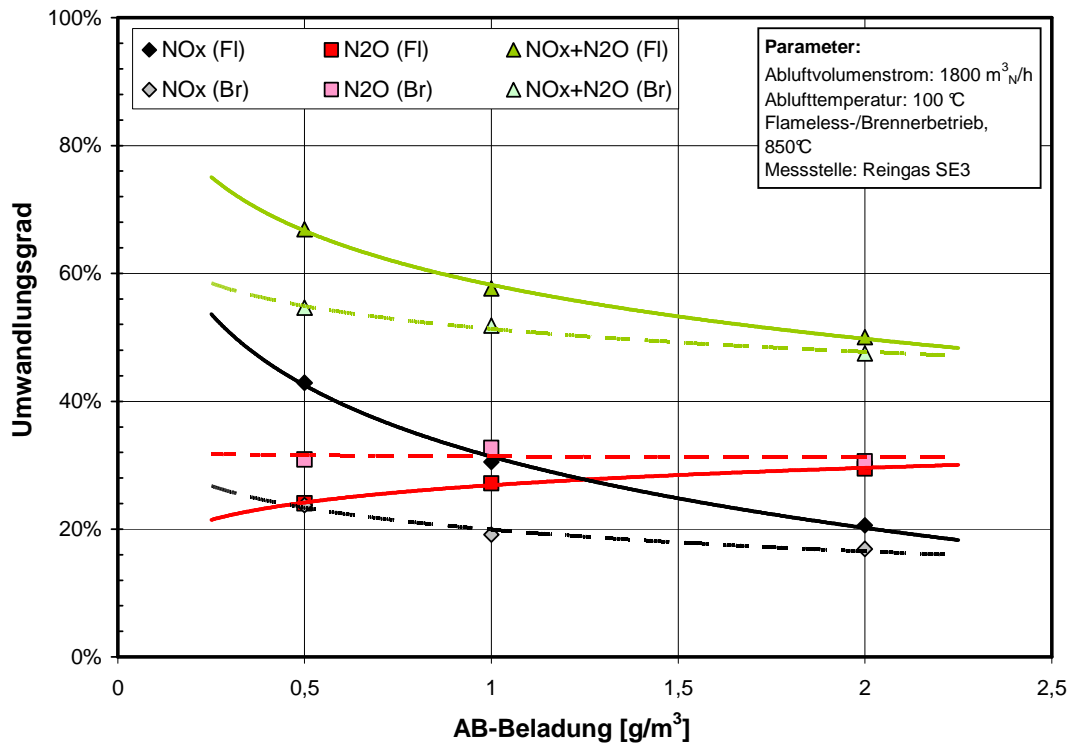


A5.18: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $NO_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der NB-Beladung und des Volumenstroms; Flamelessbetrieb.

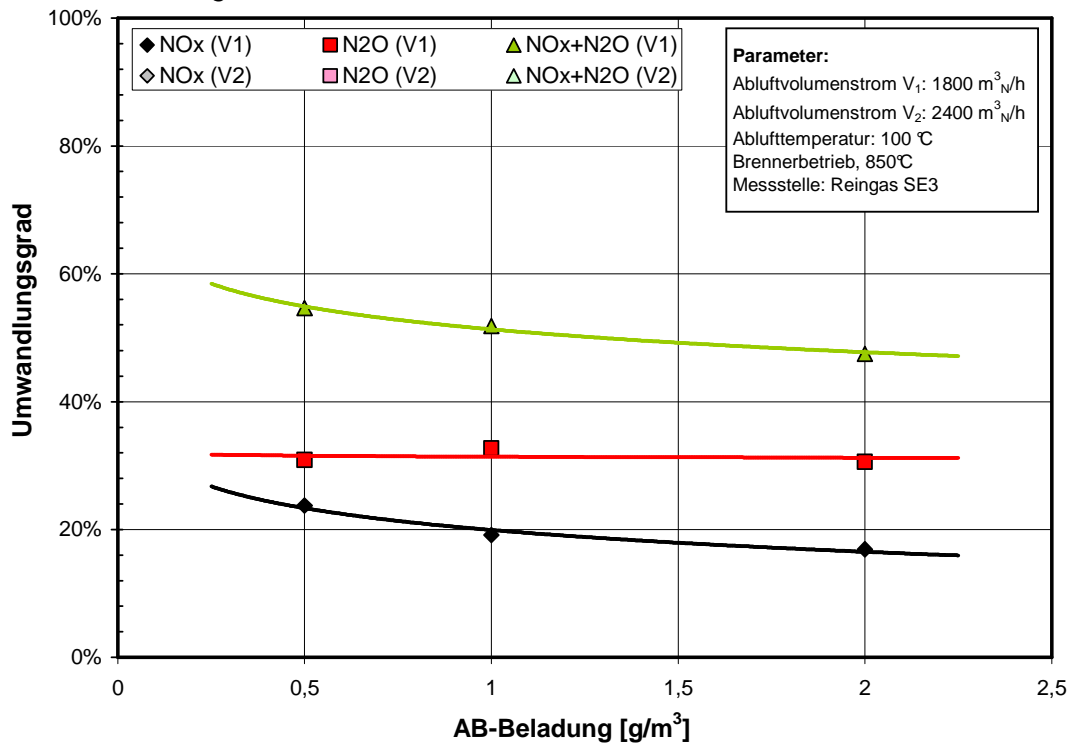


A5.19: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in $NO_{x(2)}$ und N_2O in Abhängigkeit der NB-Beladung, der Betriebsart und des Volumenstroms.

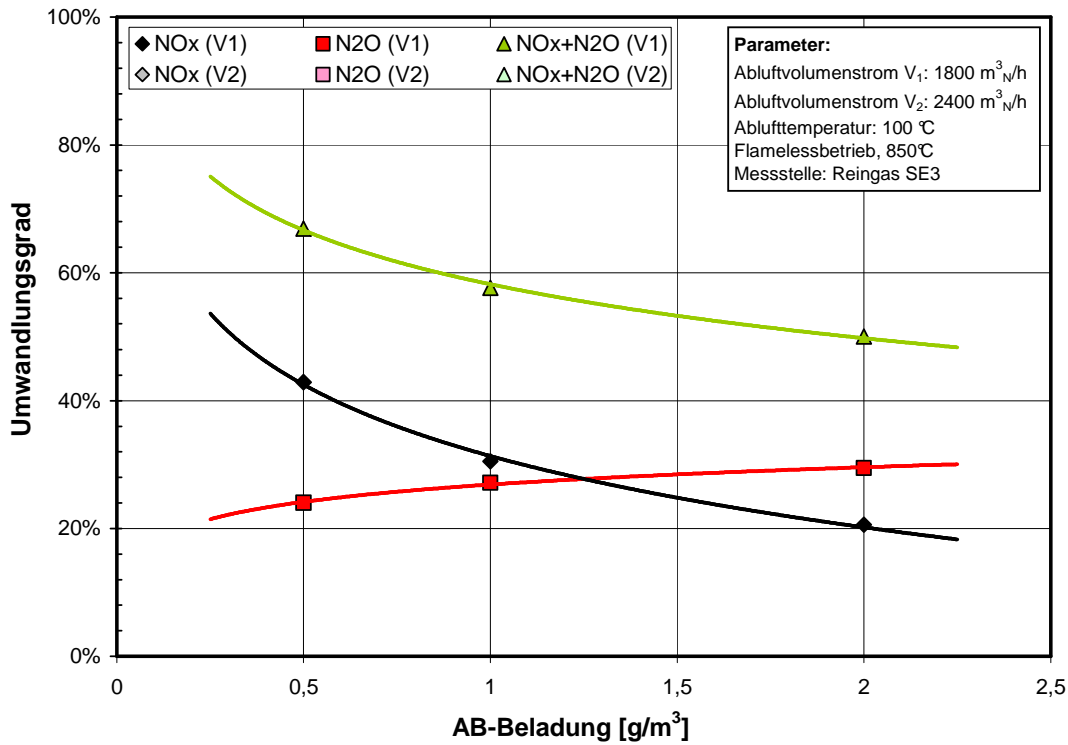
Aminobenzol (AB)



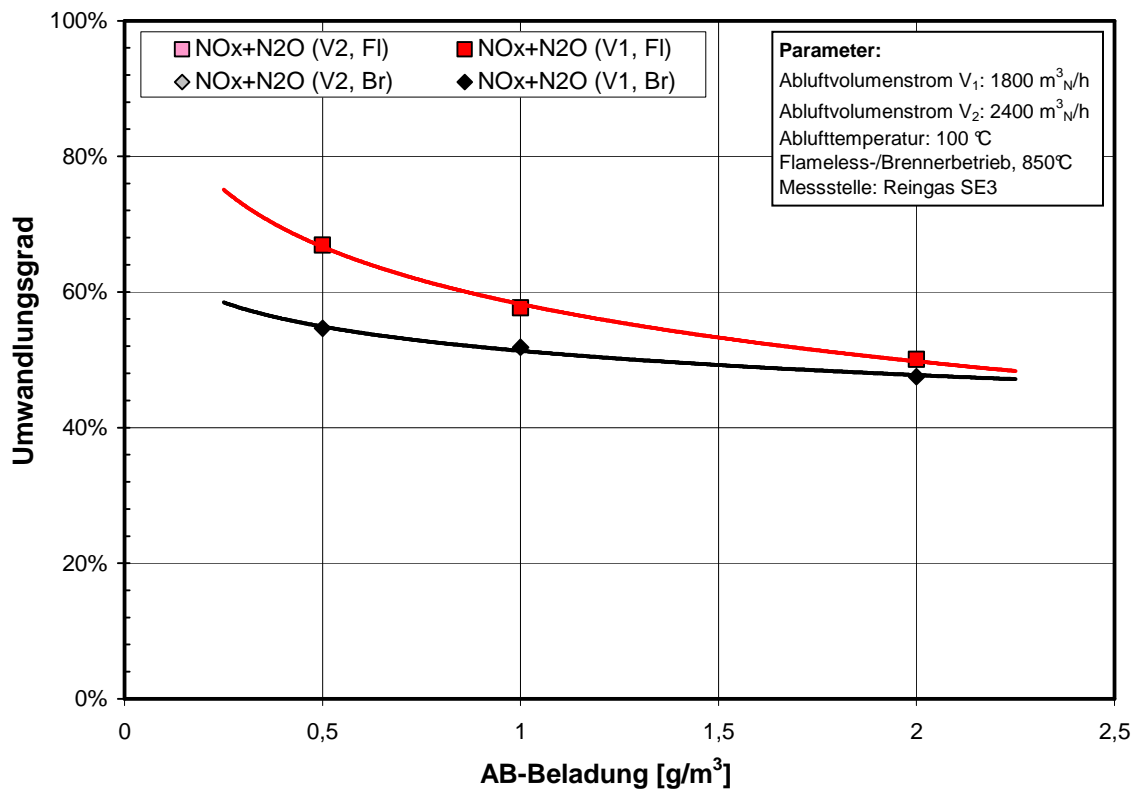
A5.20: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der AB-Beladung und der Betriebsart; 1800 m³_N/h.



A5.21: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der AB-Beladung und des Volumenstroms; Brennerbetrieb.

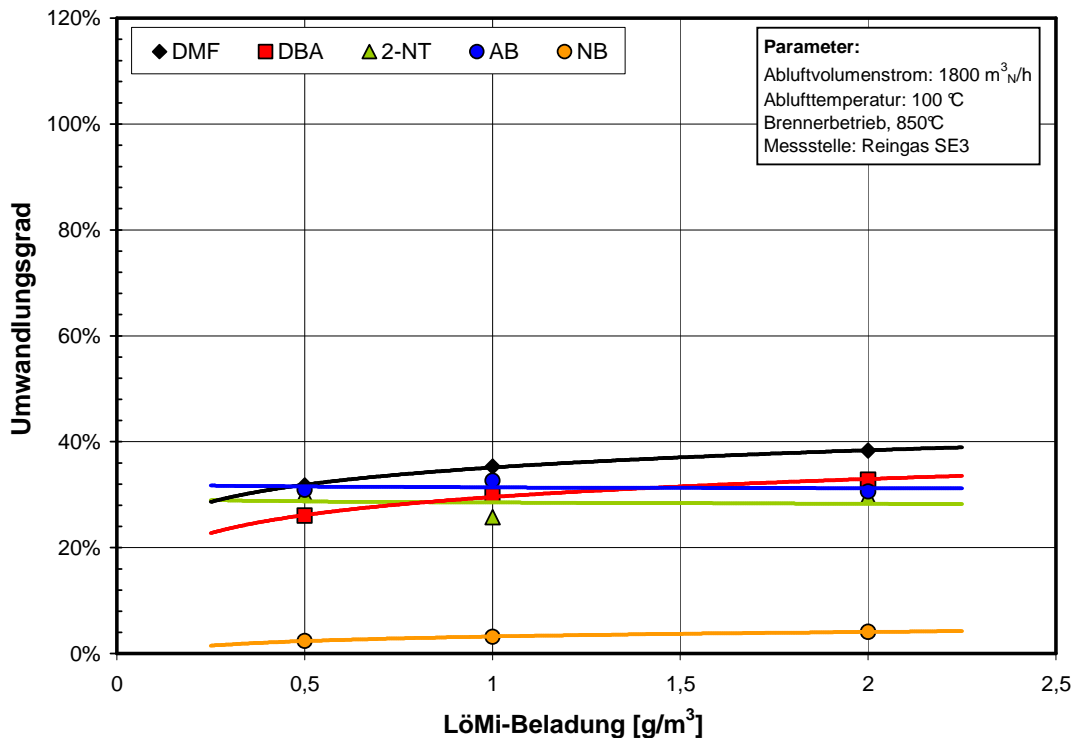


A5.22: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der AB-Beladung und des Volumenstroms; Flamelessbetrieb.

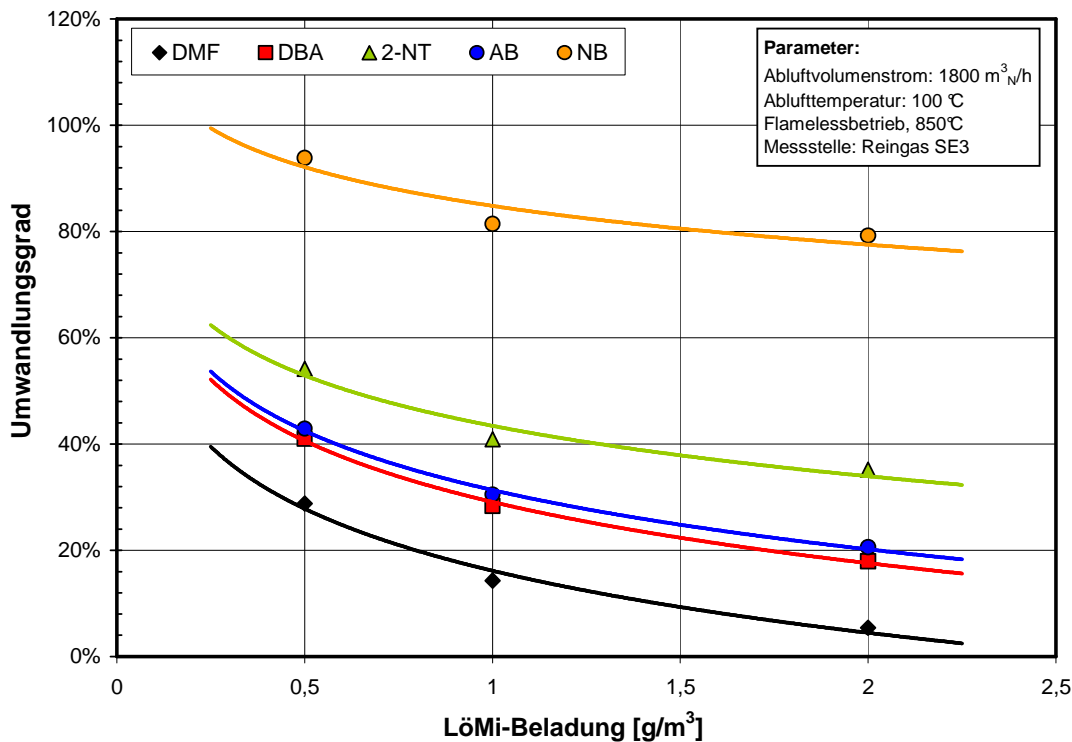


A5.23: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit der AB-Beladung, der Betriebsart und des Volumenstroms.

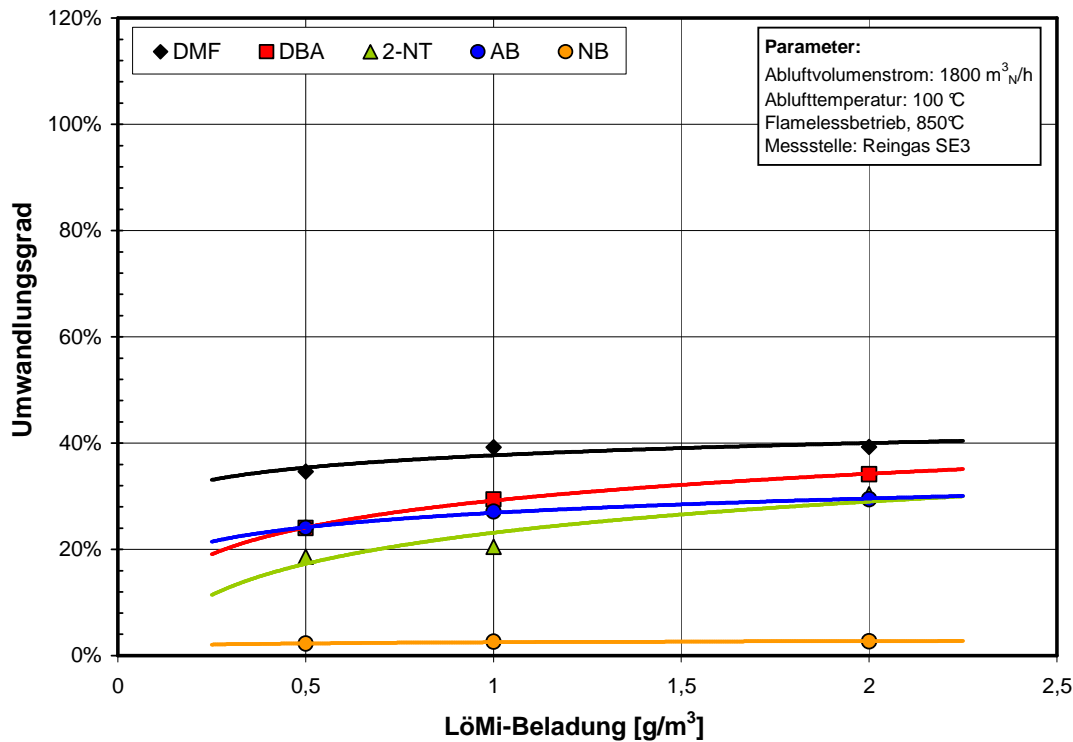
Vergleich der Lösemittel DMF, DBA, 2-NT, NB und AB



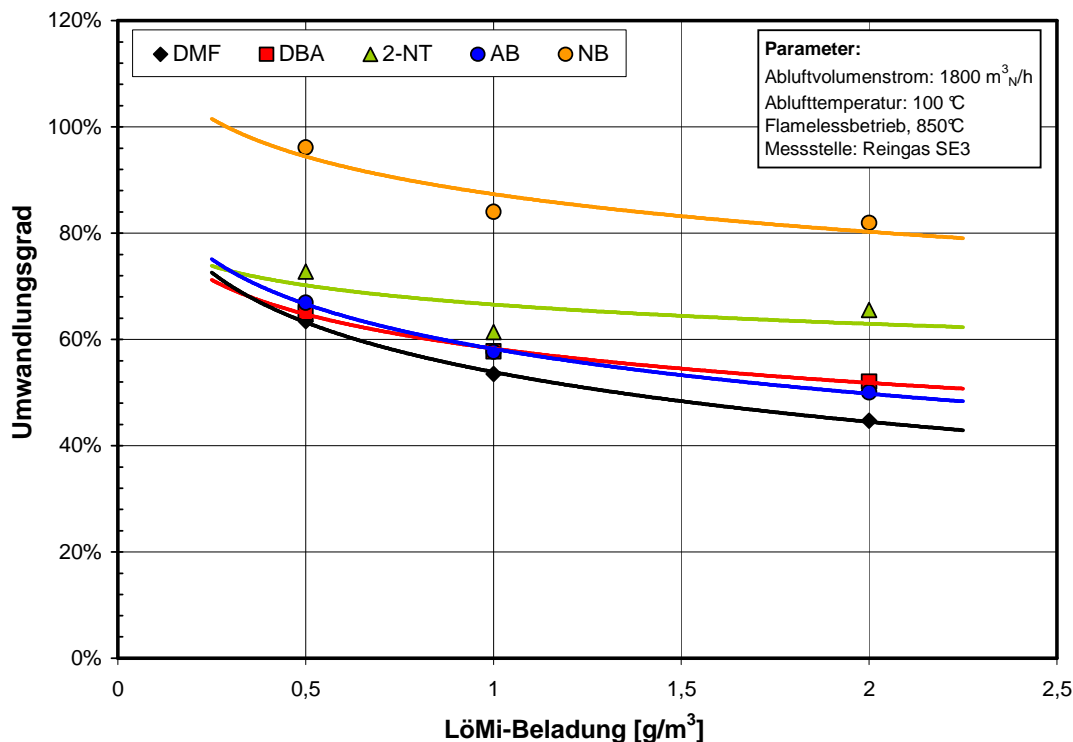
A5.24: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in N₂O in Abhängigkeit des Lösemittels und der Beladung; 1800 m³_N/h, Brennerbetrieb.



A5.25: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} in Abhängigkeit des Lösemittels und der Beladung; 1800 m³_N/h, Flamelessbetrieb.

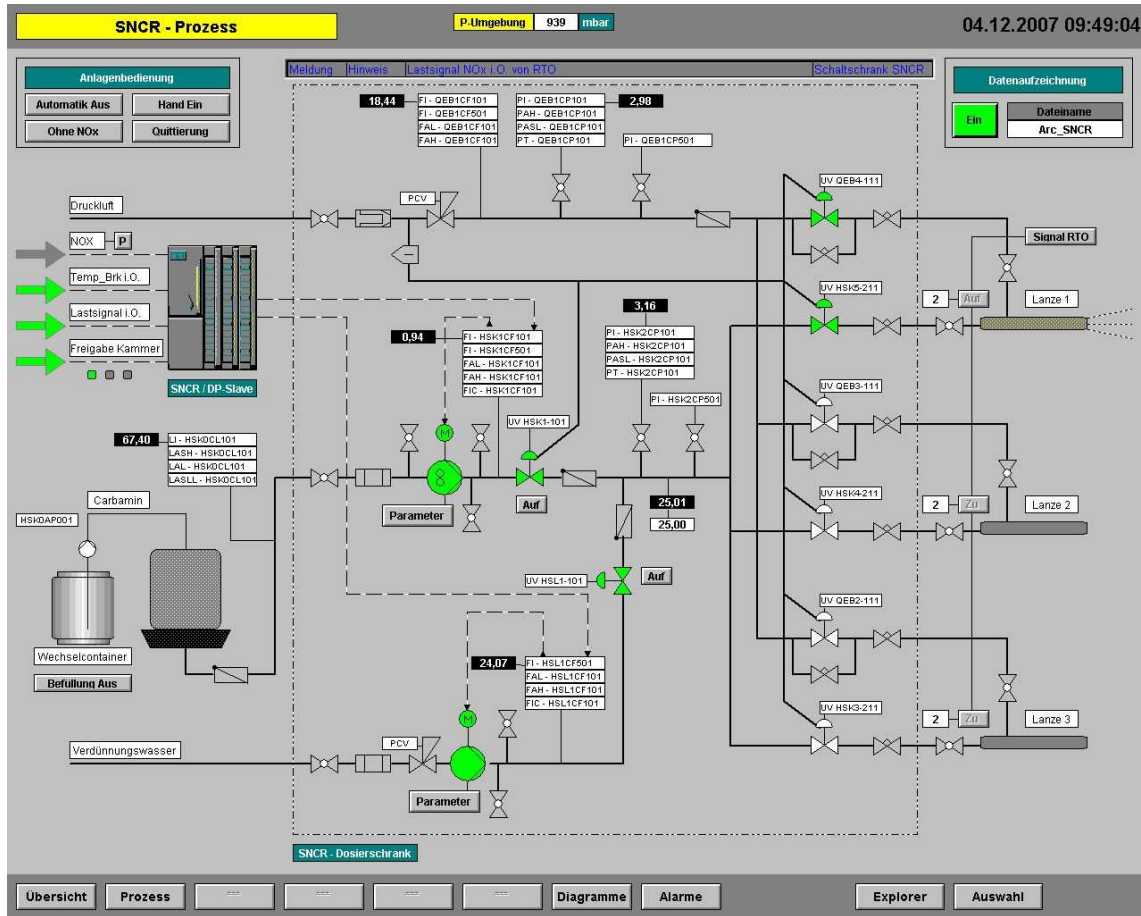


A5.26: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in N₂O in Abhängigkeit des Lösemittels und der Beladung; 1800 m³_N/h, Flamelessbetrieb.



A5.27: Umwandlungsgrade von Brennstoff-N in NO_{x(2)} und N₂O in Abhängigkeit des Lösemittels und der Beladung; 1800 m³_N/h, Flamelessbetrieb.

8.6 Anhang: Stickoxidminderung mit SNCR



A6.1: Screenshot der Prozessvisualisierung für die SNCR.



A6.2: Gesamtansicht und Detail vom Misch- und Messmodul der SNCR.



A6.3: *Installation der DENOX-Lanzen oberhalb der RNV.*

8.7 Anhang: Tabellen „Konzentrationen und Umwandlungsgrade“

Dimethylformamid (DMF)

Tabelle 7.1: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der DMF-Beladung im Flamelessbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

DMF; Abgaseintrittstemperatur 100°C ;				
RNV: Brennkammertemperatur 850°C , Volumenstrom $1.800\text{ m}^3/\text{h}$, <u>Flamelessbetrieb</u>				
DMF-Beladung	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$	$\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$
$[\text{g}/\text{m}^3]$	$[\text{mg}/\text{m}^3]$		[%]	
0,0	4	1	---	---
0,5	91	52	29	35
1,0	90	118	14	39
2,0	68	237	5	39

Tabelle A7.2: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der DMF-Beladung im Brennerbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

DMF; Abgaseintrittstemperatur 100°C ;				
RNV: Brennkammertemperatur 850°C , Volumenstrom $2.400\text{ m}^3/\text{h}$, <u>Brennerbetrieb</u>				
DMF-Beladung	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$	$\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$
$[\text{g}/\text{m}^3]$	$[\text{mg}/\text{m}^3]$		[%]	
0,0	16	1	---	---
0,5	44	37	14	25
1,0	82	95	13	32
2,0	105	206	8	34

Tabelle 7.3: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der DMF-Beladung im Flamelessbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

DMF; Abgaseintrittstemperatur 100°C ;				
RNV: Brennkammertemperatur 850°C , Volumenstrom $2.400\text{ m}^3/\text{h}$, <u>Flamelessbetrieb</u>				
DMF-Beladung	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$	$\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$
$[\text{g}/\text{m}^3]$	$[\text{mg}/\text{m}^3]$		[%]	
0,0	4	1	---	---
0,5	99	43	32	28
1,0	108	105	17	35
2,0	100	215	8	36

Dibutylamin (DBA)

Tabelle 7.4: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der DBA-Beladung im Flamelessbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

DBA; Abgaseintrittstemperatur 100°C;				
RNV: Brennkammertemperatur 850 °C, Volumenstrom 1.8 00 m³_n/h, Flamelessbetrieb				
DBA-Beladung	NO_{x(2)}	N₂O	UG_{NOx(2)}	UG_{N2O}
[g/m³]	[mg/m³]		[%]	
0,0	4	1	---	---
0,5	73	20	41	24
1,0	101	50	28	29
2,0	128	116	18	34

Tabelle A7.5: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der DBA-Beladung im Brennerbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

DBA; Abgaseintrittstemperatur 100°C;				
RNV: Brennkammertemperatur 850 °C, Volumenstrom 2.4 00 m³_n/h, Brennerbetrieb				
DBA-Beladung	NO_{x(2)}	N₂O	UG_{NOx(2)}	UG_{N2O}
[g/m³]	[mg/m³]		[%]	
0,0	16	1	---	---
0,5	40	23	22	27
1,0	61	52	17	31
2,0	118	110	17	32

Tabelle 7.6: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der DBA-Beladung im Flamelessbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

DBA; Abgaseintrittstemperatur 100°C;				
RNV: Brennkammertemperatur 850 °C, Volumenstrom 2.4 00 m³_n/h, Flamelessbetrieb				
DBA-Beladung	NO_{x(2)}	N₂O	UG_{NOx(2)}	UG_{N2O}
[g/m³]	[mg/m³]		[%]	
0,0	4	1	---	---
0,5	72	22	40	25
1,0	106	50	30	30
2,0	136	115	19	34

2-Nitrotoluol (2-NT)

Tabelle A7.7: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung im Brennerbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

2-NT; Abgaseintrittstemperatur 100°C;				
RNV: Brennkammertemperatur 850°C, Volumenstrom $1.800\text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$, <u>Brennerbetrieb</u>				
2-NT-Beladung	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$	$\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$
[g/m³]	[mg/m³]		[%]	
0,0	29	2	---	---
0,5	78	24	46	30
1,0	92	41	27	26
2,0	142	95	21	30

Tabelle A7.8: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung im Flamelessbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

2-NT; Abgaseintrittstemperatur 100°C;				
RNV: Brennkammertemperatur 850°C, Volumenstrom $1.800\text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$, <u>Flamelessbetrieb</u>				
2-NT-Beladung	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$	$\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$
[g/m³]	[mg/m³]		[%]	
0,0	3	1	---	---
0,5	91	15	54	19
1,0	137	33	41	20
2,0	236	97	35	30

Tabelle A7.9: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung im Brennerbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

2-NT; Abgaseintrittstemperatur 100°C;				
RNV: Brennkammertemperatur 850°C, Volumenstrom $2.400\text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$, <u>Brennerbetrieb</u>				
2-NT-Beladung	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$	$\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$
[g/m³]	[mg/m³]		[%]	
0,0	16	1	---	---
0,5	64	18	38	23
1,0	93	42	28	26
2,0	170	83	25	26

Tabelle A7.10: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der 2-NT-Beladung im Flamelessbetrieb und zugehöriger Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N.

2-NT; Abgaseintrittstemperatur 100°C ; RNV: Brennkammertemperatur 850°C , Volumenstrom $2.400 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$, <u>Flamelessbetrieb</u>				
2-NT-Beladung	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{UG}_{\text{NO}_{x(2)}}$	$\text{UG}_{\text{N}_2\text{O}}$
[g/m ³]	[mg/m ³]		[%]	
0,0	4	1	---	---
0,5	97	17	58	21
1,0	143	40	43	25
2,0	215	91	32	28

Nitrobenzol (NB)

Tabelle A7.11: Gemessene $\text{NO}_{x(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der NB-Beladung und der Brennkammertemperatur im Brennerbetrieb.

NB-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur							
	850°C		900°C		950°C		980°C	
	Konzentration [mg/m ³]							
	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O
0,0	29	2	26	1	32	1	---	---
0,5	168	2	166	2	179	1	186	1
1,0	312	2	323	4	331	2	337	2
2,0	573	15	620	12	616	7	607	4

Standardschrift = Konzentrationen im Reingas SE3, Eintrittstemperatur 100°C
 * *Kursiv* = Konzentrationen im Reingaskamin

Tabelle A7.12: Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der NB-Beladung und der Brennkammertemperatur im Brennerbetrieb.

NB-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur							
	850°C		900°C		950°C		980°C	
	Umwandlungsgrad [%]							
	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{x(2)}$	N_2O
0,5	90	2	89	2	95	1	99	1
1,0	83	3	86	2	88	1	90	1
2,0	77	4	83	2	82	2	81	1

Tabelle A7.13: Gemessene $\text{NO}_{\text{X}(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der NB-Beladung und der Brennkammertemperatur im **Flamelessbetrieb**.

NB-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur							
	850°C		900°C		950°C		980°C	
	Konzentration [mg/m ³]							
	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O
0,0	3	1	---	---	---	---	---	---
0,5	175	2	---	---	---	---	---	---
1,0	305	5	---	---	---	---	---	---
2,0	593	10	---	---	---	---	---	---

Standardschrift = Konzentrationen im Reingas SE3, Eintrittstemperatur 100°C
 * *Kursiv* = Konzentrationen im Reingaskamin

Tabelle A7.14: Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{\text{X}(2)}$ -N und N_2O -N im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der NB-Beladung und der Brennkammertemperatur im **Flamelessbetrieb**.

NB-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur							
	850°C		900°C		950°C		980°C	
	Umwandlungsgrad [%]							
	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O
0,5	94	2	---	---	---	---	---	---
1,0	81	3	---	---	---	---	---	---
2,0	79	3	---	---	---	---	---	---

Aminobenzol (AB)

Tabelle A7.15: Gemessene $\text{NO}_{\text{X}(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der AB-Beladung und der Brennkammertemperatur im **Brennerbetrieb**.

AB-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur							
	850°C		900°C		950°C		980°C	
	Konzentration [mg/m ³]							
	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O
0,0	29	2	26	1	32	1	---	---
0,5	59	37	96	26	111	17	130	10
1,0	95	77	146	56	169	37	187	21
2,0	167	145	246	119	284	76	301	39

Standardschrift = Konzentrationen im Reingas SE3, Eintrittstemperatur 100°C
 * *Kursiv* = Konzentrationen im Reingaskamin

Tabelle A7.16: Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{\text{X}(2)}$ -N und N_2O -N im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der AB-Beladung und der Brennkammertemperatur im **Brennerbetrieb**.

AB-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur							
	850°C		900°C		950°C		980°C	
	Umwandlungsgrad [%]							
	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O
0,5	24	31	39	22	45	14	53	8
1,0	19	33	30	24	34	16	38	9
2,0	17	31	25	25	29	16	30	8

Tabelle A7.18: Gemessene $\text{NO}_{\text{X}(2)}$ - und N_2O -Konzentrationen im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der AB-Beladung und der Brennkammertemperatur im **Flamelessbetrieb**.

AB-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur							
	850°C		900°C		950°C		980°C	
	Konzentration [mg/m ³]							
	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O
0,0	3	1	---	---	---	---	---	---
0,5	106	28	---	---	---	---	---	---
1,0	151	64	---	---	---	---	---	---
2,0	204	139	---	---	---	---	---	---

Standardschrift = Konzentrationen im Reingas SE3, Eintrittstemperatur 100°C
 * *Kursiv* = Konzentrationen im Reingaskamin

Tabelle A7.19: Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{\text{X}(2)}$ -N und N_2O -N im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der AB-Beladung und der Brennkammertemperatur im **Flamelessbetrieb**.

AB-Beladung [g/m ³]	Brennkammertemperatur							
	850°C		900°C		950°C		980°C	
	Umwandlungsgrad [%]							
	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O	$\text{NO}_{\text{X}(2)}$	N_2O
0,5	43	24	---	---	---	---	---	---
1,0	31	27	---	---	---	---	---	---
2,0	21	29	---	---	---	---	---	---

Aminobenzol (AB) und Nitrobenzol (NB)

Tabelle A7.20: Umwandlungsgrad von Brennstoff-N in $\text{NO}_{x(2)}$ -N und N_2O -N und UG_{Ges} im Reingasregenerator SE3 (Eintrittstemperatur 100°C) in Abhängigkeit der AB- bzw. NB-Beladung und verschiedener Brennkammertemperaturen im Brennerbetrieb.

Brenner; 1800m ³ /h		$UG_{\text{NO}_{x(2)}} [\%]$	$UG_{\text{N}_2\text{O}} [\%]$	$UG_{\text{Ges}} [\%]$
A B	850°C	24 / 19 / 17 ¹⁾	31 / 33 / 31	55 / 52 / 47
	900°C	39 / 30 / 25	22 / 24 / 25	61 / 53 / 50
	950°C	45 / 34 / 29	14 / 16 / 16	59 / 50 / 45
	980°C	53 / 38 / 30	8 / 9 / 8	61 / 47 / 39
N B	850°C	90 / 83 / 77	2 / 3 / 4	92 / 87 / 81
	900°C	89 / 86 / 83	2 / 2 / 3	91 / 89 / 86
	950°C	95 / 90 / 82	1 / 2 / 2	97 / 91 / 84
	980°C	99 / 90 / 81	1 / 1 / 1	100 / 91 / 82

1) 24 / 19 / 17 zeigt den Bereich des Umwandlungsgrades für die dosierten Eintrittskonzentrationen 0,5 g/m³ / 1,0 g/m³ / 2,0 g/m³.