



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

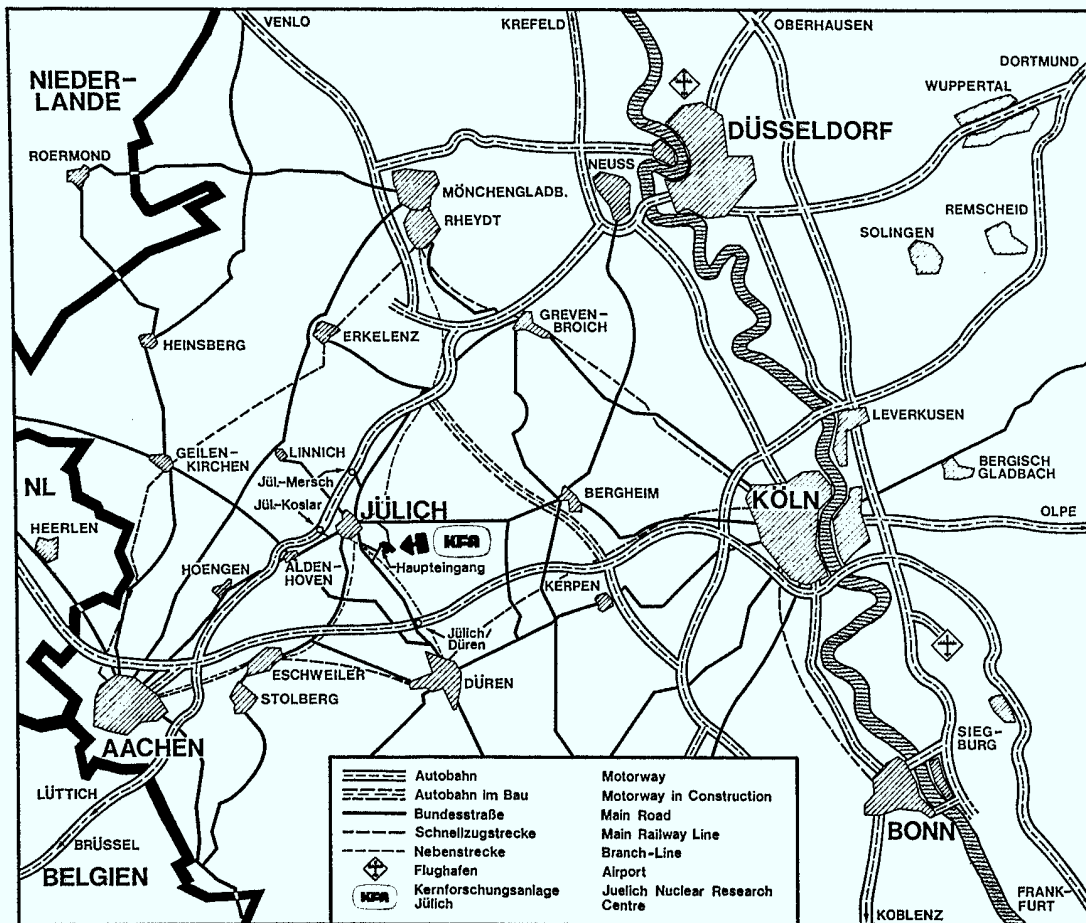
Institut für Chemische Technologie

**Untersuchungen an Katalysatoren
zur Reduktion von Stickoxiden
und Sauerstoff mit Wasserstoff**

von

H. Barnert-Wiemer, B. Bendick

Jül - 1677
September 1980
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1677

Institut für Chemische Technologie Jülich - 1677

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

INVESTIGATION OF CATALYSTS FOR THE REDUCTION OF NITRIC OXIDES AND OXYGEN WITH HYDROGEN

by

Heidrun Barnert-Wiemer

Bernhard Bendick

ABSTRACT

During the dissolution of nuclear fuel in nitric acid nitric oxides are formed, which are released into the off-gas together with the gaseous fission products. The main component of dissolver off-gas is water saturated air.

Before the removal of the fission noble gases xenon and krypton in a cryogenic separation unit, pretreatment steps are necessary, one of which is the removal of oxygen and nitric oxides by reaction with hydrogen.

The goal of the work described herein was to find a catalyst suitable for the reduction of oxygen and nitric oxides with hydrogen. It is desired to have a residual concentration of oxygen and nitric oxide < 1 ppm and at the same time to suppress the reaction leading to the formation of ammonia.

Three catalysts (one noble metal, one nickel and one ruthenium catalyst) have been tested at various temperatures and space velocities. All three catalysts removed oxygen and nitric oxides to below 1 ppm, but only the ruthenium catalyst suppressed the formation of ammonia.

UNTERSUCHUNGEN AN KATALYSATOREN ZUR REDUKTION VON STICKOXIDEN UND SAUERSTOFF MIT WASSERSTOFF

von

Heidrun Barnert-Wiemer
Bernhard Bendick

KURZFASSUNG

Bei der Auflösung des Kernbrennstoffs in Salpetersäure werden Stickoxide gebildet, die zusammen mit den gasförmigen oder als gasförmige Verbindungen vorliegenden Spaltprodukten in das Abgas gelangen, dessen Hauptbestandteil mit Wasserdampf gesättigte Luft ist.

Vor der Abtrennung der Spaltedelgase Xenon und Krypton in einer Tieftemperaturanlage sind Vorreinigungsschritte notwendig. Unter anderem werden Sauerstoff wegen der Gefahr der Ozonbildung und Stickstoffdioxid wegen der Möglichkeit des Ausfrierens in der Tieftemperaturanlage durch Reduktion mit Wasserstoff entfernt.

Ziel dieser Arbeit war es, einen Katalysator auszuwählen, an dem Sauerstoff und Stickoxide durch Reduktion mit Wasserstoff bis unter einen Restgehalt von 1 ppm entfernt werden, bei gleichzeitiger Unterdrückung der zur Ammoniakbildung führenden Nebenreaktion. Es wurden drei Katalysatoren (ein Edelmetall-, ein Nickel- und ein Ruthenkatalysator) bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen untersucht. An allen drei Katalysatoren wurden Sauerstoff und Stickoxide bis auf 1 ppm entfernt, doch nur bei dem Ruthen-Katalysator konnte die Ammoniakbildung vermieden werden.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2. VORVERSUCHE	2
3. UNTERSUCHTE KATALYSATOREN	4
4. VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG	5
4.1 Beschreibung der Versuchsanordnung	5
4.2 Versuchsdurchführung	6
4.3 Verwendete Gase	7
4.4 Analytik	7
5. VERSUCHSERGEBNISSE	9
5.1 Anlaufzeit	9
5.2 Einfluß des H_2 -Überschusses	9
5.3 Die Reduktion von NO und O_2	10
6. LITERATURVERZEICHNIS	12

Im Rahmen der Wiederaufarbeitung der Brennelemente des Hochtemperaturreaktors wird die Brennelementtasche, die bei der Verbrennung der aufgemahlenen Brennelementkugeln gewonnen wird, in Thorex-Reagenz (13 M HNO_3 ; 0,1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 0,05 M HF) aufgelöst. Bei der Reaktion des Urans mit der Salpetersäure werden Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid gebildet, die zusammen mit den gasförmigen oder als gasförmige Verbindungen vorliegenden Spaltprodukten in das Abgas gelangen. Hauptbestandteil des Abgases ist Luft mit einem Taupunkt von 12°C . Luft gelangt, je nach Auflösertyp, in unterschiedlicher Menge in das System und dient als Transportgas für die im Auflöser freigesetzten Bestandteile [1].

Das bei der Auflösung von HTR-Brennstoff entstehende Abgas hat folgende Zusammensetzung:

N_2	75,4 %
O_2	20,3 %
H_2O	1,5 %
NO_x	0,5 %
Ar	0,9 %
Xe	1,06 %
Kr	0,16 %
H_2 , J_2 , CO_2 , Phosphate, C_nH_m	< 0,1 %

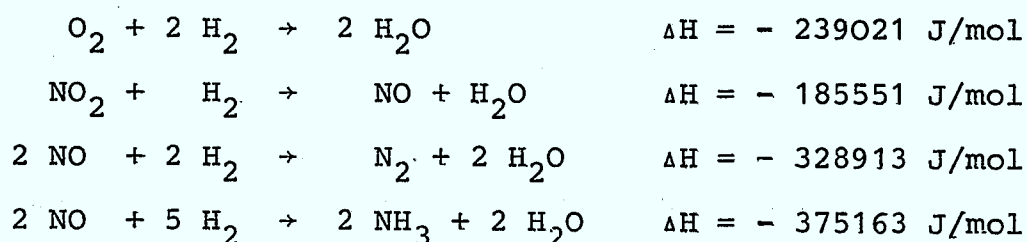
Dieses Abgas entspricht im wesentlichen auch dem bei der Auflösung von LWR-Brennelementen entstehenden, lediglich der Anteil an Stickoxiden liegt bei letzterem im Prozentbereich [2].

Das Abgas muß von radioaktiven und nicht radioaktiven Schadstoffen befreit werden, bevor in einer Tieftemperaturtrennanlage die Spaltedelgase Xenon und Krypton aufkonzentriert und abgetrennt werden [3].

Nach einem Vorreinigungsschritt, in dem Aerosole, Jod, Kohlenwasserstoffe und Phosphate entfernt werden, erfolgt die Reduktion der Stickoxide und Sauerstoff mit Wasserstoff an einem Katalysator [4].

Die Entfernung von NO_x und O_2 vor der Tieftemperaturanlage ist notwendig, um ein Ausfrieren von NO_2 bzw. Ozonbildung durch die Strahlung des Kryptons zu vermeiden [5].

Bei der Reaktion von Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid mit Wasserstoff ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:



Ziel der im Folgenden beschriebenen Versuche war es, einen Katalysator auszuwählen, an dem die vollständige Reduktion von NO_x und O_2 mit H_2 möglich ist bei gleichzeitiger Unterdrückung der zur NH_3 -Bildung führenden Nebenreaktion. NH_3 (Siedepunkt $- 33,4^\circ\text{C}$) müßte nicht nur wegen der Gefahr des Ausfrierens in der Tieftemperaturanlage abgetrennt werden, sondern auch weil es mit NO_x Ammoniumnitrat und mit CO_2 Ammoniumcarbonat bildet, die beide als feste Niederschläge hinter dem Katalysator zu Verstopfungen in der Anlage führen können.

2. VORVERSUCHE

In der O_2/NO_x -Abtrennanlage (Abb. 1) der KRYOSEP I-Anlage [6] wurde ein Pd-Katalysator (0,5 % Pd auf Al_2O_3) Typ Dedux E der Fa. Doduco (Sinsheim) eingesetzt.

Das Abgas wird in einen Stickstoff-Kreislauf eingespeist, wodurch der Sauerstoffgehalt unter 2 % verdünnt wird. Wasserstoff wird mit ca. 0,1 % Überschuß zugegeben. Der Kreislaufdurchsatz beträgt $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$, das Katalysatorvolumen 12 l, der Katalysatorbettdurchmesser 250 mm. Daraus resultiert eine Raumbelastung des Katalysators von $4167 \text{ Nl Gas/l}_{\text{Kat.}} \text{ h}$. Der Vorteil des "Dedux E"-Katalysators liegt darin, daß er, die Abwesenheit von Katalysatorgiften wie etwa Jod oder Spuren an organischen Phosphaten vorausgesetzt, bereits bei Raumtemperatur anspringt und eine

elektrische Heizung somit nicht erforderlich macht. Der Katalysator zündete bei allen durchgeführten Tests innerhalb von wenigen Minuten, wonach die Temperatur bei einem Mittelwert von $\sim 1,5 \text{ Vol } \% \text{ O}_2$ im Kreislaufgas bis auf ein Maximum von 320°C anstieg. Ob der O_2 -Umsatz quantitativ war, konnte zu diesem Zeitpunkt nicht festgestellt werden, da ein O_2 -Spurenanalysator erst in späteren Versuchen zur Verfügung stand.

In weiteren Versuchen wurde, unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie zuvor beschrieben, NO in einem Konzentrationsbereich von 200 bis 2000 vpm dem Kreislaufgemisch zugesetzt. Die Eingangskonzentrationen an NO vor dem Durchströmen des Katalysatorbetts und die Restkonzentration an NO wurden kontinuierlich nach der Chemilumineszenzmethode mit einem Luminox 201 der British Oxygen Co. (London) gemessen (s. Pkt. 4.4). Die Meßergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abb. 2 zusammengefaßt. Die Werte gelten für eine Katalysatorbelastung von $\sim 4160 \text{ Nl/l}_{\text{Kat. h}}$, eine Temperatur von 320°C im Katalysatorbett und einen H_2 -Überschuß von 0,1 %.

Da während dieser Versuche in dem die Anlage verlassenden Gas qualitativ Ammoniak festgestellt wurde, wurde in einigen Versuchen NH_3 gemessen (s. Pkt. 4.4). Es wurde bei einer vorgegebenen Eingangskonzentration von 1000 ppm NO und einer Restkonzentration von ~ 100 ppm NO nach der katalytischen Umsetzung 600 ppm NH_3 im austretenden Gas gemessen und erhebliche Anteile an NH_3 auch qualitativ in dem im Wärmeaustauscher auskondensiertem Wasserdampf festgestellt.

Es ist daher in dem den Hauptkreislauf verlassenden Gasstrom unter diesen Bedingungen nicht nur mit Spuren von nicht reduziertem NO_x und O_2 und einem H_2 -Überschuß von 1000 ppm, sondern auch mit einer NH_3 -Konzentration in der Größenordnung einiger Hundert ppm zu rechnen.

Es wurden daher Versuche unternommen, um zu klären, ob NH_3 an dem nachfolgenden Kupferkatalysator zur H_2 -Entfernung in N_2 und H_2 gespalten würde.

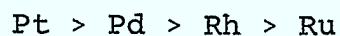
Die Versuche wurden mit dem Kupferkatalysator R3-11 der Fa. BASF (Ludwigshafen) durchgeführt. Die Temperatur betrug 200°C , die

Raumgeschwindigkeit $2 \text{ Nm}^3/\text{lh}$. Bei einem Gasgemisch aus N_2 und NH_3 wurden $\sim 90 \%$ des NH_3 in H_2 und N_2 aufgespalten (Abb. 3). Wurde dem Gasgemisch aus N_2 und NH_3 jedoch $10\,000 \text{ ppm}$ Wasser zugegeben (entsprechend den Bedingungen in einer Großanlage), so wurde nur noch $\sim 10 \%$ des eingesetzten NH_3 gespalten (Abb. 4). Es ist daher günstiger für die NO_x/O_2 -Abtrennung einen Katalysator auszuwählen, der die Ammoniakbildung unterdrückt.

3. UNTERSUCHTE KATALYSATOREN

Da an dem Pd-Katalysator (s. Pkt. 2) nicht nur große Mengen NH_3 gebildet wurden, sondern auch $\sim 10 \%$ des eingesetzten NO nicht reduziert wurden, trat hinter dem Katalysator NH_4NO_3 auf. Bei Anwesenheit von CO_2 muß zusätzlich mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gerechnet werden. Beide bilden einen festen Niederschlag, der langfristig zu einem Verstopfen der Rohre und Ventile führt. Es sollte daher ein günstiger Katalysator gesucht werden, bei dem O_2 und NO_x bis unter 1 ppm entfernt werden bei gleichzeitiger Vermeidung der NH_3 -Bildung.

Von den angesprochenen Katalysatorherstellern wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Katalysatoren für diesen Zweck empfohlen. Obwohl die Aktivitätsreihenfolge für die Reduktion mit H_2



heißt, hat sich bei der Forderung nach geringer NH_3 -Bildung bei gleichzeitiger guter Reduktion des O_2 und NO_x , Ruthen auf Al_2O_3 -Träger besonders bewährt [7,8].

4. VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG

4.1 Beschreibung der Versuchsanordnung

In Abb. 5 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Über das Ventil H1 gelangte Stickstoff, über das Ventil H2 Stickstoffmonoxid, über das Ventil H3 Wasserstoff und über das Ventil H4 Sauerstoff in ein gemeinsames Leitungssystem. In der sich anschließenden Vorheizstrecke wurde das Gas soweit vorgeheizt, daß an dem Reaktionsrohr nur eine Stützheizung notwendig wurde und dadurch ein radialer Temperaturgradient im Katalysatorbett weitgehend vermieden wurde.

Das Reaktionsrohr (Abb. 6) hatte einen Innendurchmesser von 34 mm und eine Höhe von 375 mm. Die Katalysatorschütthöhe betrug in allen Versuchen 100 mm. Von den Thermoelementen (NiCr-Ni) ragten die drei unteren bis in die Mitte der Katalysatorschicht, das oberste Thermoelement maß die Gastemperatur unmittelbar vor Eintritt in das Katalysatorbett. Die Katalysatorschicht wurde von oben nach unten durchströmt.

Hinter dem Katalysatorbett schloß sich ein Kühler aus Glas an. Als Kühlmedium wurde thermostatisiertes Methanol verwendet, das mit 0°C in den Kühler gelangte. Das im Kühler anfallende Kondensat wurde in einem unter dem Kühler angebrachten Gefäß aufgefangen.

Durch die Verwendung eines Kühlers aus Glas war es möglich, zeitweilig entstehendes Ammoniumnitrat sofort durch einen weißen Belag zu erkennen. Nach dem Versuch wurde der Belag in Wasser gelöst und ein qualitativer Ammoniumnitratnachweis durchgeführt (s. Pkt. 4.4). Der Teilvolumenstrom für die Ammoniakbestimmung wurde wegen der guten Löslichkeit von NH_3 in Wasser vor dem Kühler abgezogen. Hinter dem Kühler wurde je ein weiterer Teilvolumenstrom aus dem Gesamtvolumenstrom abgezweigt und der O_2 - bzw. NO_x -Analyse zugeführt.

Die Meßgasströme und der Hauptabgasstrom gelangten in die Abluft. Mit dem Regelventil H8 wurde ein Überdruck von 0,2 bar vor dem Katalysator aufrechterhalten.

Die gesamte Anlage (mit Ausnahme des Gaskühlers) war aus Edelstahl gefertigt (Werkstoff-Nr. 1.4541).

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bei Zugabe von 1 % Wasserdampf (entsprechend einem Taupunkt von 8°C) zu dem in Punkt 3 beschriebenen Gasgemischen überprüft.

Dazu wurde die Anlage (Abb. 5) wie folgt erweitert: Durch das Ventil H9 gelangte ein Teil des Stickstoffs in einen mit Wasser gefüllten Behälter, wo sich der Gasstrom beim Überstreichen der Wasseroberfläche mit Dampf und Aerosolen anreicherte. Die Wasseraerosole wurden in einem nachgeschalteten Demister weitestgehend abgeschieden.

Die Wasserdampfkonzentration wurde vor der NO-Zugabe gemessen (s. Pkt. 4.4), um eine Schädigung der Meßsonde durch Spuren von HNO_3 zu vermeiden.

4.2 Versuchsdurchführung

Die Katalysatoren wurden entsprechend den Firmenangaben mit 5 bis max. 30 Nm^3/lh bei Temperaturen von 300°C, 400°C und 500°C und einem Druck von 1,2 bar abs. nach der Gleichgewichtseinstellung (s. Pkt. 5.1) jeweils drei Stunden lang unter konstanten Versuchsbedingungen belastet.

Das Temperaturprofil war bei den verschiedenen Katalysatoren, Katalysatorbelastungen und Katalysatortemperaturen sehr unterschiedlich. Als Arbeitstemperatur wurde die höchste Temperatur des Katalysatorbettes angenommen.

Das Gas enthielt als Hauptkomponente Stickstoff, 0,5 % Stickstoffmonoxid, 1 % Sauerstoff und 2,75 % Wasserstoff. In einer weiteren Versuchsreihe wurden zusätzlich 10 000 ppm H_2O zugegeben.

Die O_2 , NO_x und H_2O -Analysen erfolgten kontinuierlich (s. Pkt. 4.4), für die NH_3 -Analysen wurden alle halbe Stunde jeweils vier Proben nacheinander gezogen.

Da die Meßzeit jeweils drei Stunden bei konstanter Katalysatorbelastung und Reaktionstemperatur betrug, können Angaben über ein Langzeitverhalten der Katalysatoren nicht gemacht werden.

4.3 Verwendete Gase

Zur Durchführung der Versuche wurden folgende Gase verwendet:

1. Stickstoff der Firma Linde
Reinheit 99,8 %
2. Wasserstoff der Firma Linde
Reinheit 99,999 %
3. Sauerstoff der Firma Linde
Reinheit 99,5 %
4. Stickstoffmonoxid der Firma Messer Griesheim
Reinheit 99,5 %

Bei den Versuchen wurde nur Stickstoffmonoxid verwendet, obwohl bei späteren Auflöserabgasen mit einem Gemisch aus Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid gerechnet werden muß. Dies erscheint zulässig, weil NO_2 leichter als NO reduziert wird.

4.4 Analytik

Die Bestimmung des Sauerstoffes erfolgte mit Hilfe des Elcoflux C5 der Firma Dr. Thiedig & Co., Berlin.

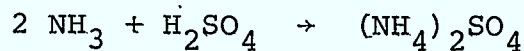
Da der Elcoflux täglich geeicht wurde, lag die Fehlergrenze bei $\pm 3,5 \%$.

Zum Nachweis des Stickoxids wurde der kontinuierlich arbeitende Analysator Luminox 201 der Firma BOC (London) verwendet. Der Meßbereich betrug 0 - 9999 ppm. Die Fehlergrenze betrug $\pm 2 \%$.

Die Ammoniakanalyse erfolgte diskontinuierlich. Dazu wurde in Abständen von 30 Minuten ein Gasstrom von 60 Nl/h 2 Minuten lang durch Absorptionsgefäße geleitet. Als Absorptionsgefäße fanden zwei in Reihe geschaltete Glas-U-Rohre Verwendung. In jedem dieser zwei U-Rohre befanden sich 4 ml einer 2 %-igen

Borsäure.

Jedes U-Rohr wurde mit 10 ml bidestilliertem Wasser nach jeder Messung gespült. Dieses Wasser wurde ebenfalls, wie auch die mit Ammoniak beladene 2 %-ige Borsäure, der Titration zugeführt. Die Vorlage einer 2 %-igen Borsäure hatte den Vorteil, die Absorption des Ammoniaks zu fördern und gleichzeitig so schwach zu sein, daß sie nicht in die stöchiometrische Gleichung mit einbezogen werden mußte. Zur Titration wurde eine 0,01 n Schwefelsäure benutzt. Somit ergab sich



Die Nachweisgrenze lag bei 10 ppm NH_3 im Gasstrom. Die Genauigkeit betrug ca. $\pm 10 \%$.

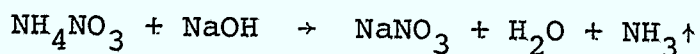
Mit Hilfe von Dräger-Röhrchen (Ammoniak 5a) wurden die durch die Titration gefundenen NH_3 Werte bestätigt. Die Messung mit diesen Röhrchen erfolgte nur stichprobenweise.

Zur Messung des Wasserdampfgehaltes wurde ein Hygrometer Modell 2000 und ein Meßfühler der Firma Panametrics (Oberursel) verwendet.

Da die Stickoxide mit Wasser Salpetersäure bilden, wäre eine Beschädigung des Meßfühlers unvermeidlich gewesen. Deshalb wurde das Meßgas für die Feuchtemessung vor der Zugabe des NO abgezweigt (Abb. 5). Der Meßbereich entsprach einem Taupunktbereich von -80°C bis $+20^\circ\text{C}$.

Die qualitative Ammoniumnitratanalyse wurde wie folgt durchgeführt: Das im Kühler hinter dem Katalysator gebildete Kondensat wurde aufgefangen und nach jedem Versuch bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde etwas destilliertes Wasser auf den Rückstand gegeben, der dieses Wasser aufnahm.

Bei Zugabe von Natronlauge findet folgende Reaktion statt:



Das freigesetzte NH_3 wurde mit PH-Papier nachgewiesen.

5. VERSUCHSERGEBNISSE

5.1 Anlaufzeit

Die Anlaufphase der Katalysatoren war gleich. Eine praktisch vollständige Reduktion des NO_x erfolgte sofort nach Erreichen der Mindestreaktionstemperatur. Die vollständige Reduktion des Sauerstoffes erfolgte erst nach einer längeren Übergangszeit. Bei Lieferung oder nach einer Betriebspause sind die Katalysatoren nicht ohne weiteres verwendungsfähig, da der ihnen aus der Luftatmosphäre noch anhaftende Sauerstoff erst vollständig abgebaut werden muß. Das Gleichgewicht stellt sich erst nach einer Anfahrperiode von mehreren Stunden ein (Abb. 7).

Da die Versuche an jedem Katalysator sich über einige Tage erstreckten, wurde der Katalysator nachts mit Stickstoff bei 100°C Katalysatortemperatur gespült. Damit war eine Anfahrperiode nur bei Katalysatorwechsel notwendig.

5.2 Einfluß des H_2 -Überschusses

Um den Einfluß der H_2 -Konzentration auf die NH_3 -Bildung zu überprüfen, wurde die H_2 -Konzentration kontinuierlich erhöht und der NH_3 -Gehalt hinter dem Katalysator gemessen. Der H_2 -Überschuß wurde bezogen auf den stöchiometrischen H_2 -Bedarf der Reaktionen:

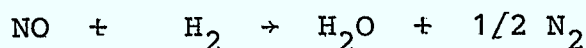
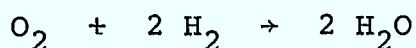


Abb. 8 zeigt als typisches Beispiel die Ergebnisse der Messungen an dem Kali-Chemie Katalysator und dem Doduco Katalysator bei 400°C und einer Belastung von $15 \text{ Nm}^3/\text{lh}$. Die O_2 - bzw. NO -Konzentrationen am Eingang betrugen 1 % bzw. 0,5 % in N_2 . Aus dem Diagramm ist die starke Abhängigkeit der NH_3 -Bildung von dem H_2 -Überschuß und vom Katalysatortyp ersichtlich. Es ist daher unbedingt notwendig, bei Einsatz des Kali-Chemie Katalysators in einer technischen Anlage die Regelung so auszulegen, daß Schwankungen in dem H_2 -Überschuß vermieden werden.

Der Doduco-Katalysator dagegen ist weniger empfindlich gegen Wasserstoffüberschuß, so daß kleinere Regelschwankungen keinen starken Anstieg der Ammoniakbildung zur Folge haben.

5.3 Die Reduktion von NO und O₂

In den Tab. 2 und 3 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefaßt. In den Abb. 9 und 10 wurde die NH₃-Bildung an den Katalysatoren noch einmal übersichtlich dargestellt. Da die O₂/NO_x-Reduktion an allen Katalysatoren nahezu vollständig war, wurde auf eine Aufnahme dieser Werte in die Diagramme verzichtet.

Die Katalysatoren wurden entsprechend den Firmenangaben belastet, und zwar der Girdler-Katalysator mit 5 und 10 Nm³/lh, der Doduco-Katalysator mit 5, 10 und 15 Nm³/lh und der Kali-Chemie-Katalysator in sechs Schritten von 5 bis 30 Nm³/lh. Die Prüftemperaturen betrugen für alle Katalysatoren 300°, 400° und 500°C. Prüftemperaturen unter 300°C erschienen nicht sinnvoll, da bei 300°C noch keine vollständige Reduktion des Sauerstoffs erfolgte bei gleichzeitiger starker NH₃-Bildung. Eine Erhöhung der Prüftemperaturen über 500°C hinaus hätte keine weitere Verbesserung der Ergebnisse bringen können.

Die O₂, NO und H₂-Konzentrationen waren in allen Versuchen gleich. In einer Versuchsserie (Tab. 3) wurde jedoch 1 % Wasserdampf zugegeben.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

- Die geforderte Entfernung von O₂ und NO_x bis ≤ 1 ppm konnte von allen Katalysatoren erreicht werden, bei 0,25 % H₂ im Gas (entsprechend einem H₂-Überschuß von 10 %, bezogen auf den stöchiometrischen H₂-Bedarf).

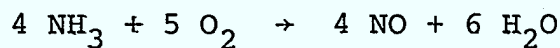
Die Katalysatoren von Kali-Chemie und Doduco reduzierten NO bei allen Versuchen bis ≤ 1 ppm, O₂ dagegen wurde an dem Kali-Chemie-Katalysator erst bei 500°C bei dem Doduco-Katalysator bereits bei 400°C bis unter 1 ppm entfernt.

Der Girdler-Katalysator zeigte das umgekehrte Verhalten: er reduzierte O₂ besser als NO.

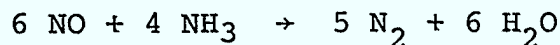
- Als der bestimmende Faktor für die Güte des Katalysators erwies sich die Bildung von NH_3 (Tab. 2, 3 und Abb. 9, 10).

Bei allen Katalysatoren nahm die NH_3 -Bildung mit zunehmender Belastung ab. Bei dem Kali-Chemie Katalysator nahm die NH_3 -Bildung mit steigender Temperatur zu, bei dem Girdler Katalysator ab.

Bei dem Ru-Katalysator der Firma Doduco konnte bei Temperaturen $\geq 400^\circ\text{C}$ kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei Temperaturen über 300°C Ammoniak mit Sauerstoff reagiert [9]:

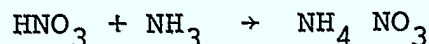
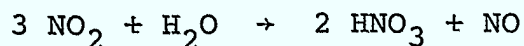


und an Ruthen-Katalysatoren Ammoniak mit NO zu Stickstoff und Wasser umgesetzt wird [5]:



- Zwischen dem Verhalten trockener und feuchter Gasgemische wurde kein wesentlicher Unterschied gefunden.

Wie ein Vergleich der Tabellen 2 und 3 zeigt, ist die Ammoniakbildung in Gegenwart von Wasserdampf etwas geringer als bei wasserdampffreier Atmosphäre, jedoch schien die Ammoniumnitratbildung stärker zu sein. Dies läßt sich auch anschaulich erklären durch die chemischen Reaktionsgleichungen:



Da genügend Wasser vorhanden war, reagierte dies mit Stickstoffdioxid zu Salpetersäure und weiter mit Ammoniak zu Ammoniumnitrat.

Für den Einsatz zur Entfernung von O_2 und NO_x aus dem Auflöserabgas kann nur der Ruthen-Katalysator von Doduco empfohlen werden. Als einziger erfüllte er für Temperaturen $\geq 400^\circ\text{C}$ die Forderung, O_2 und NO_x bis unter 1 ppm zu entfernen bei gleichzeitiger Vermeidung der NH_3 - und $\text{NH}_4 \text{ NO}_3$ -Bildung.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Merz: Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe im Lichte proliferationssicherer Brennstoffkreisläufe
Naturwissenschaften 65 (1978) 424
- [2] F. Baumgärtner (Hrsg.): Chemie der nuklearen Entsorgung, Teil I und II
Thiemig Taschenbücher Bd. 65/66, München 1978
- [3] J. Bohnenstingl et al.: Cryogenic Separation of Krypton and Xenon from Dissolver off-gas
IAEA-SM-207/20 (1976)
- [4] H. Barnert-Wiemer, E. Merz: Abgasbehandlung bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen
Sem. über radioaktive Ableitungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen für bestrahlten Brennstoff, Karlsruhe 22.-25.11.77
- [5] R. v. Ammon et al.: Die katalytische Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden mit Wasserstoff im Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen
KFK 2437 (1977)
- [6] H. Barnert-Wiemer et al.: Abgasreinigung in der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen
Jül-Conf-30 (1979)
- [7] G. Horn et al.: Edelmetall-Katalysatoren für heterogen katalysierte Hydrierungen
Chemie-Technik 4 (1975) Nr. 12
- [8] B. Cornils: Katalyse, Katalysatoren und katalytische Verfahren
Chemie-Technik 4 (1975) Nr. 12

- [9] Hollemann-Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie
de Gruyter & Co., Berlin 1971

Hersteller	Bezeichnung	minimale Einsatz- temperatur	maximale Temperatur	Hauptbe- standteile	Form der Preßlinge	spez. Ober- fläche $\frac{m^2}{g}$	empfohlene Betthöhe	spez. Dichte kg/l
Kali- Chemie, Hannover	KCO-S9	300°C	700°C	Pt-Reihe	Kugeln, 2 - 4 mm Durchmesser	95	100 mm unabhängig vom Reaktor- durchmesser	0,8
Girdler Süd- chemie, München	G-43	150°C - 200°C	900°C	0,1 % Pt 3 % Ni	Zylinder, 4 x 4 mm	210	3 : 1 Höhe Durchmesser	0,82
Doduco, Sinsheim	Ru-Kata- lysator 0.3 Nr. 5110- 28097	200°C	500°C	Ru	Kugeln, 2 - 4 mm Durchmesser	10	> 20 mm	0,78

Tabelle 1: Verwendete Katalysatoren

Katalysator	Belastung [Nl/hl]	Anteile [ppm] hinter dem Katalysator bei folgenden Katalysator-temperaturen					
		O_2		NH_3		NO_x	
		300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
Kali-Chemie	5000	1	2,0	1	1575x	1180x	700x
	10000	0,5	1,0	0,5	1110x	1085x	1025x
	15000	-	1,0	0,5	810x	890x	995x
	20000	3,5	1,0	-	530x	655x	940x
	25000	5,0	2,0	-	530x	560x	860x
	30000	6,0	2,5	-	520x	570x	825x
Girdler	5000	1	0,5	0,5	3427x	3470x	2119x
	10000	0,5	0,5	0,5	1545x	1224x	548x
Doduco	5000	2	1	0,5	793	-	-
	10000	1	0,5	0,5	42	-	-
	15000	1	1	-	-	-	-
					1	1	1
					1	0,5	0,5
					1	1	-

Tabelle 2: O_2 - und NO_x -Reduktion und NH_3 -Bildung bei verschiedenen Katalysatorbelastungen und -temperaturen. Gaszusammensetzung vor dem Katalysator 0,5 % NO , 1 % O_2 , 2,75 % H_2 , Rest N_2 .

x = Ammoniumnitratnachweis war positiv

Katalysator	Belastung [Nl/hl]	Anteile [ppm] hinter dem Katalysator bei folgenden Katalysator-temperaturen					
		O_2		NH_3		NO_x	
		300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
Kali-Chemie	5000	2	5,0	2	1650x	410x	380x
	10000	0,5	2,0	2	835x	1035x	1050x
	15000	1,0	3,5	1,5	825x	885x	980x
	20000	2,0	2,5	1,0	735x	820x	910x
	25000	1,0	2,5	1,0	510x	720x	780x
	30000	0,5	3,0	0,5	420x	610x	730x
Girdler	5000	0,5	0,5	0	2165x	2105x	970x
	10000	0,5	0,5	0	1920x	2001x	825x
Doduco	5000	1	0,5	2	267	-	-
	10000	2	0,5	0,5	57	-	-
	15000	0	0,5	0,5	28	-	-

Tabelle 3: O_2 - und NO_x -Reduktion und NH_3 -Bildung bei verschiedenen Katalysatorbelastungen und -temperaturen. Gaszusammensetzung vor dem Katalysator $0,5$ & NO , 1 & O_2 , $2,75$ & H_2 , 10000 ppm Wasserdampf, Rest N_2 .

x = Ammoniumnitratnachweis war positiv

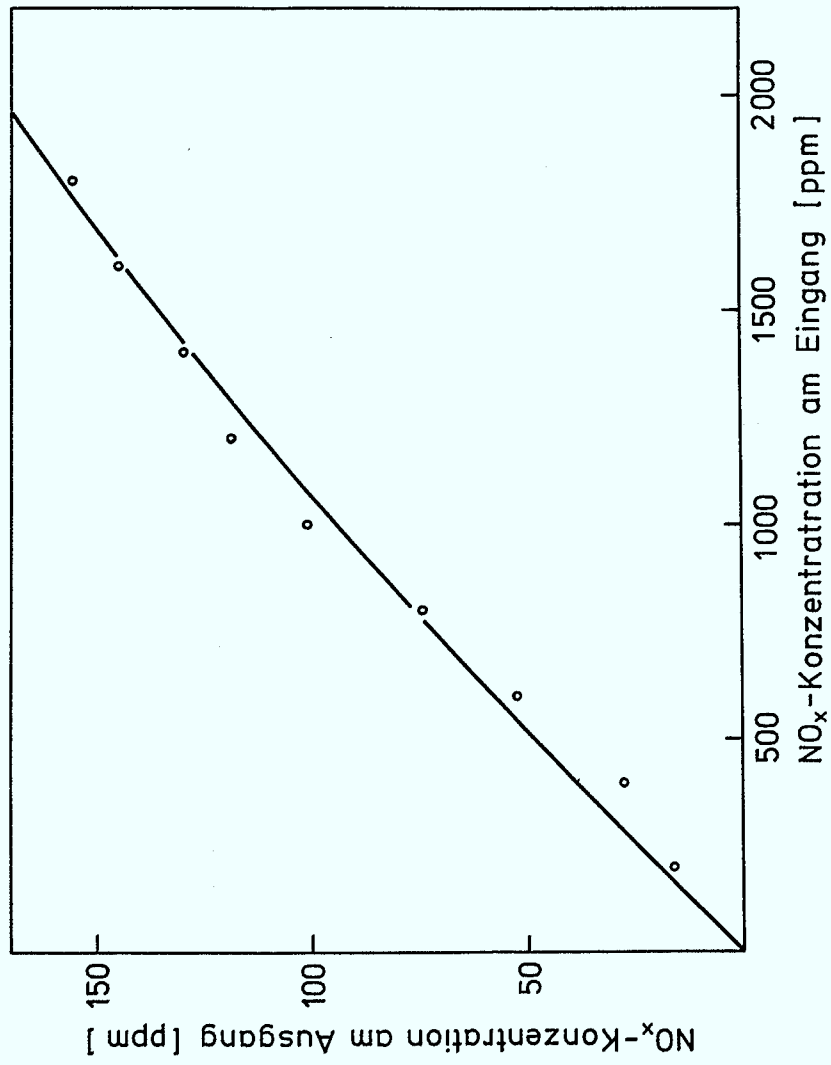


Abb. 2: NO-Konzentration vor und hinter dem Katalysator Dedux E

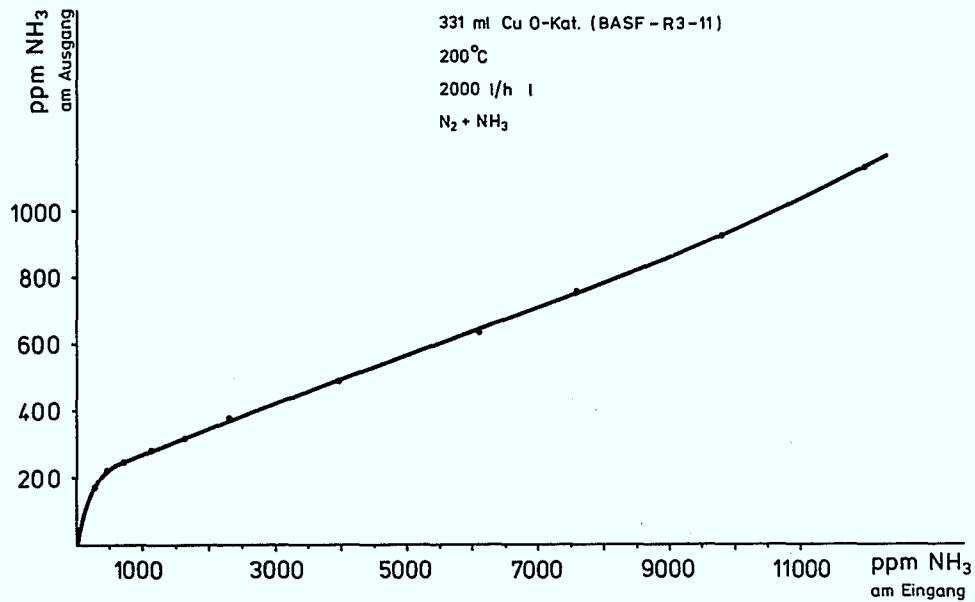


Abb. 3: Spaltung von NH_3 an dem Kupferkatalysator R3-11 (BASF)

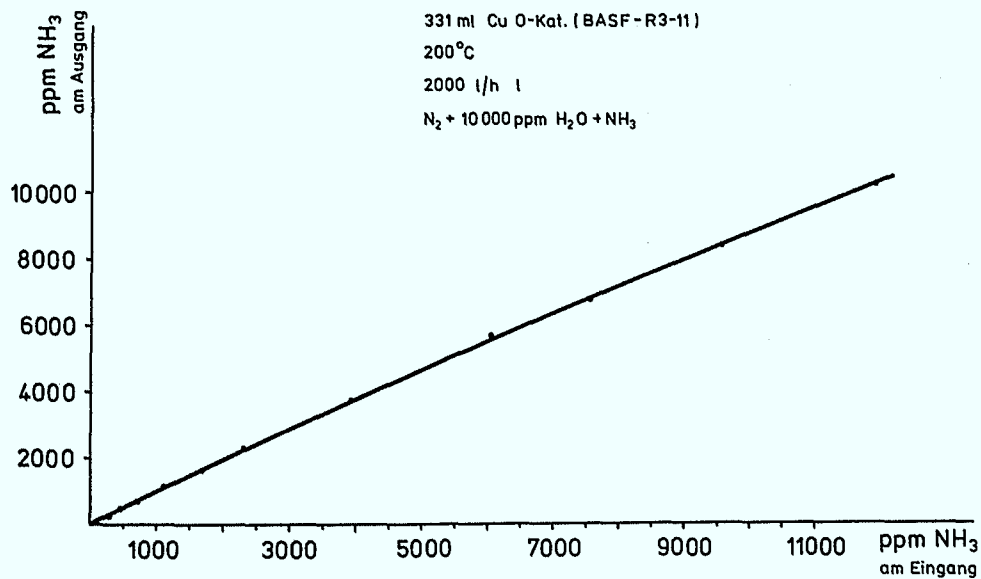


Abb. 4: Spaltung von NH_3 an dem Kupferkatalysator R3-11 (BASF)

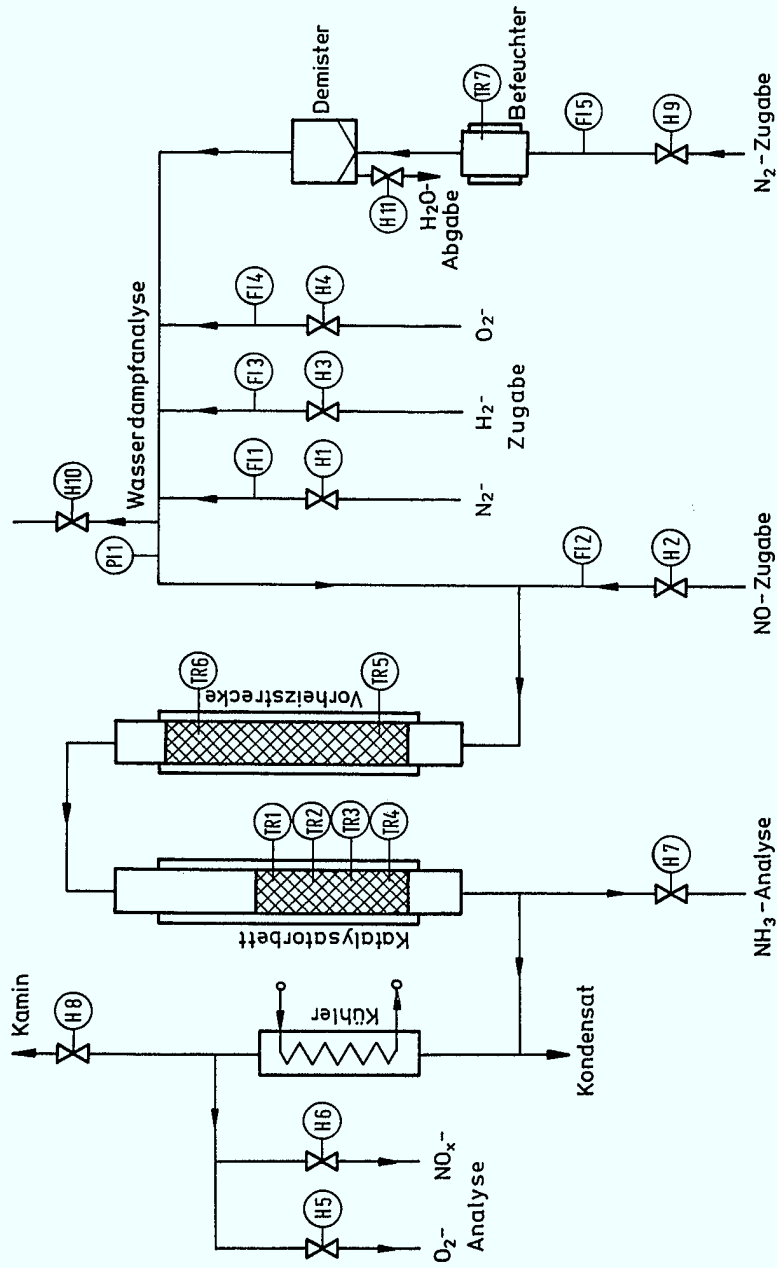


Abb. 5: Fließbild der Katalysator-Test-Apparatur

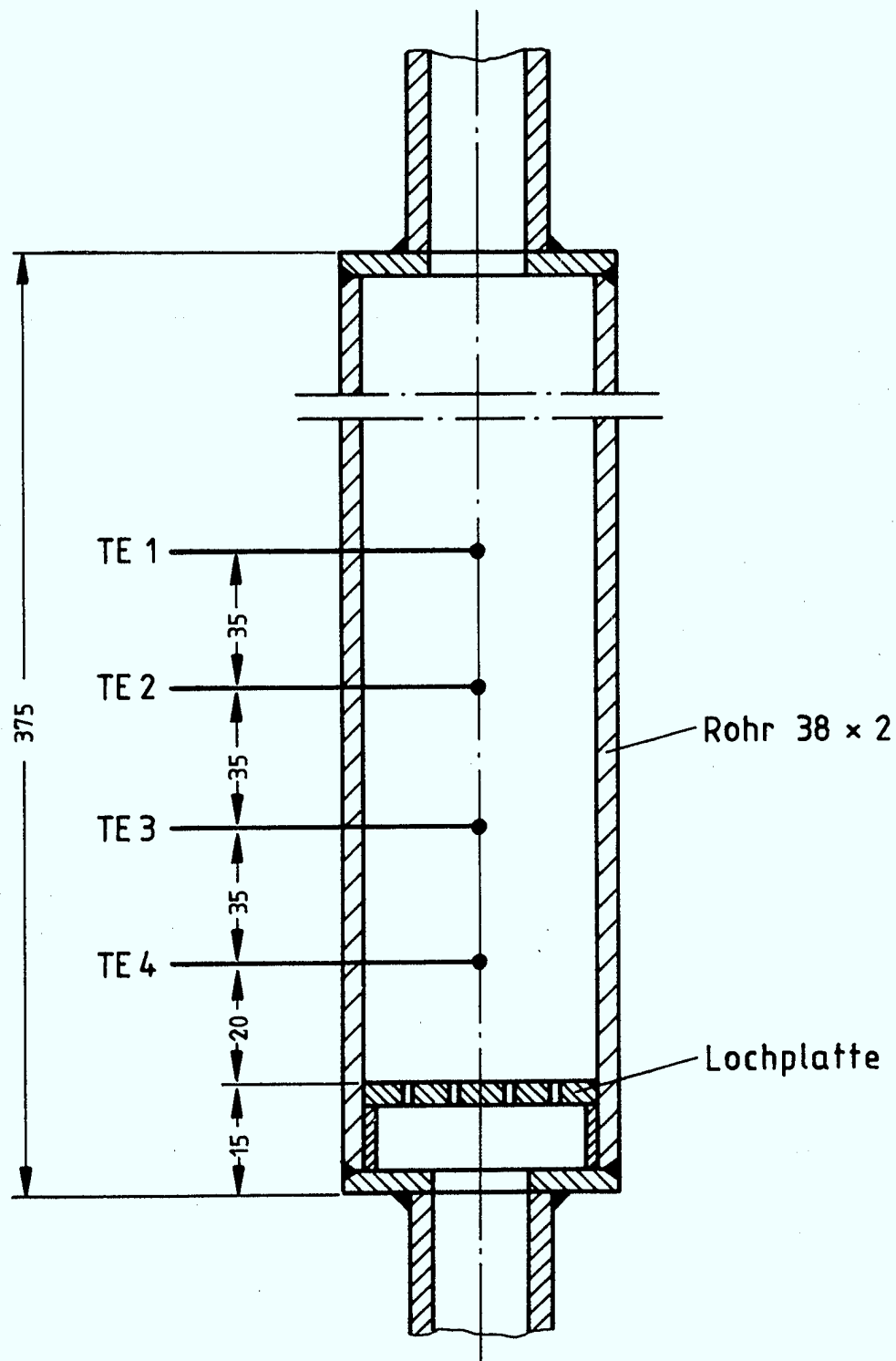


Abb. 6: Thermoelementanordnung im Reaktionsrohr

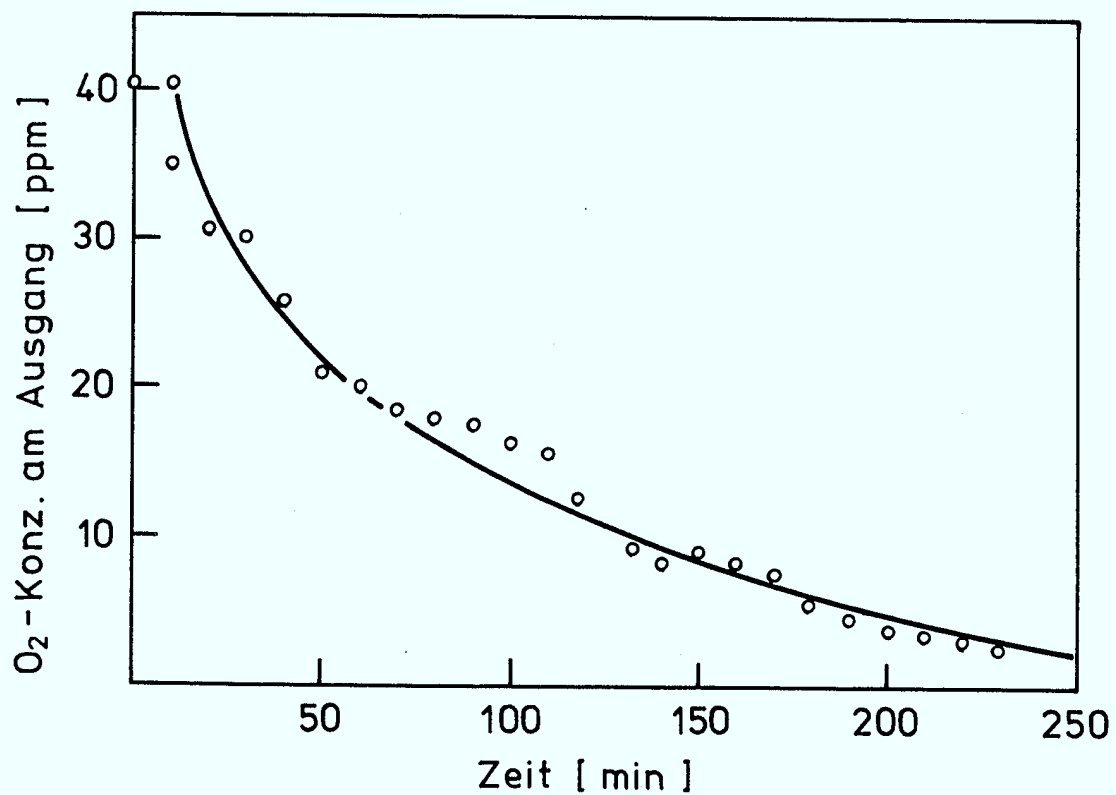


Abb. 7: Anfahrverlauf für eine vollständige Reduktion von Sauerstoff bei 300°C an dem Kali-Chemie Katalysator

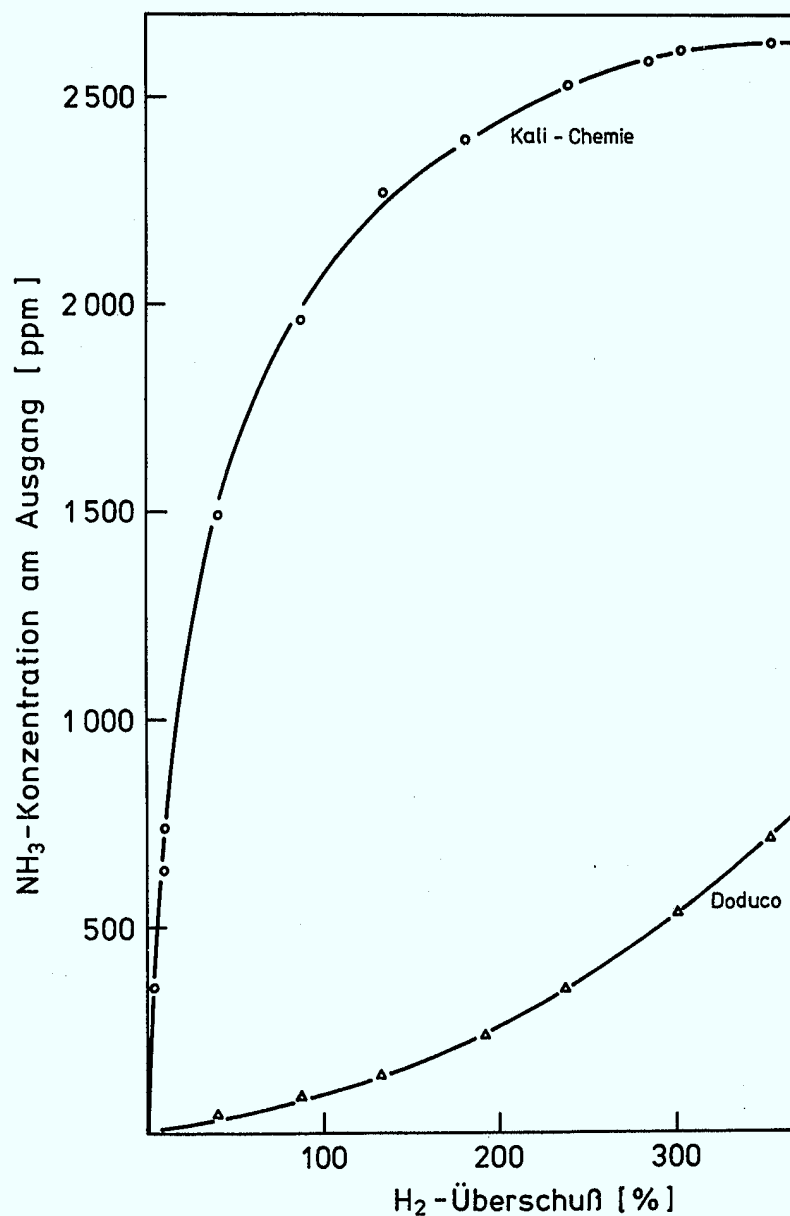
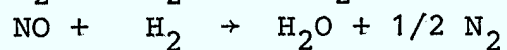
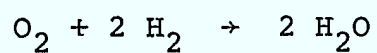


Abb. 8: NH₃-Bildung in Abhängigkeit von dem Wasserstoff-Angebot.
H₂-Überschuß bezogen auf den stöchiometrischen H₂-Be-
darf der Reaktionen



Katalysatoren: Kali-Chemie und Doduco

Belastung: 15 Nm³/h l

Temperatur: 400°C

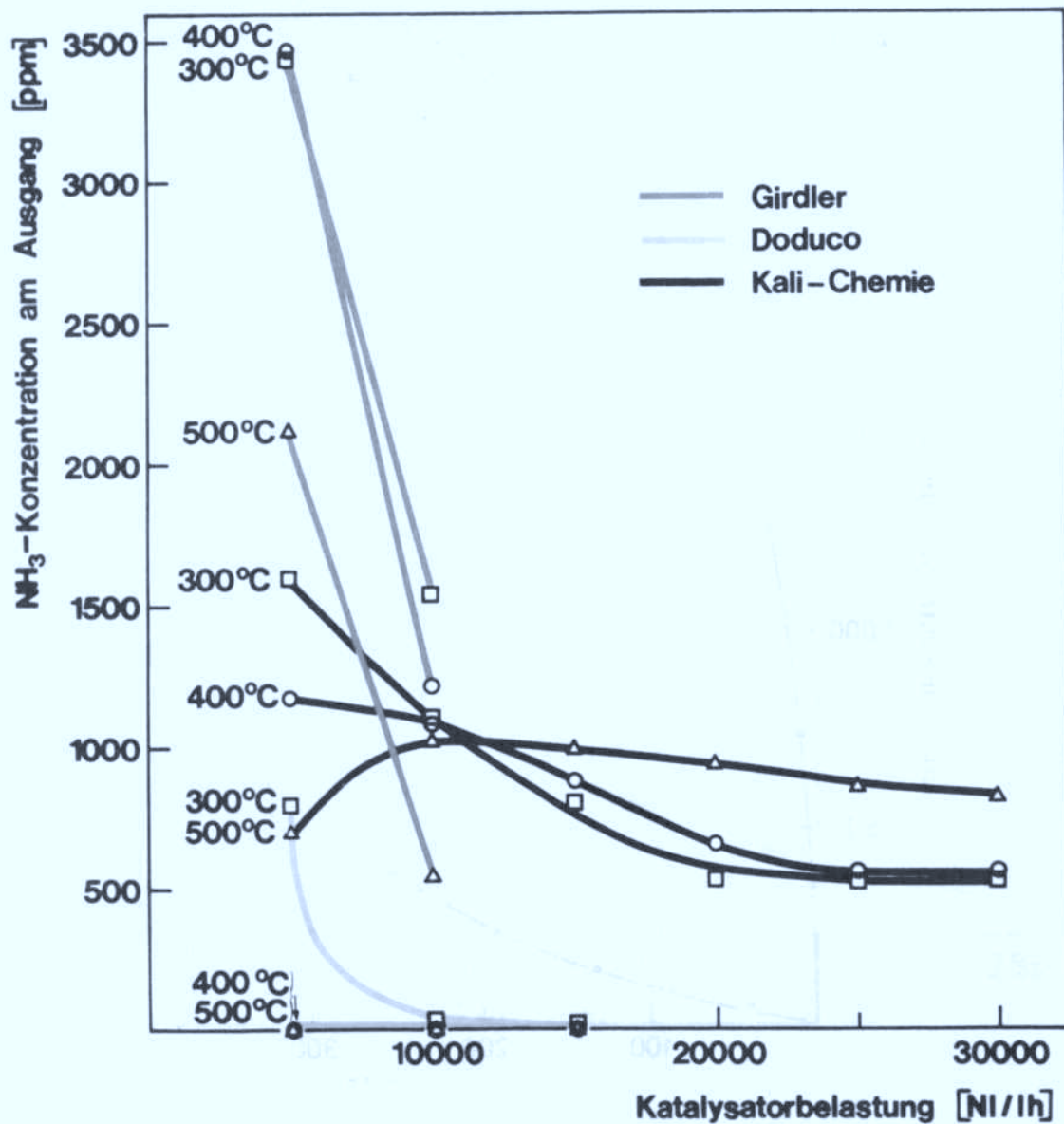


Abb. 9: NH_3 -Bildung bei verschiedenen Katalysatortemperaturen und -belastungen
 Gaszusammensetzung vor dem Katalysator: 1 % O_2 ;
 0,5 % NO ; 2,75 % H_2 ; Rest N_2

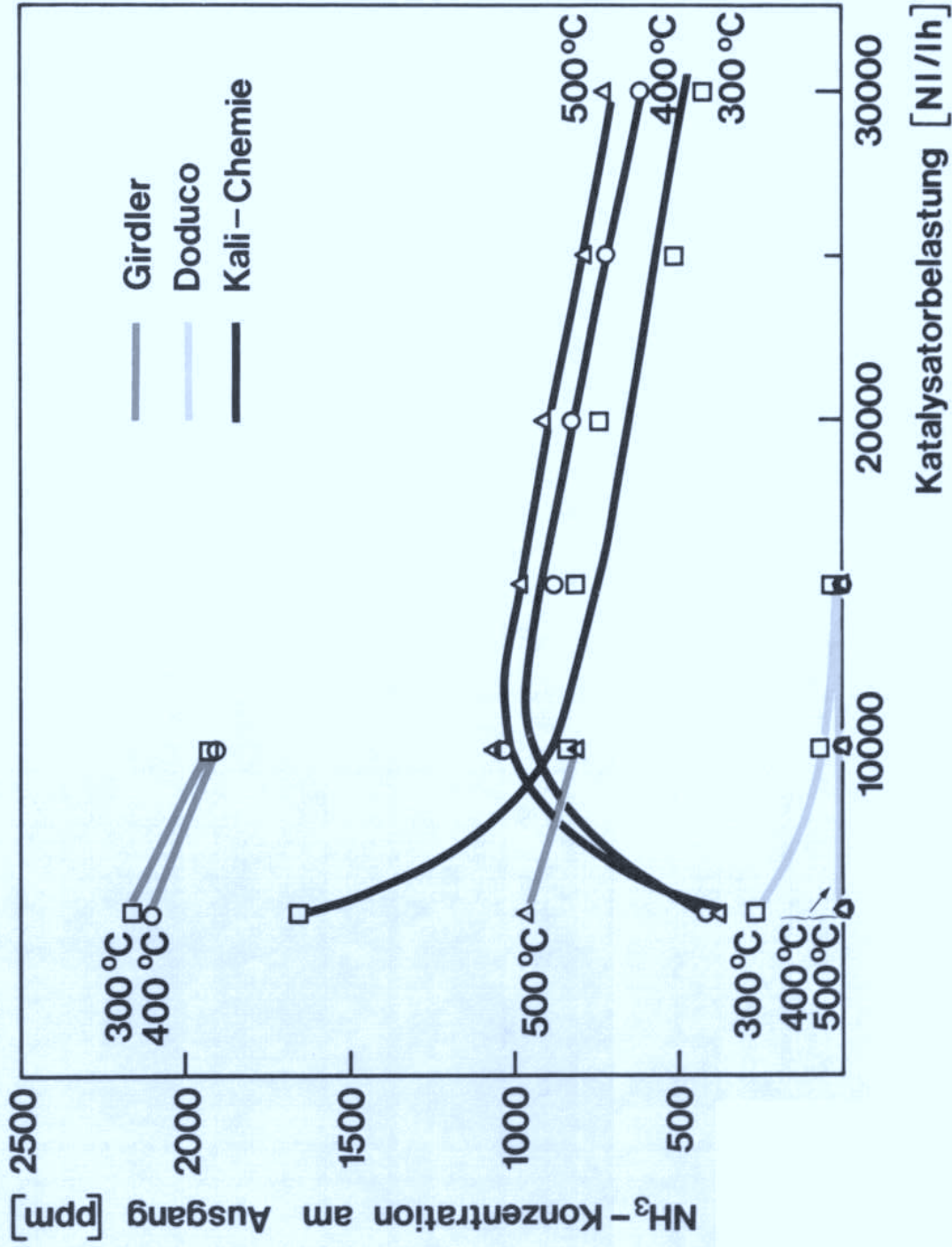


Abb. 10: NH₃-Bildung bei verschiedenen Katalysatortemperaturen und -belastungen
 Gaszusammensetzung vor dem Katalysator: 1 % O₂; 0,5 % NO; 2,75 % H₂; 10000 ppm H₂O;
 Rest N₂