



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemische Technologie
der Nuklearen Entsorgung

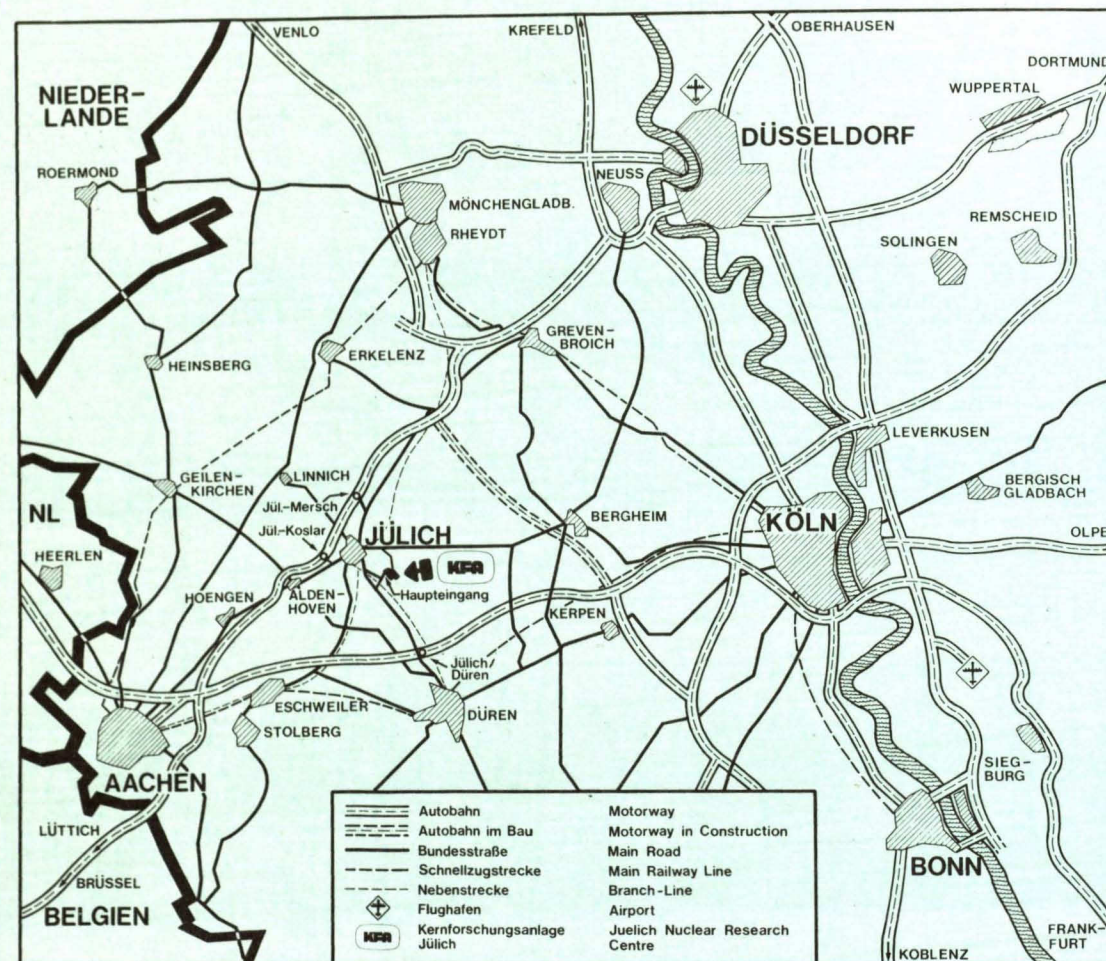
**Adsorptive Abtrennung von
NO_x aus dem Auflöserabgas**

von

H. Ringel

Jül - 1930
Juni 1984
ISSN 0366-0885





Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1930

Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung Jül – 1930

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Adsorptive Abtrennung von NO_x aus dem Auflöserabgas

von

H. Ringel

ADSORPTIVE SEPARATION OF NO_x FROM DISSOLVER OFF-GAS

H. Ringel

Abstract

After precleaning the dissolver off-gas contains, besides the noble gases Xe and Kr, about 0.5 vol.% each of NO_x and H₂O. For the removal of these NO_x and H₂O residues to below 1 ppm, an adsorptive gas cleaning process has been developed and tested on a lab-scale. For the process, an acid resistant molecular sieve was selected and its properties investigated with respect to application; e.g. the dependence of the adsorption capacity on temperature, gas composition and face velocity. By the operation of a lab-scale facility with 400 Nl/h continuous off-gas throughput the suitability of the adsorption process has been demonstrated for off-gas cleaning and recycling of the separated NO₂ and H₂O to the dissolver.

ADSORPTIVE ABTRENNUNG VON
NO_x AUS DEM AUFLÖSERABGAS

H. Ringel

Kurzfassung

Nach der Vorreinigung enthält das Auflöserabgas neben den Edelgasen Xe und Kr noch etwa 0,5 Vol.% NO_x- und H₂O-Anteile. Für die Abtrennung dieser NO_x- und H₂O-Reste bis auf ≤ 1 ppm wird ein adsorptives Gasreinigungsverfahren entwickelt und im Labormaßstab erprobt. Es wird ein säurefestes Molekularsieb dafür ausgewählt und dessen Eigenschaften für die Anwendung untersucht, u. a. die Abhängigkeit der Adsorptionskapazität von Temperatur, Gaszusammensetzung und Leerrohrgeschwindigkeit. Durch den Betrieb einer Laboranlage mit 400 Nl/h kontinuierlichem Gasdurchsatz wird die Eignung des Adsorptionsverfahrens für die Gasreinigung sowie für die Rückführung des abgetrennten NO₂ und H₂O zum Auflöser demonstriert.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG	1
2. ÜBERBLICK ÜBER DIE NO _x -ABTRENNUNG AUS ABGASEN	2
2.1 Nasse NO _x -Abtrennverfahren	3
2.2 Trockene NO _x -Abtrennverfahren	3
2.2.1 Katalytische Reduktion	4
2.2.2 Adsorption	4
3. RANDBEDINGUNGEN FÜR DIE ABTRENNUNG VON REST- LICHEM NO _x AUS DEM AUFLÖSERABGAS	5
4. BEKANNTE ARBEITEN ZUR NO _x -RESTABTRENNUNG BEI DER AUFLÖSERABGASREINIGUNG	8
4.1 Gemeinsame NO _x - und O ₂ -Abtrennung	8
4.2 Selektive NO _x -Abtrennung	8
4.2.1 Selektive katalytische NO _x -Umsetzung	8
4.2.2 Vollkommene absorptive NO _x -Rückhaltung	8
4.2.3 Adsorptive NO _x -Abtrennung	9
5. AUSLEGUNG VON ADSORPTIONSREAKTOREN	9
5.1 Einflußgrößen	9
5.2 Adsorptionsprozeß	9
5.3 Gesamtprozeß	15
6. DATEN ZUM SYSTEM: NO _x , H ₂ O, HNO ₃	16
7. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER NO _x - und H ₂ O- ADSORPTION AM MOLEKULARSIEB	18
7.1 Versuchsaufbau	18
7.2 Molekularsieb-Auswahl	20
7.3 Durchbruchkurve bei der gemeinsamen Adsorption von NO _x und H ₂ O an "Zeolon 900 H"	22
7.4 Temperatureinfluß	26
7.5 Einfluß der Leerrohrgeschwindigkeit	28
7.6 Einfluß des NO _x -Anteils	29
7.7 Einfluß der Gasfeuchte	30
7.8 Das Verhalten von CO ₂	31
8. BETRIEB EINER LABORANLAGE	31
8.1 Aufbau der Anlage	31
8.2 Betriebsergebnisse	35
8.2.1 Betrieb mit konstanter Abgaszusammen- setzung am Eingang	35
8.2.2 Betrieb bei schwankender Abgaszu- sammensetzung	38
9. ZUSAMMENFASSUNG	40
10. LITERATUR	42

1. EINLEITUNG

Die Abtrennung von Stickoxiden aus Abgasen ist ein umfangreiches Gebiet, das im Weiteren zunehmende Beachtung erfährt. Typisch für die NO_x -Abtrennung sind zum einen die in Art und Größe sehr unterschiedlichen Anlagen, an die eine Abgasreinigung angegliedert werden soll und zum anderen die sehr verschiedenen Abgaszusammensetzungen. So sind NO_x -Abgasprobleme bei den Verbrennungsmotoren des Verkehrs sowie bei den sehr großen stationären Kohlekraftwerken vorhanden. Das Abgas kann "sauber" sein, d. h. es besteht aus Luft oder Stickstoff, die nur NO_x und H_2O enthalten (wie bei der Salpetersäureherstellung) oder es kann ausgesprochen "unsauber" sein, d. h. es besteht aus Luft, die - neben NO_x - SO_2 , CO_2 , Staub usw. enthält (wie bei einer Haushaltsfeuerung).

Entsprechend diesen verschiedenen Problemstellungen wurden bis heute eine Vielzahl von NO_x -Abtrenn- bzw. Umsetzverfahren bekannt.

Die vorliegende Arbeit bezieht sich entsprechend ebenfalls nur auf eine begrenzte Aufgabenstellung. Es wurde ein Verfahren gesucht und experimentell entwickelt, das die restlichen NO_x -Anteile aus dem Abgas eines Auflöser für Kernbrennstoff abtrennt.

Die abgebrannten Brennelemente eines Kernreaktors werden für deren Wiederaufarbeitung in heißer Salpetersäure aufgelöst. Dabei entsteht eine relativ große Menge nitroser Gase, die zum größten Teil in einer dem Auflöser nachgeschalteten Waschkolonne aus dem Auflöserabgas ausgewaschen werden. Diese NO_x -Absorption in H_2O entspricht der Salpetersäureherstellung und wie dort verläuft die Absorption ebenfalls nicht vollständig, d. h. das Gasgemisch am Waschkolonnenausgang enthält bis zu 0,5 Vol.% ($\text{NO}_2 + \text{NO}$).

Unter den gegebenen Randbedingungen des Gesamtverfahrens erscheint es sinnvoll, für die Abtrennung dieser NO_x -Reste die Adsorption einzusetzen, obwohl im großtechnischen Einsatz - d. h. einige $100.000 \text{ Nm}^3 \text{ Abgas/h}$ - die Adsorption häufig unwirtschaftlich ist. Die bestimmenden Randbedingungen für den Einsatz im Bereich der Auflöserabgasreinigung sind:

- Relativ kleine Gasmengen, eine typische Größe ist $100 \text{ Nm}^3 \text{ Abgas/h}$.
- Es wird ein sehr kleiner NO_x -Restanteil von $\leq 1 \text{ ppm}$ gefordert. Diese Forderung besteht beim vorliegenden Problem nicht wegen einer extrem kleinen Emissionsgrenze, sondern sie ergibt sich aus den Bedingungen für den nachfolgenden Prozeß zur Abtrennung des radioaktiven Kryptons.
- Das Verfahren ist ein Heißzellenverfahren, d. h. es soll kein Abfall entstehen, und das Verfahren muß ausgesprochen sicher und zuverlässig arbeiten.

2. ÜBERBLICK ÜBER DIE NO_x -ABTRENNUNG AUS ABGASEN

Hier soll - mit Ausnahme der Adsorption - nur ein kurzer Überblick über die allgemeinen Möglichkeiten zur Minderung der NO_x -Emission bei stationären Anlagen gegeben werden.

Großtechnische Anwendungen der NO_x -Rückhaltung sind vor allem bei Großfeuerungsanlagen der verschiedensten Art, hier häufig als Pilotanlagen, und bei der Salpetersäureherstellung gegeben. In der Vergangenheit wurden vor allem in Japan Arbeiten auf diesem Gebiet ausgeführt /1/, eine Übersicht für amerikanische Arbeiten gibt /2/.

Bei Feuerungsanlagen besteht zunächst grundsätzlich die Möglichkeit, die NO_x -Emission durch eine verminderte NO_x -Entstehung (Brennverfahren, Brennstoffauswahl) in beschränktem Umfang zu reduzieren; ein Umstand, der im vorliegenden Zusammenhang nicht von Interesse ist.

Die eigentlichen NO_x -Rückhalteverfahren können in zwei Gruppen zusammengefaßt werden: nasse und trockene Verfahren.

2.1 Nasse NO_x-Abtrennverfahren

Das typische Verfahren zur Reinigung NO_x-haltiger Abluft ist die Gaswäsche, d. h. die Absorption des NO_x-Anteils in einer Flüssigkeit. Wird Wasser verwendet, so entspricht dies der Herstellung von Salpetersäure. Das Problem dabei ist das vorhandene und sich neu bildende NO. Im Gegensatz zum NO₂ ist NO sehr stark flüchtig und zeigt daher geringe Neigungen zur Ab- bzw. Adsorption. Bei einem Waschturm, der mit reinem Wasser betrieben wird, ist daher ein typischer max. NO_x-Restanteil 0,5 Vol.%.

Da die Oxidation von NO zu NO₂ eine typisch langsame Reaktion ist, wird der technische Aufwand groß, um diesen NO_x-Restanteil bedeutend zu verringern. Zur Beschleunigung der Oxidation werden die verschiedensten - und dann das jeweilige Verfahren kennzeichnende - Oxidationsmittel eingesetzt:

- für die NO-Oxidation in der Gasphase: O₃, KClO₃
- für die NO-Oxidation in der Flüssigphase: KMnO₄, Ca(OCl)₂, H₂O₂

Da NO langsam absorbiert, ist die Oxidation in der Flüssigphase auch bei starken Oxidationsmitteln langsam.

Zur Beschleunigung der NO₂-Absorption wird das Abgas häufig mit alkalischen Flüssigkeiten gewaschen wie z. B. mit NaOH. Da für die entstehenden Salze in der Regel kein ausreichender Bedarf besteht, wird dabei das Abluftproblem in ein Abwasserproblem umgewandelt. Ein Hauptvorteil der Waschverfahren ist ihre Unempfindlichkeit gegenüber weiteren Verunreinigungen des Abgases wie SO₂ und Staub.

2.2 Trockene NO_x-Abtrennverfahren

Die trockenen Verfahren zur Abgasdenitrifizierung können eingeteilt werden in:

- katalytische Reduktion (selektiv, nicht selektiv),
- Adsorption.

Eine Übersicht über die Trockenverfahren wurde von Wiesmann /3/ zusammengestellt. Im Gegensatz zu den Waschverfahren entsteht bei der trockenen NO_x -Abtrennung kein Abfallproblem. Der prinzipielle Nachteil der trockenen Verfahren ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Zusatzverunreinigungen; direkt können sie nur bei einem "sauberen" Abgas eingesetzt werden, oder sie erfordern in der Regel eine umfangreiche Abgasvorreinigung.

2.2.1 Katalytische Reduktion

Für die Behandlung des Abgases von Salpetersäureanlagen werden häufig die NO_x -Reste katalytisch mit H_2 , CO , CH_4 usw. reduziert. Der typische Katalysator ist Platin oder Nickel auf einem Aluminiumträgermaterial. Bei dieser nicht selektiven Reduktion wird jedoch der Sauerstoff schneller als das NO_x reduziert. Die Verfahren sind daher normalerweise auf Abgase mit nur geringem O_2 -Anteil beschränkt.

Wird NH_3 als Reduktionsmittel verwendet, dann kann bei der Wahl geeigneter Parameter (Katalysatorart, Temperatur) NO_x selektiv zu N_2 und H_2O umgesetzt werden, ohne daß der Sauerstoff verbrannt werden muß. Beide Prozeßarten der katalytischen NO_x -Umsetzung wurden bereits umfangreich untersucht, vor allem was die Auswahl eines geeigneten Katalysators betrifft /1/.

2.2.2 Adsorption

Entsprechend wie bei der Absorption muß bei einer adsorptiven NO_x -Rückhaltung darauf geachtet werden, daß das NO_x einen hohen Oxidationsgrad aufweist, da NO_2 sehr gut, NO dagegen kaum adsorbiert.

Das Adsorptionsverfahren hat bis heute keine große Beachtung erfahren, da der Prozeß für eine großtechnische Anwendung zu unwirtschaftlich erscheint. Dies liegt in der prinzipiell diskontinuierlichen Betriebsweise begründet. Für große Gasdurchsätze sind sehr große Adsorptionsbetten erforderlich, welche einen hohen Regenerationsaufwand bedeuten /4/.

Die Publikationen über die verfahrenstechnische Auslegung des NO_x -Adsorptionsprozesses sind nicht umfangreich und enthalten durchweg keine vollkommenen Datenzusammenstellungen über die Prozeßparameter. In frühen Arbeiten zur NO_x -Adsorption wurde Silikagel oder Aluminiumoxid als Adsorbens eingesetzt; entsprechend der Entwicklung der Molekularsiebe werden heute praktisch nur noch diese verwendet. Sundaresan u. a. /5/ vergleicht den Einsatz von Silikagel mit einem (nicht näher spezifizierten) Molekularsieb, wobei sich das Molekularsieb bei der Reinigung von feuchtem Abgas aus einer Salpetersäurewaschkolonne wesentlich besser bewährt. Fornoff /6/ berichtet über Langzeitversuche mit einem ebenfalls nicht spezifizierten Molekularsieb und stellt eine günstige Kostenrechnung auf. Von Kiovisky u. a. /7,8/ werden Versuche mit dem Molsieb ZEOLON 200 H von Norton durchgeführt, das säurefest ist und als Katalysator für die NO-Oxidation wirkt. Es wird das Verhalten und die gegenseitige Beeinflussung von NO, NO_2 und H_2O bei Luft oder N_2 als Trägergas auf dem Molekularsieb untersucht. Unter anderem wird der Schluß gezogen, daß H_2O und NO_2 getrennt adsorbieren und desorbieren. Somit bildet sich auf dem Molekularsieb keine Salpetersäure; die Parameterangaben sind jedoch nicht vollständig.

3. RANDBEDINGUNGEN FÜR DIE ABTRENNUNG VON RESTLICHEM NO_x AUS DEM AUFLÖSERABGAS

Beim Zerkleinern und Auflösen der Brennelemente werden u. a. die folgenden flüchtigen radioaktiven Nuklide freigesetzt: J-129, H-3, C-14, Kr-85. Zusätzlich entstehen bei diesen Verfahrensstufen α - und β -Strahler tragende Aerosole sowie durch die Uranoxidauflösung große Mengen nitroser Gase. Durch die Spülung von Schere und Auflöser mit Zellenluft werden die Schadstoffe ausge- tragen und gelangen in die Abgasreinigungsanlage.

Einen Gesamtüberblick über die Behandlung des Auflöserabgases wird von Henrich und Weinländer in /9/ gegeben. Ein vereinfachtes Grundfließbild für die Abtrennung der Schadstoffe aus der Spül- luft zeigt die Abb. 1.

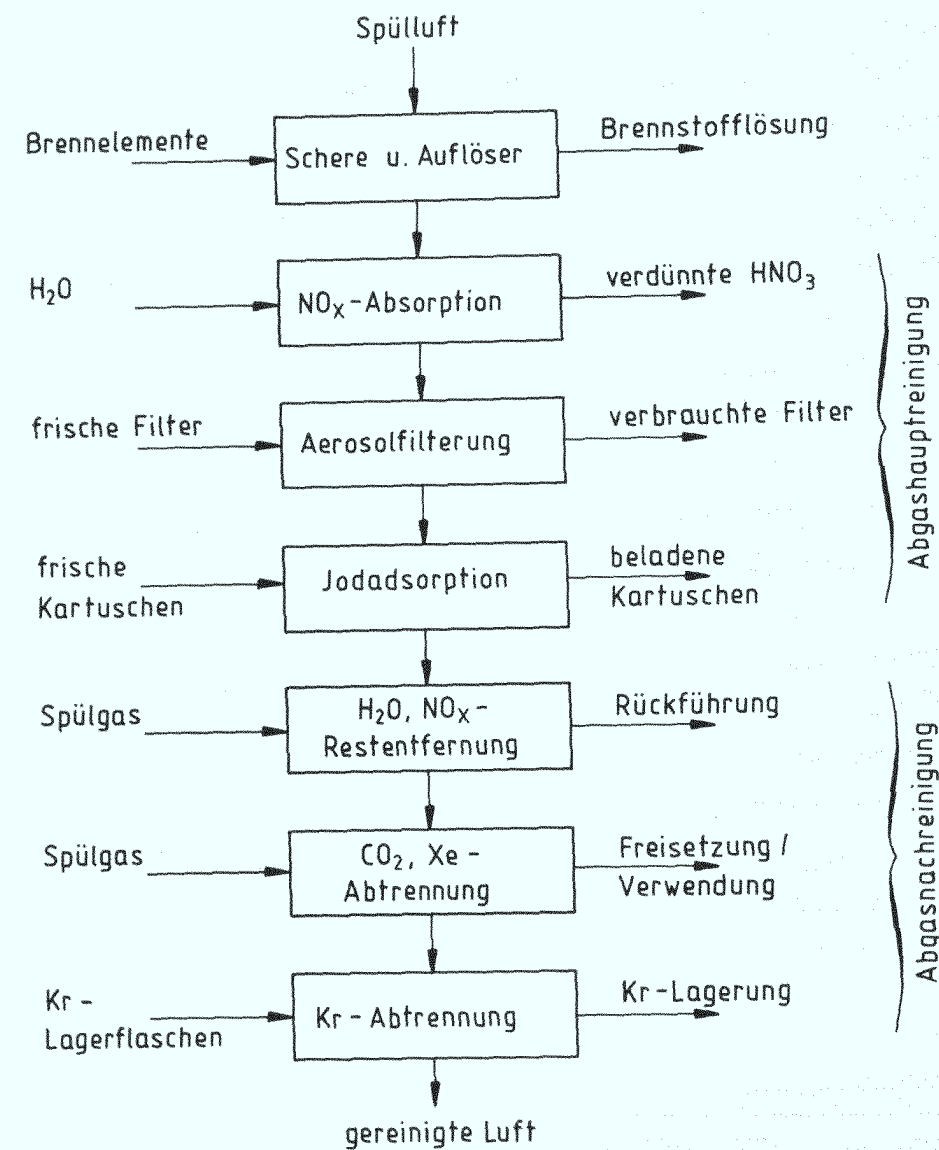


Abb. 1: Grundfließbild für die Abtrennung der Schadstoffe aus der Auflöser-spülluft

Als erster Reinigungsschritt wird der größte Teil des NO_x in einer H_2O -Waschkolonne aus der Spülluft ausgewaschen, es wird verdünnte Salpetersäure gebildet. In einer anschließenden abgestuften Filterstrecke werden die Aerosole abgeschieden, und daran anschließend soll das Jod an AgNO_3 -imprägniertem Silikagel fixiert werden.

Nach diesen Hauptreinigungsschritten sind im Abgas als radioaktive Schadstoffe nur noch H-3, C-14, Kr-85 und als weiterer

Schadstoff restliches NO_x aus der Waschkolonne vorhanden.

Als Richtwert für die Entwicklung von Abtrennverfahren für diese Stoffe wird angenommen, daß das Abgas nach dem Jodfilter die folgende Zusammensetzung hat:

Luft ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}$) mit
0,5 Vol. % NO_x (überwiegend NO_2)
1 Vol. % H_2O (dieses Wasser enthält das Tritium als HTO, nur ein kleiner Teil des gesamten anfallenden H-3 gelangt ins Abgas)
300 ppm CO_2 (das C-14 enthaltend)
0,2 Vol. % Xe (inaktiv)
0,02 Vol. % Kr (das Kr-85 enthaltend)

Je nach Betriebszustand von Schere und Auflöser schwanken speziell die Werte der Edelgase Xe und Kr sehr beträchtlich.

Die Forderung nach einer vollkommenen Abtrennung von NO_x , H_2O , CO_2 und Xe folgt vor allem aus der Kr-Abtrennung. Das Krypton ist chemisch inert und hat von diesen Stoffen den tiefsten Siedepunkt. Eine Abtrennung des Kryptons ist daher nur als letzte Reinigungsstufe möglich. NO_x , H_2O , CO_2 und Xe müssen in der Regel gezielt vor der Kr-Abtrennung aus der Abluft entfernt werden, damit die Kr-Abtrennanlage vor Betriebsstörungen (Ausfrierungen) und Sicherheitsrisiken (Radiolyseprodukte) geschützt wird.

CO_2 und Xe treten mit der Spülluft bzw. mit den Brennelementen in den Auflöser ein, sie können daher aus der Abgasstrecke nicht in den Auflöser zurückgeführt werden. NO_x und H_2O entstammen dagegen aus der Salpetersäure, sie werden am besten in den Auflöser-Säurekreislauf zurückgeführt.

Es ist deshalb naheliegend - wie in der Abb. 1 angedeutet - diese beiden Stoffe durch selektive Ab- oder Adsorption aus der Spülluft abzutrennen und sie bei der Regenerierung der Betriebsmittel in den Auflöserbereich zurückzuleiten. Da bei diesen Techniken keine Stoffumwandlung erfolgt, sind keine Hilfsstoffe erforderlich, und kein zusätzlicher Abfall wird erzeugt.

4. BEKANNTE ARBEITEN ZUR NO_x-RESTABTRENNUNG BEI DER AUFLÖSERABGASREINIGUNG

4.1 Gemeinsame NO_x- und O₂-Abtrennung

Ein weit entwickeltes Verfahren zur Kr-85-Abtrennung ist die Tieftemperatur-Rektifikation. Aus Sicherheitsgründen besteht z. T. dabei die Forderung, daß kein Sauerstoff in die Rektifikationssäule gelangen darf. Für diesen Fall bietet es sich an, die nicht selektive katalytische Reduktion von NO₂ - zusammen mit dem O₂ - anzuwenden. Es wird H₂ in den Gasstrom eingeleitet und damit NO_x und O₂ in N₂ und H₂O umgesetzt. Die Entwicklung bezog sich speziell auf die Auswahl günstiger Katalysatoren, welche nur diese Reaktion begünstigen und Nebenreaktion wie NH₃-Bildung unterdrücken /10,11/. In einer weiteren Arbeit wird die katalytische mit der rein thermischen Umsetzung verglichen /12/.

4.2 Selektive NO_x-Abtrennung

4.2.1 Selektive katalytische NO_x-Umsetzung

Vor allem in der Idaho Test Facility /13/ wurde die selektive katalytische NO_x-Umsetzung mit NH₃ zu N₂, N₂O und H₂O für den Einsatz in Wiederaufarbeitungsanlagen untersucht, der bevorzugte Katalysator ist ein Molekularsieb (ein synthetisches Mordenit in der H-Form). Weitere experimentelle Arbeiten dazu wurden in Mol/Belgien und in den USA bei General Atomic durchgeführt /14,15/.

4.2.2 Vollkommene absorptive NO_x-Rückhaltung

Ein anderer Weg für eine NO_x-Abtrennung bis in den 1 ppm-Bereich, ist durch besondere Maßnahmen bei der NO_x-Absorption möglich. In Karlsruhe /16/ wird hierzu die Abgaswäsche mit hochkonzentrierter (90 %) HNO₃ bei tiefen Temperaturen (-50°C) untersucht; ebenfalls wurde die Anwendung von stark oxidierenden Hilfs-

stoffen (O_3 , H_2O_2) getestet.

4.2.3 Adsorptive NO_x -Abtrennung

Von L.C. Lewis /17/ wurden Untersuchungen zur Auswahl von Adsorbentien für den Einsatz bei der Auflöserabgasreinigung beschrieben. Es wurde die Adsorptionskapazität und Säurefestigkeit einer Reihe von Adsorbentien wie Aluminiumgelen, Siliziumgelen und Molekularsieben untersucht. Das deutlich beste Adsorbens ist das Norton Molekularsieb "Zeolon". Es hat eine relativ hohe Adsorptionskapazität für NO_2 von 3,3 Nl NO_2 /l M.S. für trockene und von 4,3 Nl NO_2 /l M.S. für feuchte Luft. Der NO_x -Durchbruch wurde jedoch nur visuell erfaßt, eindeutige Bezugsdaten wie z. B. die NO_2 -Eingangskonzentration und der Gasdurchsatz fehlen. Nach 25-stündigem Kochen des Molsiebs in 4 M HNO_3 zeigte sich eine nur geringe Minderung der NO_2 -Adsorptionskapazität von 20 %. Es ist nicht angegeben, ob das Zeolon in der Na- oder H-Form verwendet wurde. Die Angaben über die Adsorptionskapazität deuten auf die Na-Form hin.

5. AUSLEGUNG VON ADSORPTIONSREAKTOREN

5.1 Einflußgrößen

Für die Auslegung eines Adsorptionsreaktors muß der Ablauf der Adsorption sowie der Desorption im Reaktor bekannt sein. Eine theoretische Berechnung der Vorgänge - ausgehend von den Gleichgewichtsstoffwerten und den Stofftransportmechanismen - ist in der Regel nicht möglich. Die Vorgänge müssen vielmehr experimentell in einem Versuch ermittelt werden.

Dabei sind im wesentlichen die folgenden Einflußgrößen zu beachten:

1. Anlagenkenngrößen

- Adsorbensart
- Korngröße und Form des Adsorbens

- Geometrie des Adsorptionsreaktors
(Länge/Durchmesser)
- Zusammenschaltung von verschiedenen
Reaktoren

2. Betriebskenngrößen

- Temperatur des Gasstromes und des
Reaktors (Kühlung, Heizung, Adsorptions-
wärme bei der Adsorption sowie bei der
Desorption)
- Druck im Reaktor (Eingangsdruck, Druck-
abfall) bei der Ad- und Desorption
- Gaszusammensetzung (Trägergas, Gasanteile
die entfernt und die nicht entfernt werden
sollen)
- Gasfluß beim Beladen
- Spülgasart und Durchsatz beim Entladen
- geforderte Gasreinheit

Eine Übersicht über die Gasphasenadsorption wie Adsorptionsgleichgewicht, Adsorptionskinetik und Auslegung von Adsorptionsreaktoren wurde z. B. von Kovach /18/ im Hinblick auf eine technische Anwendung zusammengestellt. Es werden die Auswirkungen der meisten Einflußgrößen auf den technischen Adsorptionsprozeß im einzelnen erläutert.

Im vorliegenden Kapitel soll dagegen nur eine Zusammenstellung von Kennwerten für die Übertragung der experimentellen Ergebnisse auf eine vergrößerte Anlage sowie für den Vergleich von verschiedenen Verfahrensvarianten gegeben werden.

5.2 Adsorptionsprozeß

In der Regel erfolgt die experimentelle Erfassung des Adsorptionsvorganges in einem durchströmten Adsorptionsreaktor durch die Messung der Durchbruchkurve wie sie in der Abb. 2 dargestellt ist. Sie zeigt den allmählichen Anstieg des Adsorptivanteils (γ) im aus der Säule austretenden Trägergasstrom von $\gamma = 0$ auf den Endwert (= Eingangsanteil) $\gamma = \gamma_0$. Wenn, wie

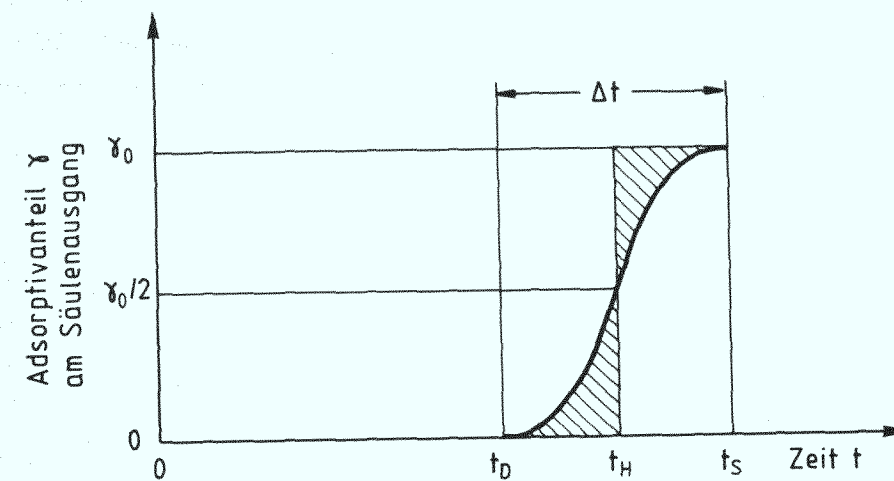


Abb. 2: Durchbruchkurve: Anstieg des Adsorptiv-Anteils (γ) im Trägerstrom am Säulenausgang in Abhängigkeit von der Beladungszeit

im Normalfall die Durchbruchkurve eine symmetrische S-förmige Kurve ist, so kann aus ihr direkt (ohne Integration) die Massenübergangszone (MTZ) am Säulenausgang berechnet werden. Die MTZ ist der Bereich in der Säule, in der der Adsorptiv-Anteil von der Eingangskonzentration γ_0 auf praktisch $\gamma = 0$ abgereichert wird. In der Abb. 3 ist dieser Zusammenhang für den Zeitpunkt des Durchbruchbeginns ($t = t_D$) dargestellt.

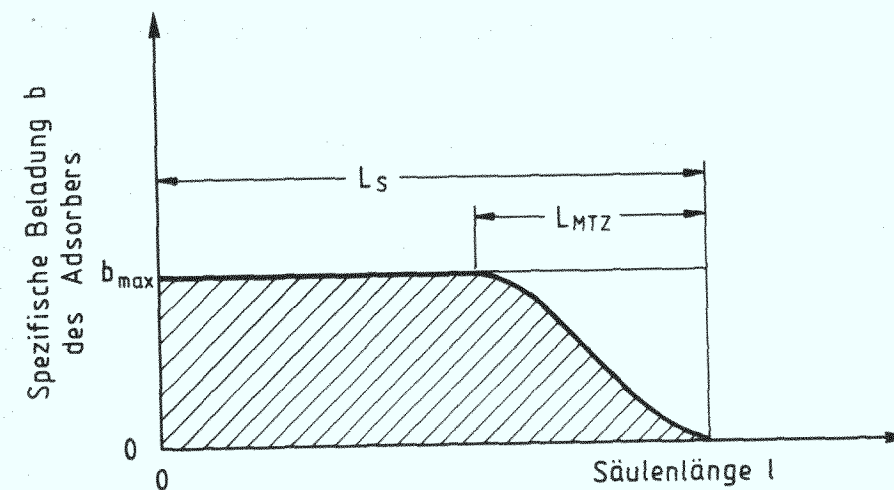


Abb. 3: Beladungszustand einer Adsorptionssäule für den Durchbruchzeitpunkt (t_D)

Die Wandergeschwindigkeit der MTZ durch den Adsorber folgt aus der Adsorberlänge L_S und dem Zeitpunkt (t_H) zu dem der Adsorptivanteil am Säulenende auf $\gamma = \gamma_0/2$ angestiegen ist zu

$$v_{MTZ} = \frac{L_S}{t_H} \quad (5.1)$$

Aus ihr kann die Länge der MTZ berechnet werden, wenn man die Zeitdifferenz (Δt) für den vollen Durchbruch der Durchbruchkurve ermittelt.

$$L_{MTZ} = v_{MTZ} \cdot \Delta t \quad (5.2)$$

Bei der Ermittlung von Δt ist häufig eine gewisse Willkür gegeben, da der Anfangs- sowie der Endpunkt der Durchbruchkurve nicht immer deutlich zu ermitteln sind. So folgt der Durchbruchzeitpunkt (t_D) aus der geforderten Mindestreinheit des gereinigten Gasgemisches und kann daher je nach der Anforderung an den Reinigungsprozeß unterschiedlich gewählt werden. Die Willkür kann vermieden werden, wenn man die Durchbruchkurve an zwei verschieden langen Säulen ermittelt und dann aus den beiden gemessenen Zeiten t_{H1} und t_{H2} die Geschwindigkeit v_{MTZ} errechnet. Eine weitere Möglichkeit wäre die Messung der Gaszusammensetzung an zwei verschiedenen Probengasentnahmestellen an einer Säule. Dazu ist jedoch zu beachten, daß die MTZ im Realfall sowieso immer mit einer relativ großen Fehlerbreite behaftet ist (Abhängigkeit von der Säulenlänge usw., siehe /18/) und somit eine große Genauigkeit bei deren Ermittlung nicht sinnvoll erscheint.

In der Regel sollte die Länge des Adsorbers ein mehrfaches der MTZ-Länge betragen, damit beim Abbruch der Adsorption (d. h. der Adsorptivanteil hat am Säulenausgang den maximal zulässigen Wert erreicht) die Säulenfüllung anteilmäßig möglichst weitgehend ausgenützt ist. Der Ausnutzungsgrad (α) der beladenen Säule berechnet sich zu

$$\alpha = \frac{L_S - L_{MTZ}/2}{L_S} = 1 - \frac{L_{MTZ}}{2 \cdot L_S} \quad (5.3)$$

Der Nachteil einer sehr langen und damit sehr gut ausgenutzten Säule liegt zum einen im gesteigerten Druckverlust und zum anderen darin begründet, daß während der Adsorption nur die MTZ aktiv an der Stofftrennung beteiligt ist. Das bedeutet, der bereits voll beladene Säulenteil sowie der noch leere Säulenteil sind in diesem Zusammenhang inaktiv, sie sind für den jeweiligen Zeitpunkt tote Anlagenteile. Dies ist der prinzipielle Nachteil der Festbett-Adsorptionstechnik im Gegensatz zu den Gegenstrom-Stofftrennverfahren wie Extraktion, Rektifikation etc..

Eine detaillierte und genaue Auslegung des gesamten Adsorptionstrennprozesses kann daher nur über eine Berechnung der Anlagenkosten (Säulengröße) und Betriebskosten (Pumpenleistung, Desorptionsaufwand) erfolgen.

Im weiteren sind für eine Reaktorauslegung bzw. für die Nachrechnung und den Vergleich von Reaktoren folgende Kennwerte von Bedeutung:

Spezifische Durchbruchbeladung (b_D):

$$b_D = \frac{t_D \cdot \gamma_O \cdot \dot{V}_{GG}}{A_S \cdot L_S} \quad (5.4)$$

t_D = Zeit beim Durchbruchbeginn (h)
 γ_O = Adsorptivanteil am Säuleneingang (m^3/m^3)
 $\dot{V}_{GG}$ = Gasgemischfluß am Eingang (Nm^3/h)
 A_S = Säulenquerschnitt (m^2)
 L_S = Säulenlänge (m)

Diese Kennzahl gibt die mittlere Beladung der Säule beim Durchbruchbeginn an (adsorbierte Menge gemittelt über das Säulenvolumen).

Spezifische dynamische Beladung (b_{dy}):

Die maximale spezifische Beladung des Adsorbens in einem durchströmten Reaktor wird in der Regel als dynamischer Beladungskoeffizient (b_{dy}) bezeichnet. Mittels der Durchbruchkurve kann dieser Wert nach

$$b_{dy} = \frac{t_H \cdot \gamma_O \cdot V_{GG}}{A_S \cdot L_S} \quad (5.5)$$

berechnet werden.

Die dynamische Beladung ist meist kleiner als die an einem nicht durchströmten System gemessene statische Beladung (b_{st}). Im technischen Anwendungsfall folgt diese Minderung aus der praktisch immer vorhandenen Mischadsorption und einer Kapazitätsminderung durch eine Temperaturerhöhung infolge der Adsorptionswärme.

Die spezifische Beladung, auch Adsorptionskoeffizient genannt, gibt die Menge Adsorptiv pro Menge Adsorbens an. Bei physikalischer Adsorption, geringer Beladung und konstanter Temperatur (d. h. im unteren Bereich der Langmuir-Adsorptionsisothermen) ist die Beladung proportional dem Adsorptivanteil in der Gasphase. Dieser Sonderfall ist z. B. bei der Adsorption von Krypton an Aktivkohle (bei RT) aus einem N_2 -Kr-Gemisch mit $< 1\%$ Kr gegeben. In diesem Fall kann man zur Vereinfachung bei der Reaktorauslegung anstatt mit der spezifischen (Adsorptiv-) Beladung (b) auch mit der spezifischen Gasbeladung (B) rechnen:

$$B = \frac{V_{GG}}{V_S} \quad (5.6)$$

Dieser Wert (beladene Gasgemischmenge pro Säulenvolumen) ist dann - unter den genannten Voraussetzungen - auch bei einer Variation des Adsorptivanteils im Gasgemisch eine konstante Größe.

Mit $\frac{\Delta t}{2} = t_H - t_D$ und den Gleichungen 5.1 bis 5.5 folgt für den Ausnutzungsgrad der Kolonne

$$\alpha = \frac{b_D}{b_{dy}} \quad (5.7)$$

Nach den Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.3 kann der Ausnutzungsgrad auch direkt aus den gemessenen Durchbruchzeiten ermittelt werden:

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta t}{2 \cdot t_H} = \frac{t_D}{t_H} \quad (5.8)$$

5.3 Gesamtprozeß

Die bisher genannten Kennwerte erlauben nur bezüglich des Adsorptionsvorgangs eine Auslegung bzw. einen Vergleich von adsorptiven Trennprozessen und dies nur für einfache Parameteränderungen wie z. B. Auswahl der Adsorbensart oder Variation der Leerrohrgeschwindigkeit. Häufig ist aber auch vor allem der Desorptionsvorgang (Zeit), die Kombination von Reaktoren sowie die Anwendung spezieller Beladungstechniken von besonderer Bedeutung.

Für einen bestimmten Versuchsaufbau können als wesentliches Experimentalergebnis die folgenden Daten ermittelt werden:

Gegeben ist das Säulenvolumen (V_S). Gemessen wird die maximale Gascharge für eine Beladung (V_{GG}) und die erforderliche Zeit für die Säulenregenerierung (t_{reg}).

Mit diesen Größen kann dann der spezifische Durchsatz (q) gebildet werden, der den möglichen Gasdurchsatz pro Säulenvolumen für den gesamten Trennprozeß angibt:

$$q = \frac{V_{GG}}{t_{reg} \cdot V_{S_{ges}}} \quad (5.9)$$

Um einen Kennwert für den kontinuierlichen Durchsatz zu erhalten, muß in diese Gleichung das gesamte erforderliche Säulenvolumen ($V_{S_{ges}}$) eingesetzt werden. Im einfachsten Fall eines 2-Säulenbetriebs ist $V_{S_{ges}} = 2 \cdot V_S$.

Für eine kontinuierlich arbeitende Anlage mit zwei parallel geschalteten alternierenden Be- und Entladesäulen sollte für eine volle Ausnützung der Säulenkapazität die Beladezeit (t_{bel}) gleich der Regenerationszeit (t_{reg}) sein. Die beladbare Gascharge ist $V_{GG} = \dot{V}_{GG} \cdot t_{bel}$. Der spezifische Durchsatz wird damit zu

$$q = \frac{V_{GG}}{t_{reg} \cdot V_{S_{ges}}} = \frac{\dot{V}_{GG} \cdot t_{bel}}{t_{reg} \cdot V_{S_{ges}}} = \frac{\dot{V}_{GG}}{V_{S_{ges}}} \quad (5.10)$$

Falls q experimentell ermittelt wurde, so kann damit für eine Großanlage mit dem geforderten Gasdurchsatz ($\dot{V}_{GG}$) das Gesamt-

säulenvolumen ($V_{S_{ges}}$) näherungsweise berechnet werden:

$$V_{S_{ges}} = V_{GG}/q \quad (5.11)$$

Bei einer Säulenkombination (z. B. 2 Vorsäulen und eine nachgeschaltete Trennsäule) muß das Gesamtsäulenvolumen entsprechend den Verhältnissen beim Experiment auf die Einzelsäulen aufgeteilt werden.

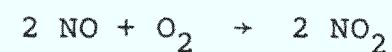
6. DATEN ZUM SYSTEM: NO_x , H_2O , HNO_3

Das chemische Verhalten von nitrosen Gasen mit Sauerstoff und Wasser ist aus der Salpetersäureherstellung bekannt; siehe z. B. /4/. Hier soll nur ein kurzer Überblick gegeben werden und nur insoweit als die Daten für die vorliegende Arbeit von Interesse sind. Vor allem ist die Entstehung und das Verhalten des NO von Bedeutung, da dieses Gas einen tiefen Siedepunkt von $-151^{\circ}C$ hat und daher bei RT wenig Neigung zeigt zu ad- oder absorbieren. Dagegen adsorbiert das NO_2 , das einen Siedepunkt von $22^{\circ}C$ hat, relativ gut.

Salpetersäure bildet sich durch die Absorption von NO_2 in H_2O :



Das bei dieser Reaktion entstehende NO ist der Grund für die nicht volle Wirkung der Absorptionskolonnen, da das freiwerdende NO für eine weitere Absorption erst wieder zu NO_2 oxidieren muß und diese Oxidation relativ langsam abläuft. Nach /13/ ist in der Abb. 4 diese Reaktion graphisch dargestellt. Für verschiedene kleine NO Ausgangskonzentrationen in Luft bei $21^{\circ}C$ sind die erzielten Umsätze entsprechend der Gleichung



in Abhängigkeit von der Reaktionszeit angegeben.

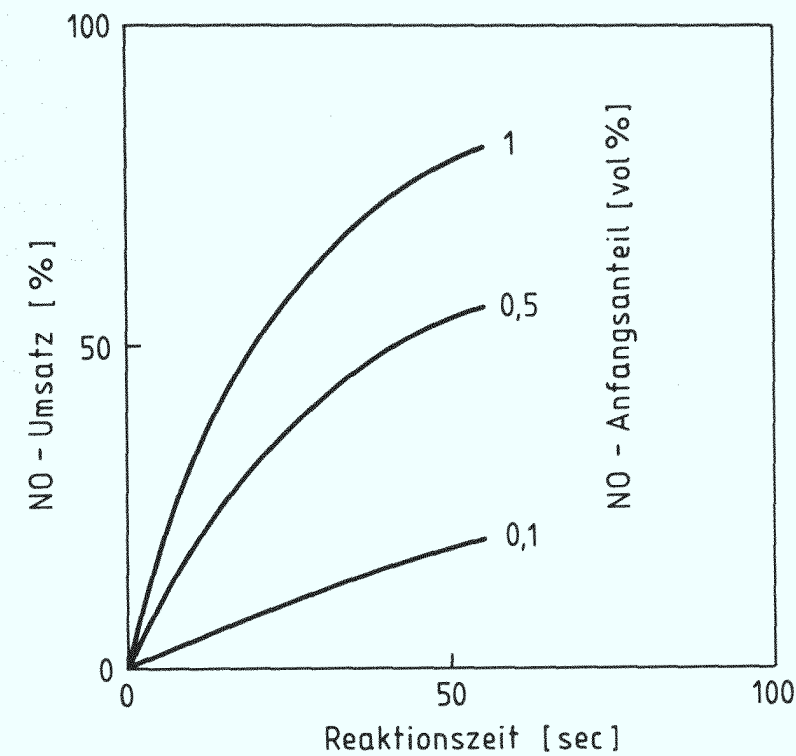
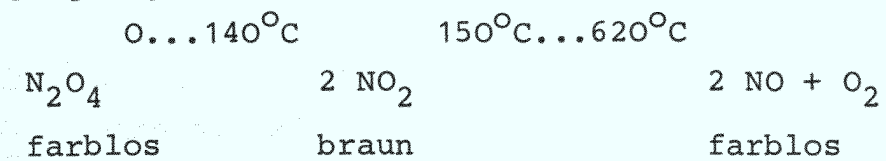


Abb. 4: NO-Oxidation zu NO_2 in Luft von 21°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für verschiedene NO-Anfangskonzentrationen

Experimentell wurde bei einer NO-Ausgangskonzentration von 0,63 Vol.% in Luft bei einer mittleren Verweilzeit von 2,5 min ein Umsatz von 87 % gemessen. (In einem Luftstrom von 150 l/h wurde das NO eingeleitet und durch einen 6 l Behälter geführt, $t = 22^\circ\text{C}$).

Die Dimerisation von NO_2 zu N_2O_4 läuft - im Gegensatz zur NO-Oxidation - ohne Verzögerung ab. Einen Überblick über das Gleichgewicht von NO, NO_2 und N_2O_4 bei normalen atmosphärischen Bedingungen gibt die folgende Gleichung



Mit dem H_2O aus der Luft bildet sich HNO_3 auch in einer Gasphasenreaktion. Bei Raumtemperatur setzen sich allmählich alle NO_2 -Anteile der Luft zu HNO_3 um. Die gebildete Salpetersäure kondensiert bei RT fast vollständig (Dampfdruck für HNO_3 bei 21°C nur 50 ppm, für H_2O dagegen 25.000 ppm). Für Temperaturen von über 100°C ist dagegen die Kondensation von H_2O und HNO_3 kein Problem mehr, und ebenso ist dann die HNO_3 -Bildung in der Gasphase unbedeutend.

Azeotrope HNO_3 hat einen HNO_3 -Gewichtsanteil von 69 % und siedet bei 122°C .

7. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER NO_x - UND H_2O - ADSORPTION AM MOLEKULARSIEB

7.1 Versuchsaufbau

Die Parameteruntersuchungen erfolgten durch die Messung des NO_x -Durchbruchs an kleinen mit dem Molekularsieb gefüllten Glas-säulen (in der Regel 25 mm $\varnothing$ und 20 cm Länge); die Abb. 5 zeigt den Aufbau. Durch zwei Glasfritten wird das Molekularsieb festgehalten, der Molekularsieb-Einfüllstutzen ist zugeschmolzen. Die Säule ist über zwei Glasrohre mit dem Ein- und Ausgangsteflonschlauch verbunden. Auf diese Weise ist die Säule beweglich und konnte nach Bedarf für die Beladung in einen Thermostaten eingetaucht oder zum Ausheizen in einen Trockenschrank eingeführt werden. Das Fließbild des Versuchsaufbaus ist in der Abb. 6 dargestellt. Das Gasgemisch wurde in einer kleinen Gasmischstation hergestellt. Dazu wurde aus Gasflaschen synthetische Luft und NO über Strömungsdurchflußmesser in ein Mischrohr eingeleitet. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß es für die Darstellung von NO_x wesentlich einfacher ist vom NO auszugehen anstatt von NO_2 . Stickstoffdioxid ist unter Druck in der Lieferflasche flüssig, eine genaue Dosierung mit einfachen Mitteln ist dadurch erschwert. Im weiteren kann - ausgehend vom NO - über eine gesteuerte NO-Oxidation der NO_2 -Anteil im NO_x beliebig eingestellt werden. Dafür wurde ein Pufferbehälter ($V = 6 \text{ l}$) dem Mischrohr nachgeschaltet, dessen Volumen die gewünschte Verweilzeit des

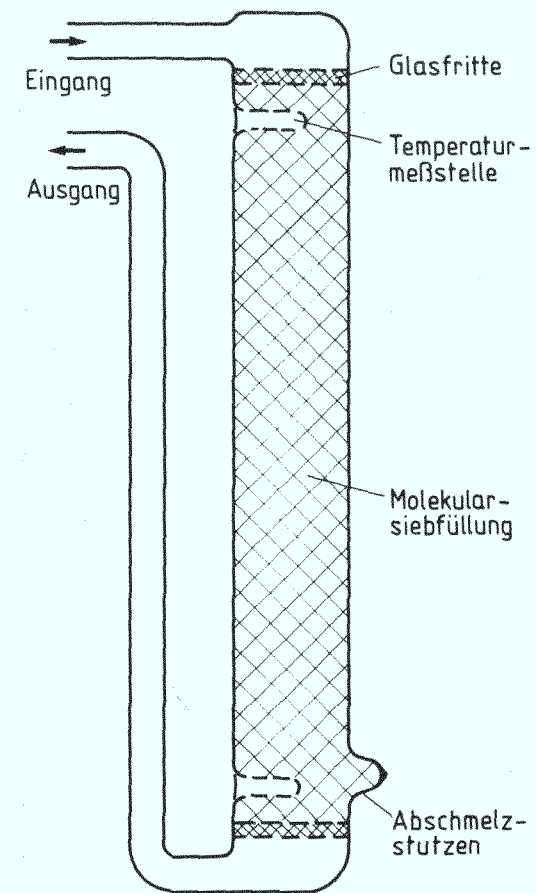


Abb. 5: Glassäule (24 mm Innendurchmesser, 200 mm lang) für die experimentelle Untersuchung der NO_x -Adsorption

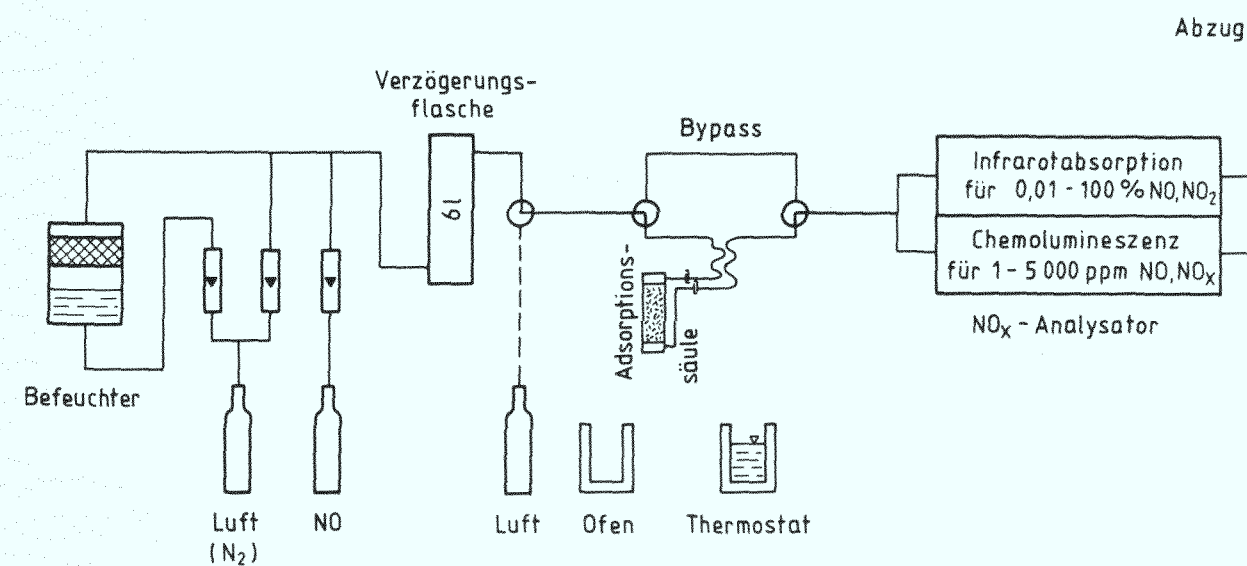


Abb. 6: Fließbild für den Laboraufbau zur Untersuchung der NO_x -, H_2O -Adsorption

Gasgemisches vor der Adsorptionssäule bestimmt.

Für die Versuche mit feuchtem Gasgemisch konnte ein Teilstrom der synthetischen Luft durch eine Wasservorlage geleitet werden. In der Regel betrug dieser Teilstrom 50 % des Gesamtstroms, bei stärkerer Befeuchtung des Gasgemisches trat Kondensation im Leitungssystem auf (die Kondensationskonzentration für HNO_3 ist wesentlich kleiner als für H_2O). Für die Messung von kleinen NO_x -Anteilen im Gasgemisch (1 ppm bis etwa 0,5 %) stand ein Chemolumineszenz-Gerät bereit, höhere NO_x -Anteile konnten mit einem Infrarotabsorptions-Meßgerät gemessen werden.

7.2 Molekularsieb-Auswahl

Auf der Grundlage von Literaturangaben /7,17/ und den eigenen Untersuchungen wurde das Molekularsieb "Zeolon 900 H" von Norton GmbH für die gemeinsame adsorptive Abtrennung von NO_2 und H_2O aus einem Luftstrom ausgewählt. Dieses Produkt ist ein synthetisch hergestelltes Zeolit (= Molekularsieb) mit einem relativ hohen SiO_2 -Anteil, der die gute Säurefestigkeit bewirkt. Die Herstellung erfolgt ohne ein zusätzliches Bindemittel, wodurch eine hohe Reinheit erreicht werden kann. Aus einem Datenblatt /19/ sind hier die wesentlichen Eigenschaften der verwendeten "Zeolon"-Variante wiedergegeben:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis: 10/1

Kation-Art: H

effektive Porengröße: 8-9 Å

Produktform: extrudierte Stäbchen von 1,8 mm Ø und
2...8 mm Länge

Schüttdichte: 0,7 g/ml

spezifische Oberfläche: 400...450 m²/g

statische H_2O -Kapazität: 11 Gew.%

Das Verhalten und die Wirkung dieses Adsorbens unter betriebsnahen Bedingungen der Auflöserabgasreinigung wird in den folgenden Abschnitten beschrieben. Im Vergleich dazu sollen die Erfahrungen mit einigen anderen Molekularsieben gegeben werden:

Molekularsieb "Zeolon 900 Na"

Dieses Molekularsieb ist identisch mit dem "Zeolon 900 H" mit der Ausnahme, daß anstelle von H^+ das Kation Natrium eingebaut und dadurch der effektive Porenradius auf $7 \text{ \AA}$ verkleinert ist. Es wurde die Granulatform von $0,3 \dots 0,8 \text{ mm}$ Partikelgröße getestet.

In einer Versuchsreihe wurde die spezifische Durchbruchbeladung in Abhängigkeit von der Säulentemperatur ermittelt. Dabei zeigte sich das in der Abb. 7 wiedergegebene Verhalten des Molekularsiebs bei der Beladung mit trockenem Gasgemisch. Die Adsorptionskapazität für NO_2 nimmt zunächst mit steigender Temperatur bedeutend zu und erreicht bei etwa 50°C ein ausgeprägtes Maximum.

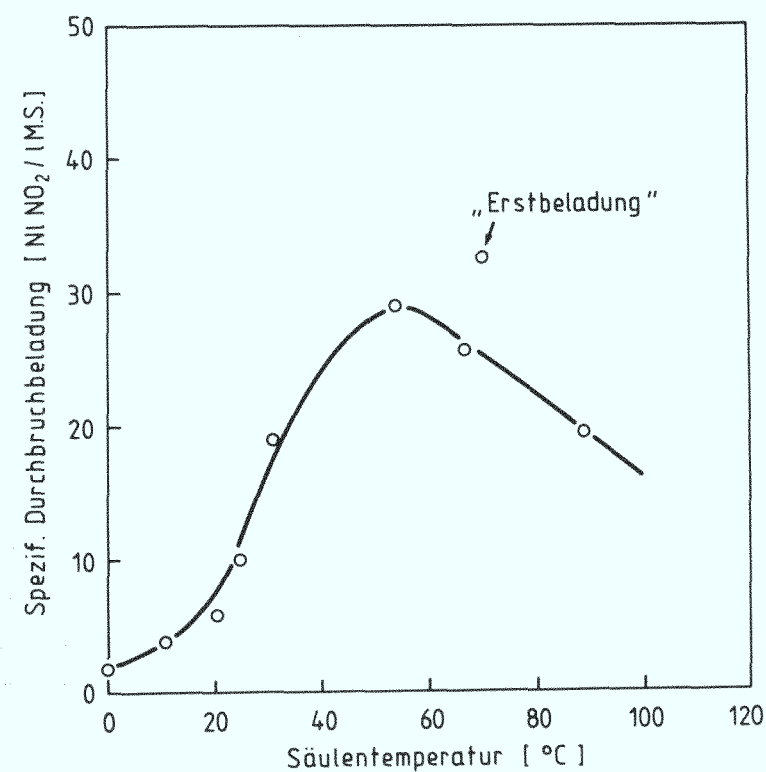


Abb. 7: Spezifische NO_x -Durchbruchbeladung von "Zeolon 900 Na" Granulat in Abhängigkeit von der Säulentemperatur (Säule $24 \text{ mm } d_i \times 200$ lang, stehend, von oben nach unten durchströmt, Gaszusammensetzung: Luft mit $0,5 \text{ Vol.}\% \text{ } NO_2$, 100 NI/h , Durchbruch bei $100 \text{ ppm } NO_2$)

Dieses Verhalten schließt auf eine chemische Reaktion von NO_x mit dem Molekularsieb. Obwohl bei einer Versuchsreihe von über 20 Be- und Entladungen die Reproduzierbarkeit nicht beeinträchtigt war, kann - zumindest bei feuchtem Gasgemisch - nicht mit einer vollen Säurefestigkeit gerechnet werden. Im weiteren zeigten die Messungen eine erhöhte NO_2 -Adsorptionskapazität des Molekularsiebs für die Erstbeladung von etwa 15 % gegenüber den Folgebeladungen, d. h. ein Teil des NO_x wurde irreversibel gebunden.

Molekularsieb 10 A (MERCK)

Das nicht säurefeste Molekularsieb zeigt eine gegenüber "Zeolon 900 Na" wesentlich höhere Adsorptionskapazität. Der Unterschied zwischen Erst- und Folgebeladung für trockenes NO_2 -Luftgemisch ist sehr hoch.

Molekularsieb 5 A (MERCK)

Die Adsorptionskapazität für NO_x aus trockener Luft ist gegenüber "Zeolon 900 Na" verschwindend klein (bei 50°C z. B. unter 1 Nl NO_x /1 M.S. gegenüber 30 Nl NO_x /1 M.S. für "Zeolon 900 Na"), die NO_x -Bindung steigt jedoch bis zu einer Temperatur von etwa 135°C stetig auf etwa 4 Nl NO_x /1 M.S. an. Es ist wiederum ein ausgeprägter Unterschied zwischen Erst- und Folgebeladung vorhanden.

Bei Versuchen zur gaschromatographischen Messung von NO_x -haltigen Gasgemischen zeigten sich ebenfalls die chemischen Auswirkungen auf das 5 A-Molekularsieb. Bei NO_2 im Gasgemisch veränderte sich in einer Versuchsreihe die Größe des NO_2 - und z. B. auch des Kr-Peaks derart, daß keine Aussagen möglich waren. Die Messung von NO in einem Gasgemisch ohne O_2 ist dagegen möglich.

7.3 Durchbruchkurve bei der gemeinsamen Adsorption von NO_x - und H_2O an "Zeolon 900 H"

Die Adsorption sowie die Reaktionen der Gaskomponenten NO_2 , NO und H_2O untereinander in einer mit "Zeolon 900 H" gefüllten Säule kann im wesentlichen durch die Messung der Durchbruchkurve erfaßt werden. Die Abb. 8 zeigt eine Durchbruchkurve, die unter den folgenden Bedingungen gemessen wurde:

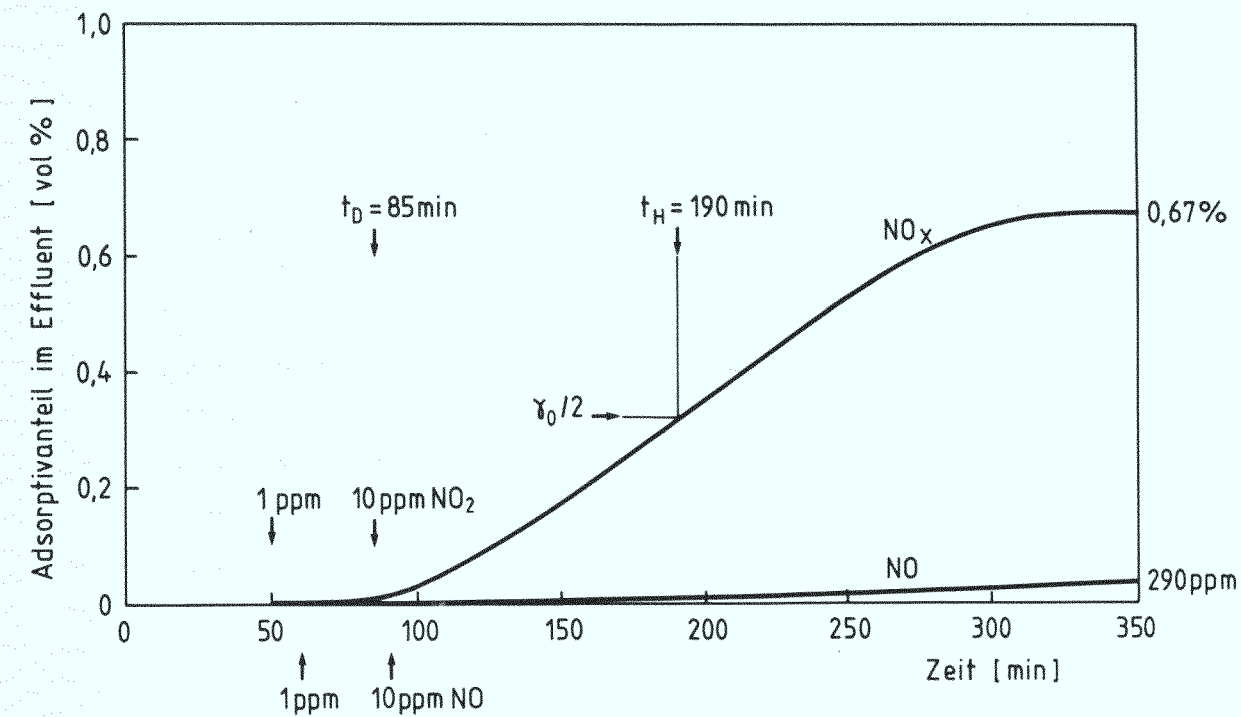


Abb. 8: Durchbruchkurve bei der Adsorption von NO_x und H₂O aus einem Luft-Trägerstrom an "Zeolon 900 H" (Parameter im Text)

Säule: Glasrohr mit 24 mm d_i und 200 mm Länge
(A_S = 4,5 cm², V_S = 90 ml)

Gasgemisch: Luft mit 0,55 Vol.% NO₂,
0,08 Vol.% NO und etwa 0,8 Vol.%
H₂O

Gasfluß: $\dot{V}_{GG} = 150$ Nl/h

Leerrohrgeschwindigkeit: $v = \dot{V}_{GG}/A_S = 9,2$ cm/s

Säulentemperatur: 28°C, Druck: 1 bar

Das Molekularsieb in der Säule war zur Simulation von Betriebsbedingungen vor der Beladung bei 250°C unter Spülung mit dem gleichen Gasgemisch wie für die Beladung regeneriert worden. Bei den Versuchen hatte sich gezeigt, daß das Molekularsieb nach der Abkühlung von 250°C auf 25°C praktisch die gesamten NO₂-Reste adsorbiert, die sich noch im Säulenbereich befinden. Die Beladekapazität wird kaum beeinträchtigt.

Die Durchbruchkurve ist hinreichend symmetrisch, sie zeigt aber einige Besonderheiten auf. Nach etwa 300 min Betriebszeit übersteigt die NO_x -Konzentration am Säulenausgang mit 0,67 Vol.% NO_x die Eingangskonzentration von 0,63 Vol.% NO_x . Dies ist offensichtlich auf die Verdrängungswirkung des adsorbierenden H_2O und/oder HNO_3 zurückzuführen.

Da das weiße Molekularsieb durch die NO_2 -Adsorption braun gefärbt wird, kann dieser Vorgang in einer Glassäule gut beobachtet werden; in der Abb. 9 ist dies zu sehen. Die Fotografie zeigt die Säule vor dem NO_2 -Durchbruch: am Säulenausgang (unteres Ende) ist noch reines Molekularsieb vorhanden, der Bereich der Säul mitte zeigt braunes adsorbiertes NO_2 , am Säuleneingang ist das NO_2 bereits durch H_2O und/oder HNO_3 verdrängt worden. Das Molekularsieb ist wieder weiß, aber etwas dunkler als im reinen Zustand. Im Vergleich dazu ist in der Abb. 10 eine Säule wiedergegeben, in der ein trockenes Gasgemisch gereinigt wird. Die Abb. 9 zeigt im weiteren, daß die NO_2 -MTZ wesentlich länger ist als die H_2O -MTZ; entsprechend der wesentlich stärkeren H_2O -Adsorption.

Der NO-Anteil im Gasgemisch am Säulenausgang (bei vollem Durchbruch) mit 290 ppm ist wesentlich kleiner als am Eingang mit 800 ppm. Dies zeigt die starke Wirkung des Zeolons auf die Oxidation des NO zu NO_2 . Die reine Verweilzeit des NO in der Säule würde für diese Oxidation nämlich bei weitem nicht ausreichen.

Das Gleichgewicht für die Oxidation von in Luft verdünntem NO zu NO_2 bei Raumtemperatur und Normaldruck liegt praktisch vollkommen auf der Seite des NO_2 . Die nicht katalysierte Gleichgewichtseinstellung ist aber - wie aus der Salpetersäureherstellung bekannt - ein typisch langsamer Vorgang. Als Beispiel kann die vorliegende Herstellung des Gasgemisches für den Beladungsversuch dienen:

Bei einer mittleren Verweilzeit von 2,5 min des NO im System von der Gasmischung bis zum Säuleneingang ($V = 6,2 \text{ l}$, $\dot{V}_{\text{GG}} = 150 \text{ l/h}$) reduziert sich der NO-Anteil im Gasgemisch um den Faktor 8 von 0,63 % auf 0,08 %. Im Gegensatz dazu beträgt die mittlere Verweilzeit des Gases in der Säule (ohne Beachtung der Säulenfüllung und der Adsorption) nur $\tau = V_S / \dot{V}_{\text{GG}} = 0,09 \text{ l} : 2,5 \text{ l/min} = 2 \text{ sec}$. Der NO-Anteil reduziert sich aber trotzdem um einen



Abb. 9: Molekularsiebsäule
während der Beladung
mit feuchtem NO_x -Luft-
gemisch

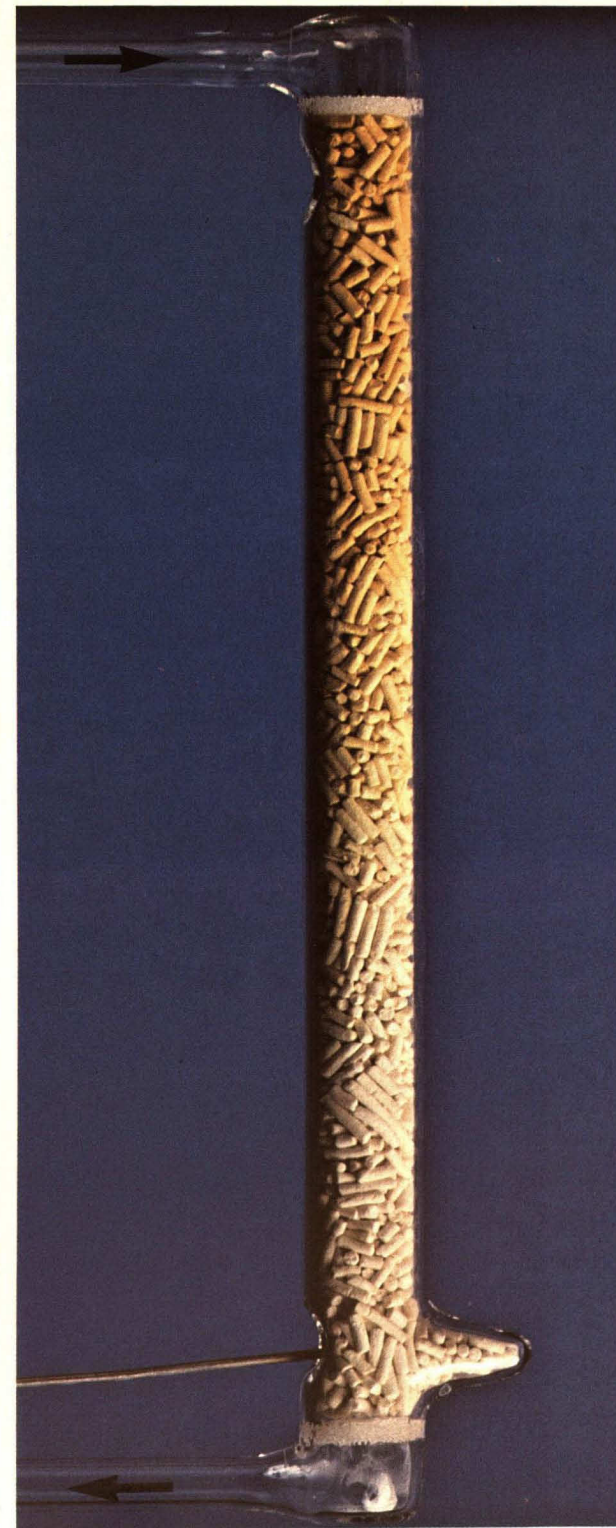


Abb. 10: Molekularsiebsäule
bei trockenem NO_x -
Luftgemisch

Faktor von 800 ppm/290 ppm $\approx$ 3.

Für die Ermittlung der MTZ werden an der Durchbruchkurve die folgenden kennzeichnenden Zeiten festgelegt:

Beginn des Durchbruchs bei 10 ppm NO_x : $t_D = 85$ min (der meß-technisch erfaßbare 1 ppm-Durchbruch war bereits bei 50 min).

Zeitpunkt für den Durchbruch von $\gamma = \gamma_O/2$ ist $t_H = 190$ min.

Daraus ergibt sich ein Δt von 210 min. Die Wandergeschwindigkeit der MTZ durch die Säule ist damit $v_{MTZ} = L_S/t_H = 20$ cm/190 min = 0,105 cm/min und die Länge der MTZ berechnet sich

hieraus zu $L_{MTZ} = v_{MTZ} \cdot \Delta t = 0,105$ cm/min $\cdot$ 210 min = 22 cm.

(Bei einer Festlegung: Durchbruch bei 1 ppm NO_x würde sich mit $\Delta t = 280$ min ein L_{MTZ} von 29 cm ergeben.) Dieses Ergebnis zeigt, daß die Säule wesentlich zu kurz ist; es kann nicht mit einer vollkommen ausgebildeten MTZ gerechnet werden. Dazu müßte die Säulenlänge ein mehrfaches der MTZ-Länge betragen /18/.

Die dynamische Adsorptionskapazität wurde bei diesem Versuch zu $b_{dyn} = 33$ Nl NO_x /l M.S. ermittelt und die Durchbruchkapazität für den 10 ppm-Durchbruch zu $b_D = 14,8$ Nl NO_x /l M.S. (bzw. für 1 ppm Durchbruch $b_D = 8,75$ Nl NO_x /l M.S.). Der Vergleich der Werte zeigt die geringe Ausnutzung des Molsiebs von nur $\alpha = \frac{b_D}{b_{dyn}} = 45$ % (bzw. 26 %).

7.4 Temperatureinfluß

Bei physikalischer Adsorption nimmt die Adsorptionskapazität stark mit abnehmender Temperatur zu. Wenn diese Zunahme nicht beobachtet wird, so ist damit zu rechnen, daß eine chemische Reaktion zwischen Adsorptiv und Adsorbens die eigentliche physikalische Adsorption überlagert. Dies wurde am System NO_x -5 A Molekularsieb und NO_x -Zeolon 900 Na in ausgeprägtem Maße beobachtet (siehe Abschnitt 7.2).

Bei dem im weiteren ausschließlich verwendeten Molekularsieb "Zeolon 900 H" tritt nur eine physikalische Adsorption auf. Nach der dynamischen Methode wurde für dieses Adsorbens die Durchbruch-Beladung in Abhängigkeit von der Säulentemperatur bei konstantem Adsorptiv-Partialdruck (Isobare) gemessen. In

der Abb. 11 ist diese Abhängigkeit dargestellt. Die Messung erfolgte unter den folgenden Bedingungen:

Säulenabmessungen: 15 mm Innendurchmesser, 200 mm Länge

Gasdurchsatz: $\dot{V}_{GG} = 52 \text{ Nl/h}$

Leerrohrgeschwindigkeit: $v = \dot{V}_{GG}/A_S = 8,2 \text{ cm/sec}$

Gaszusammensetzung: trockene synt. Luft mit 0,8 Vol. %

NO_x ($\text{NO}_2/\text{NO} \approx 0,9$)

Da für die Versuchsreihe nur das Infrarotabsorptions-Meßgerät zur Verfügung stand, wurde der Durchbruchzeitpunkt (t_D) für den relativ hohen NO_2 -Anteil von 100 ppm festgelegt; die Berechnung erfolgte nach Gleichung 5.4.

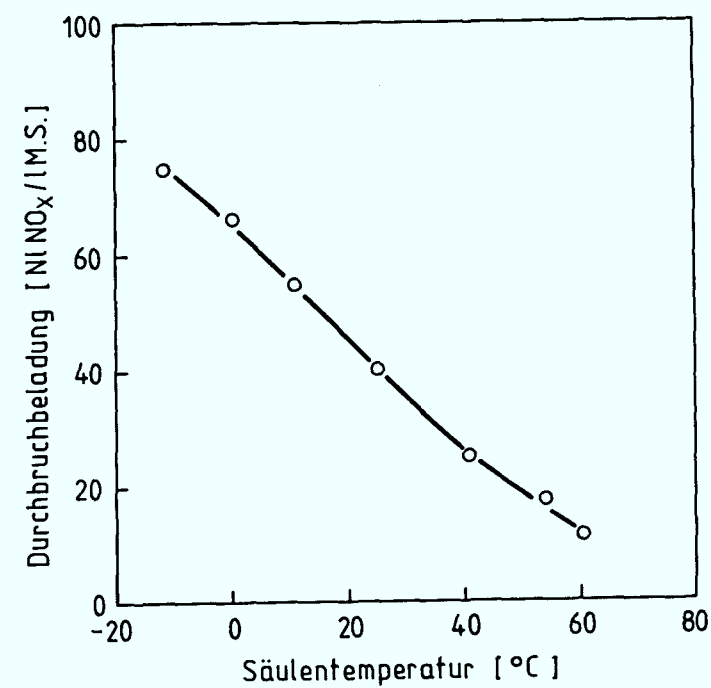


Abb. 11: Einfluß der Säulentemperatur auf die spezifische NO_x -Durchbruchbeladung von "Zeolon 900 H" (Parameter siehe Text)

7.5 Einfluß der Leerrohrgeschwindigkeit

Eine hohe Strömungsgeschwindigkeit des Gases in der Säule verringert den äußeren Stofftransportwiderstand am Adsorbenspartikel und kann daher zu einer besseren Ausnutzung der Adsorptionssäule führen. Dies ist vor allem beim Übergang vom laminaren in den turbulenten Strömungszustand gegeben. Bei der Strömung durch eine Adsorbensschüttung ist dieser Übergang aber nur sehr allmählich, es ist praktisch immer eine Mischströmung gegeben, reine Turbulenz ist kaum erreichbar.

Für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten erreicht die Adsorptiv-Diffusion in Strömungsrichtung gegenüber dem Adsorptivtransport durch das Trägergas zunehmende Bedeutung. Die Länge der MTZ nimmt dann nicht mehr proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit ab, d. h. der Säulenausnutzungsgrad verringert sich.

Für den Fall einer langen Säule, d. h. bei voll ausgebildeter MTZ ist es in erster Näherung für den Stoffübergang unerheblich ob die Säule schlank oder weniger schlank gewählt wird; technische Gesichtspunkte wie Druckverlust und Säulenkonstruktion (Wärmeübergang) sind dann wesentlich bedeutungsvoller.

Bei einer kurzen Säule ist dagegen die Ausbildung der MTZ von besonderer Bedeutung, dies wurde für das vorliegende System gemessen. Abbildung 12 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Durchbruchbeladung vom Gasdurchsatz bzw. von der Leerrohrgeschwindigkeit. Die mögliche Beladung der Säule mit NO_2 bis zu einem NO_2 -Anteil von 10 ppm am Säulenausgang nimmt mit dem Gasdurchsatz ab.

Die starke Abnahme ist wahrscheinlich aber auch in der Abnahme des NO_x -Oxidationsgrades bei erhöhtem Gasdurchsatz begründet; der Oxidationsgrad wurde bei dieser Meßreihe nicht erfaßt.

Die Versuchsparameter waren:

Säule: 24 mm d_i x 200 mm, Zeolon 900 H

Gasgemischzusammensetzung: trockene Luft mit 1 Vol.% NO_x

Temperatur: RT, Druck: Normaldruck

Durchbruchzeitpunkt gemessen bei 10 ppm NO_x

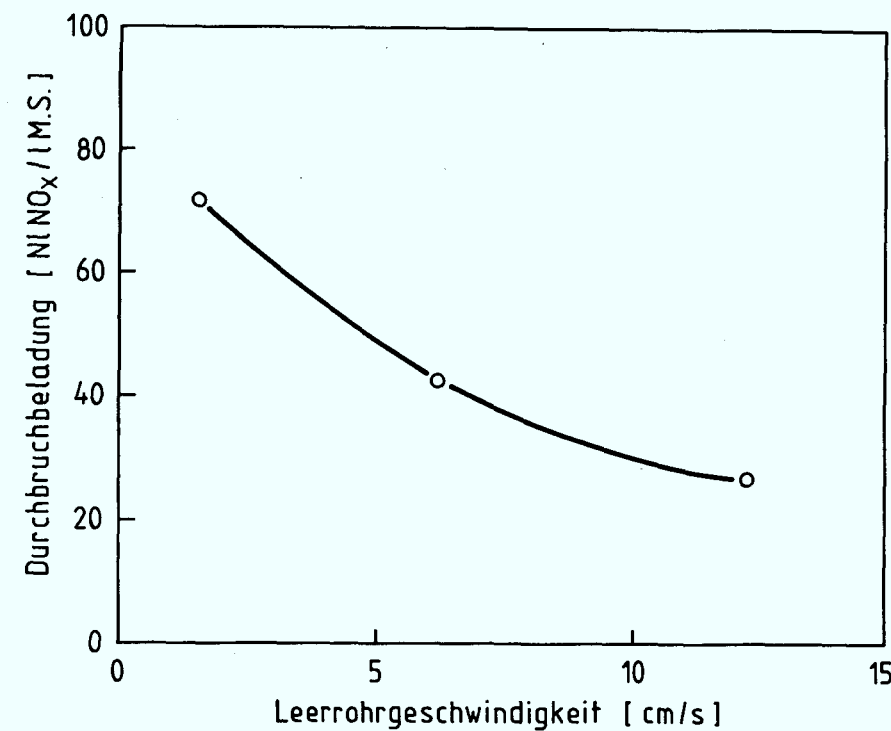


Abb. 12: Abhängigkeit der spezifischen Durchbruchbeladung vom Gasdurchsatz (Parameter siehe Text)

7.6 Einfluß des NO_x-Anteils

Mit zunehmendem Adsorptiv-Anteil im Trägerstrom nimmt die Beladung des Adsorbens zu, bis allmählich eine Sättigung erreicht wird. Die Art der Abhängigkeit vom Adsorptiv-Angebot im Gasraum und der Adsorbat-Bildung kann je nach Stoffsystem wesentlich verschieden sein; der Standardfall wird durch die Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben, wobei die Einstellung des Stoffaustausch-Gleichgewichts vorausgesetzt wird.

Bei der Ermittlung der Abhängigkeit von spezifischer Durchbruchbeladung einer "Zeolon 900 H"-Säule und dem NO_x-Anteil im Trägergas ergab sich ein der Adsorptionsisothermen entsprechender Zusammenhang (Abb. 13). Vor allem diese Messung der mittleren Adsorbensbeladung für den Beginn des Adsorptivdurchbruchs ist jedoch eine Mischung von Gleichgewichtsmessung (gesättigter Bereich der Säule) und kinetischer Messung (MPZ).

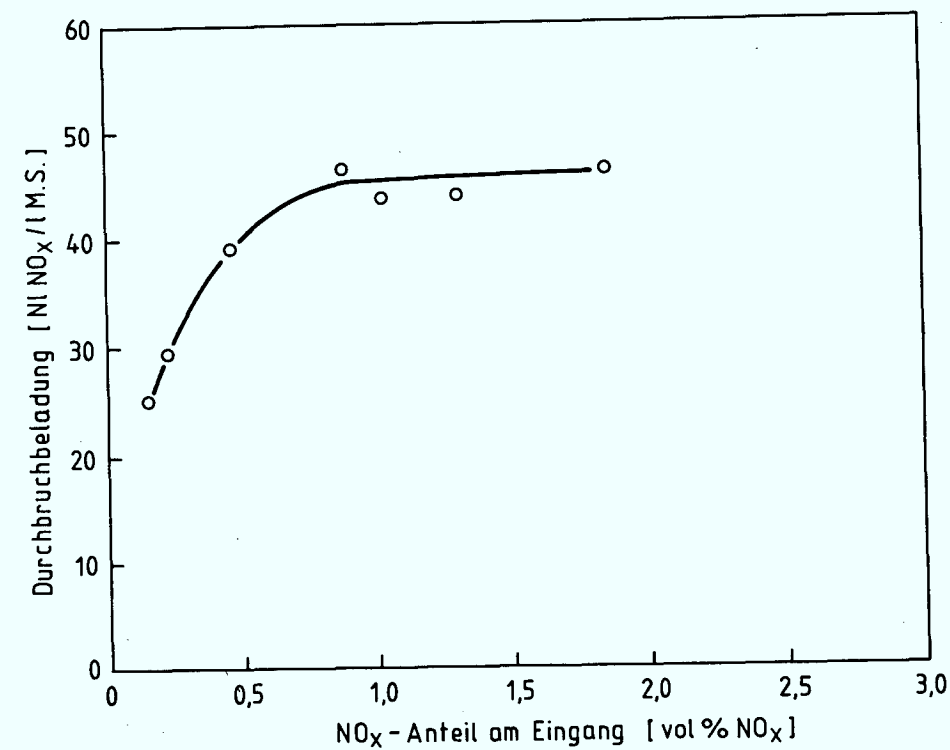


Abb. 13: Abhängigkeit der spezifischen Durchbruchbeladung vom NO_x-Anteil in trockener Luft (Parameter siehe Text)

Versuchsparemeter:

Säule: 24 mm d_i x 200 mm Länge, Zeolon 900 H

Gasgemisch: trockene Luft mit verschiedenen NO_x-Anteilen

Gasdurchsatz: 100 NI/h

Raumtemperatur und Normaldruck

Durchbruchzeitpunkt gemessen bei 10 ppm NO_x

7.7 Einfluß der Gasfeuchte

Der H₂O-Anteil im NO_x-haltigen Trägergas konnte nicht direkt gemessen werden, da der Meßfühler nicht säurefest (Aquanal-Gerät) bzw. die Messung querempfindlich (Binol-Gerät) war. Es wurde daher nur der Feuchtegehalt in NO_x-freier Luft in einem Nebenversuch ermittelt. Z. B. ergab sich bei einer Mischung von 100 NI/h trockener Luft mit 50 NI/h H₂O-gesättigter Luft (22°C) ein H₂O-Anteil von 0,8 Vol.% (in Übereinstimmung mit der Berechnung aus

dem H_2O -Dampfdruck).

Bei der Mischung mit NO_x entsteht etwas HNO_3 , das z. T. kondensiert; die H_2O -Angaben sind dann nicht mehr eindeutig. Bei Versuchen mit dem oben genannten Gasgemisch ergab sich - bei feuchtem gegenüber trockenem Gas - für die Durchbruchbeladung z. T. eine max. Minderung von 50 %.

Diese Minderung ist stark von anderen Versuchsparametern abhängig, vor allem erscheint eine 20 cm lange Säule zu kurz für die eindeutige Erfassung des H_2O -Einflusses.

7.8 Verhalten von CO_2

Um das Verhalten von CO_2 in der "Zeolon 900 H"-Säule ($24 d_i \times 200$) zu erfassen, wurde ein Beladeversuch mit folgendem Gasgemisch durchgeführt: Luft mit etwa 1 Vol.% H_2O , 1 Vol.% CO_2 und 1,6 Vol.% NO_x . Der Gasdurchsatz war 60 Nl/h. Das CO_2 war nach etwa 100 Nl durchgesetztem Gasgemisch voll durchgebrochen, der NO_x -Durchbruch (4 ppm) begann nach 250 Nl Gasdurchsatz.

Danach wird CO_2 durch das "Zeolon 900 H" bezogen auf NO_x nur unwesentlich zurückgehalten (ein typisches CO_2 -Adsorptionsmittel ist 5 A-Molekularsieb).

Die Glassäule stand beim Versuch in ruhender Luft von 24°C . Beim Adsorbieren stieg die Temperatur der Säule im Bereich der Adsorptionszone auf etwa 40°C an, bewirkt durch den relativ hohen Adsorptivgehalt im Trägergas bei diesem Versuch.

8. BETRIEB EINER LABORANLAGE

8.1 Aufbau der Anlage

Durch den Betrieb einer Laboranlage sollte vor allem erreicht werden:

- Demonstration einer kontinuierlichen NO_x -Abgasreinigung durch die Parallelschaltung von zwei Adsorptionssäulen.

- Rückführung der NO_x^- , H_2O - und HNO_3 -Anteile zum Auflöser bzw. zur NO_x -Waschkolonne.
- Verhalten des "Zeolon 900 H" unter simulierten Betriebsbedingungen.

Das Fließbild der Laboranlage ist in der Abb. 14 gezeigt. Zwei Säulen, gefüllt mit je 350 ml "Zeolon 900 H", wurden über zwei 4-Wegeventile parallel geschaltet, so daß sie jeweils wechselseitig in den Adsorptions- oder in den Desorptionsbetrieb genommen werden konnten.

Grundsätzlich konnte die Anlage mit einem gewünschten Gasgemisch aus einer Gasmischstation versorgt werden oder die Anlage wurde im "Inselbetrieb" gefahren.

Inselbetrieb bedeutet, daß NO_x und H_2O mit einem Luftträgerstrom aus einer HNO_3 -Waschflasche entnommen, in einer der beiden Adsorptionssäulen aus diesem Trägerstrom wieder entfernt und anschließend bei der Regenerierung dieser Säule wieder in die HNO_3 -Waschflasche zurückgeführt wurden. Eine Membranpumpe mit Teflon beschichteter Membran sorgte für diesen Gaskreislauf. Der Gasdurchsatz konnte durch ein Bypaß-Ventil geregelt werden. Hinter Membranpumpe und Windkessel wurde der Gasstrom für den Säulenbetrieb durch ein Drosselventil in den Beladestrom (z. B. 400 Nl/h) und in den Regenerationsstrom (z. B. 50 Nl/h) aufgeteilt.

Hinter den beiden Säulen konnten die Säulenausgänge je nach Bedarf auf die NO_x^- , H_2O -Rückführleitung oder auf die Reingasleitung geschaltet werden. Für die Erzielung hoher Abgasreinheiten von z. B. 1 ppm Rest NO_x hatte sich gezeigt, daß das Leitungssystem bis und einschließlich dem Umschaltventil auf mindestens 100°C gehalten werden muß. Dies liegt an der starken Kondensationsneigung von HNO_3 bei RT; allgemein zeigte sich, falls in einer Leitung HNO_3 bei RT kondensieren konnte, daß ein durch diese Leitung fließender Reingasstrom sehr nachhaltig mit NO_x -Spuren verunreinigt. Ein Erhitzen der Leitung auf die Kondensationstemperatur von azeotroper HNO_3 (121°C) löste dieses Problem; es wurden Heizbandagen eingesetzt. In der NO_x^- , H_2O -Rückführung befand sich ein Tropfenabscheider zum Auffangen kondensierter HNO_3 , ihre Konzentration sollte gemessen werden.

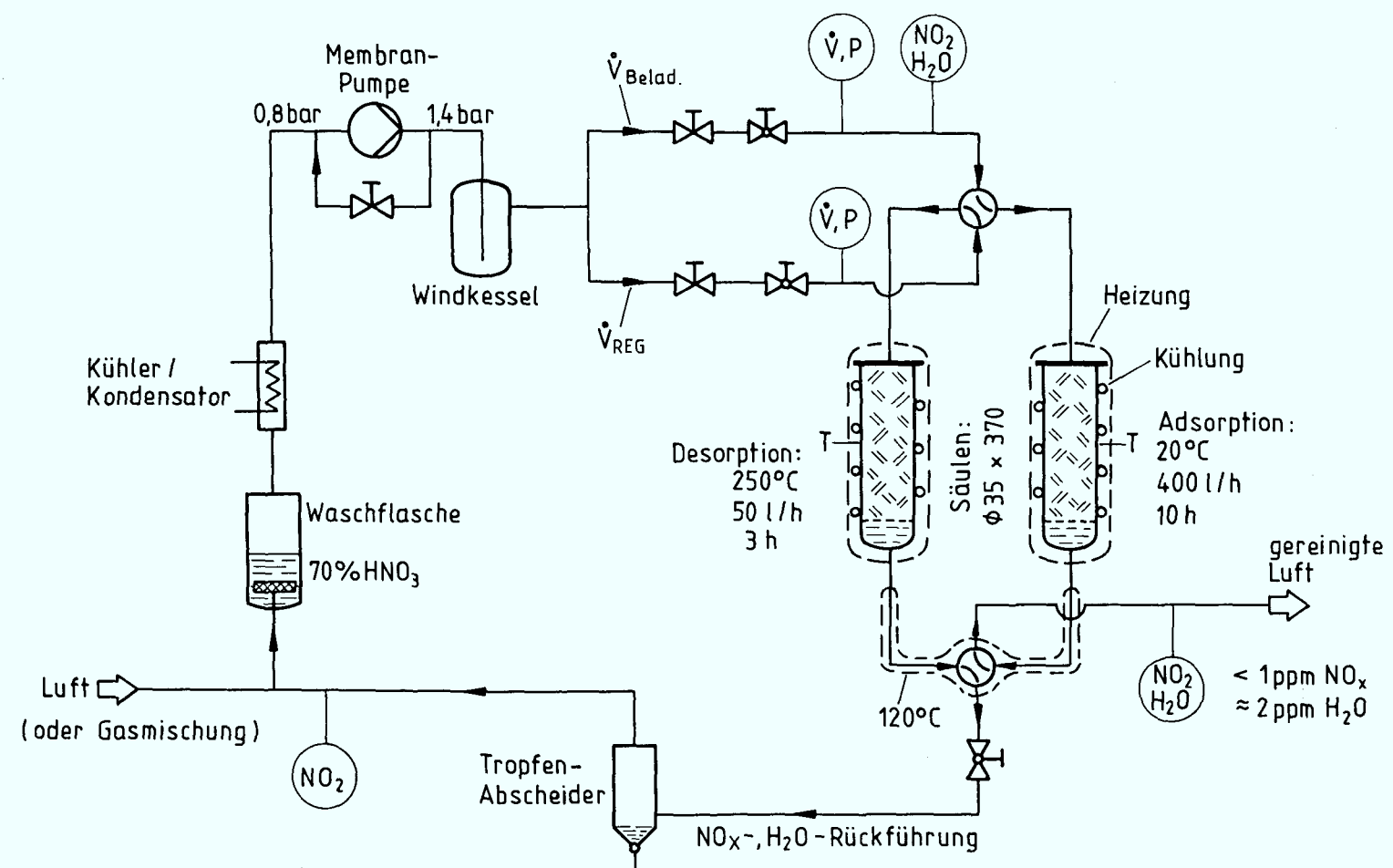


Abb. 14: Fließbild der Laboranlage zur kontinuierlichen Abgasreinigung und NO_x -, H_2O -Rückführung

Die Abb. 15 zeigt eine Fotografie der Laboranlage. Die Adsorptionssäulen befinden sich hinter der Bedienungstafel; die Abb. 16 zeigt den Aufbau der Säulen. Die Säulen waren aus einem Edelstahlrohr (1.4541) von 35 mm Innendurchmesser und 370 mm Länge gefertigt. Zur Säulenkühlung wurde am äußeren Umfang eine Edelstahlrohrschlange angeschweißt; im Betrieb konnte mit Luft

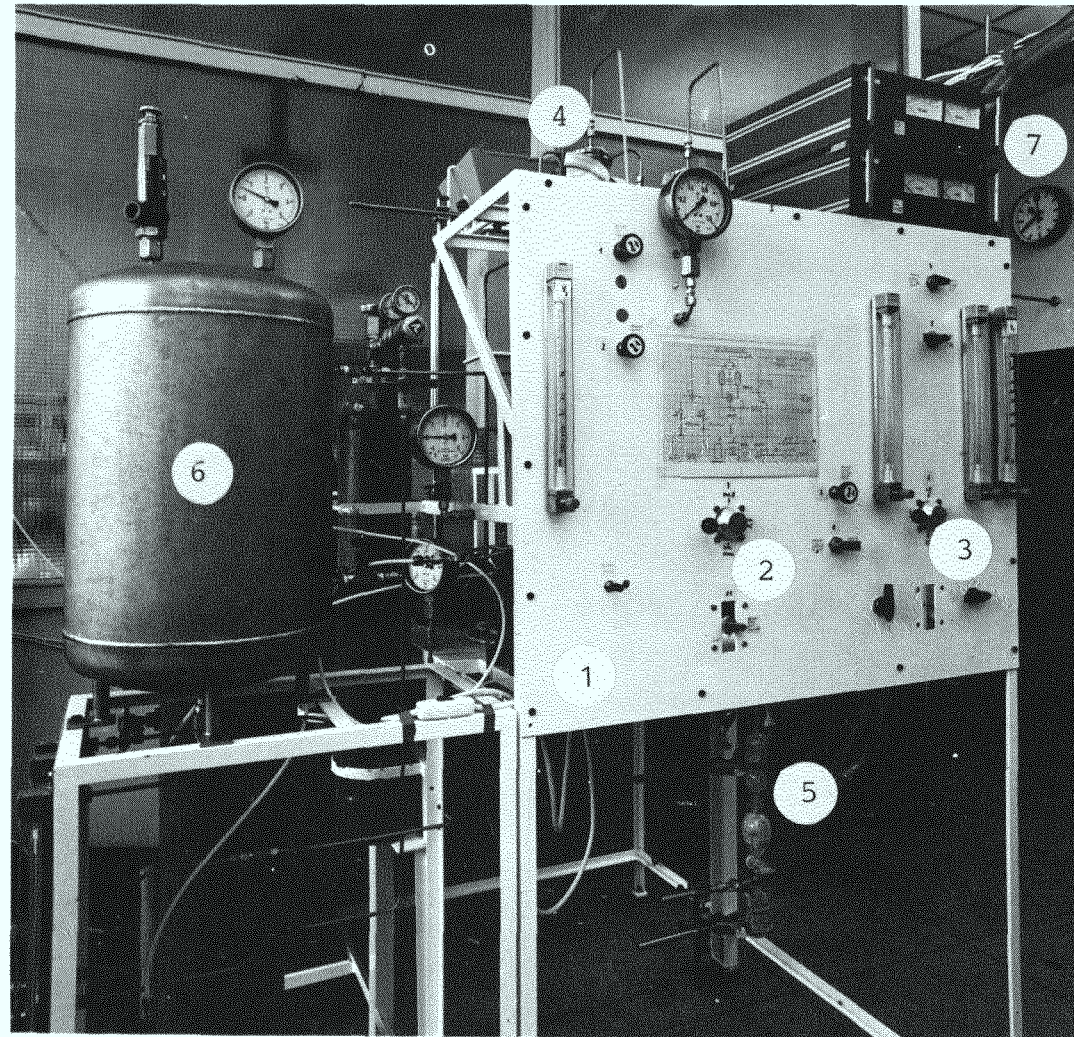


Abb. 15: Fotografie der Laboranlage
(Bedienungsfront (1), 4-Wegeventile (2,3), Kopf der
Adsorptionssäule (4), Tropfenabscheider (5), Wind-
kessel (6), BINOS-Meßgeräte (7))

oder Wasser gekühlt werden. Geheizt wurden die Säulen ebenfalls mit Heizbandagen (in der Abb. 16 nicht gezeigt). Die Säulenfüllung von je 350 ml "Zeolon 900 H" ruhte auf einer Glaswollmatte, die auf den Säulenboden zusammen mit zwei Drahtnetzen

gelegt wurde. Dies sollte etwaigen Abrieb des Molekularsiebes zurückhalten.

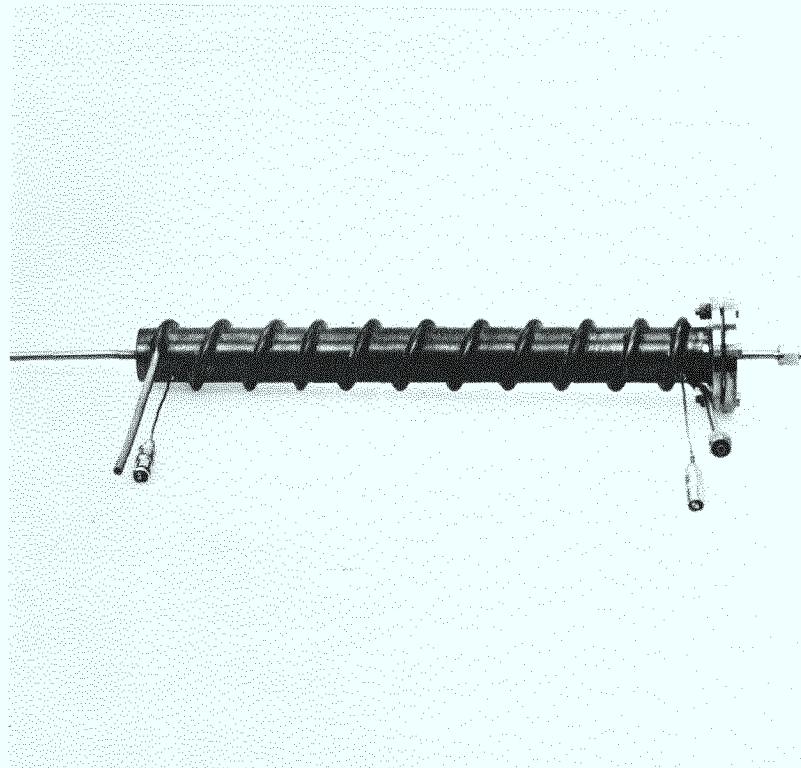


Abb. 16: Adsorptionssäule (ohne Heizbandage) mit Kühlschlange und zwei Thermoelement-Temperaturmeßstellen

Die Messung der NO_2 -Anteile im Belade- und im Entladestrom konnte in-line mit zwei Infrarotabsorptions-Geräten erfolgen; die NO_x -Messung im gereinigten Gasstrom erfolgte mit einem Chemolumineszenz-Gerät im Bypass.

8.2 Betriebsergebnisse

8.2.1 Betrieb mit konstanter Abgaszusammensetzung am Eingang

Beim Betrieb der Anlage stellte sich heraus, daß unter den beabsichtigten Bedingungen eines Anlagendauerbetriebs, d. h. vor allem auch die ständige Rückführung des abgeschiedenen NO_x -Anteils, keine konstante Abgaszusammensetzung am Säuleneingang

erreicht werden konnte. Die Wirkung der HNO_3 -Waschflasche und von zwei zusätzlich nachgeschalteten Kühlern bzw. Kondensatoren, wie sie in der Abb. 17 dargestellt sind, reichte nicht aus, um die NO_x -Konzentration im Beladestrom hinreichend zu glätten.

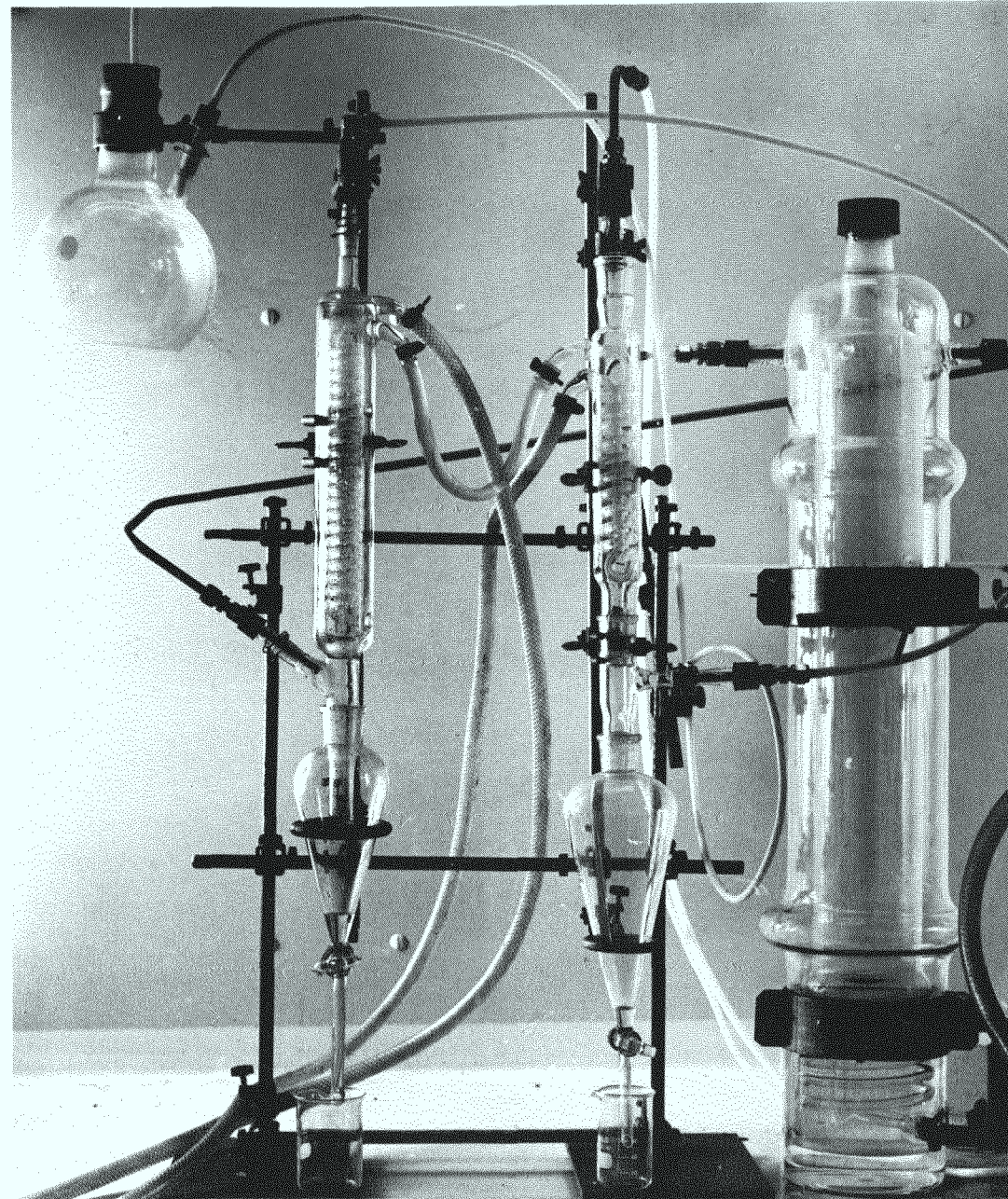


Abb. 17: Aufbau für die NO_x -, H_2O -Rückhaltung und -Zudosierung, bestehend aus Waschflasche (rechts im Bild) und zwei Kühlern mit Tropfenfängern

Für einen Betrieb mit konstanten NO_x -Anteilen im Beladegas konnte daher kein "Inselbetrieb" gefahren werden. Für diesen Fall wurde zur Herstellung von Beladegas nur Luft (400 Nl/h) durch die HNO_3 -Waschflasche und die Kühler geleitet, auf eine NO_x - und H_2O -Rückführung wurde verzichtet; der Desorptionsstrom wurde in den Abzug geleitet.

Um den Wassergehalt im Beladegas auf unter 1 Vol.% zu beschränken, mußten die Waschflasche und/oder die Kühler so tief gekühlt werden, daß auch der NO_2 -Gehalt unter den gewünschten Wert von $\geq 0,4$ Vol.% fiel. Dies wurde nun durch eine Dosierung von NO in die Waschflasche ausgeglichen. Mit einem bestimmten NO-Zufluß wurde damit der NO_2 -Anteil im Beladegas auf 0,4 Vol.% eingestellt (H_2O - und HNO_3 -Gehalt wurden nicht ermittelt, da für diesen Adsorptivbereich nur die NO_2 -Messung mit dem Infrarot-Absorptionsgerät möglich war; die Summe der Adsorptivanteile war etwa 0,8 Vol.%).

Säulenbeladung

Bei einer Beladung der Säule mit diesem Gasgemisch ergab sich eine Beladezeit von $t_D = 8,5$ h für einen NO_x -Durchbruch von 1 ppm. Die weiteren Versuchsparmeter und Ergebnisse waren:

Säulenfüllung: 350 ml "Zeolon 900 H", (35 $\varnothing$ x 370) $A_S = 9,6 \text{ cm}^2$

Säulentemperatur: 25°C , Druck vor der Säule $\leq 1,4$ bar, Gasfluß: 400 Nl/h, Leerrohrgeschwindigkeit damit 11,6 cm/s.

Durchbruchbeladung $b_D = 38 \text{ Nl NO}_2/\text{l M.S.}$. Die Durchbruchzeit (t_H) für $\gamma_O/2$ war 11,5 h, und damit ist die dynamische Beladepkapazität $b_{\text{dyn}} = 52 \text{ Nl NO}_2/\text{l M.S.}$.

Gegenüber den Laborversuchen (Abschnitt 7.3) ist vor allem die Durchbruch-Beladung wesentlich höher, was vor allem auf die nahezu verdoppelte Säulenlänge zurückzuführen ist. Im weiteren zeigte sich der günstige Einfluß der auf 25°C gekühlten Metallsäule im Gegensatz zu der (wenn auch kleineren) Glassäule, die keinen Kühlmantel hatte. Auch stimmen die Adsorptiv-Anteile im Trägergas nicht voll überein.

Der Ausnutzungsgrad steigt von $\alpha = 26 \%$ bei der 20 cm langen Glassäule auf $\alpha = 73 \%$ bei 37 cm langen Metallsäule. Für die Länge der MTZ ergeben sich nahezu die gleichen Werte, 19 cm

gegenüber 22 cm bei den Laborversuchen.

Säulenregenerierung

Vor der oben beschriebenen Säulenbeladung wurde jeweils eine Säulenregenerierung unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

Temperatur: maximal 275°C

Bei dieser Temperatur am Säulenmantel wurde die Säule mit 50 Nl/h Gasgemisch (Zusammensetzung wie Beladegas) über 2 h gespült; nach diesem Zeitraum war der NO₂-Anteil am Säulenausgang auf den Wert am Säuleneingang ($\gamma_0 = 0,4 \text{ Vol.}\% \text{ NO}_2$) abgesunken.

Dauerbetrieb

Nach etwa 30 Be- und Entladezyklen zeigten die Säulen keine bedeutende Veränderung in ihrer NO_x-Rückhalteleistung. Aus unbekannten Ursachen hatten die beiden Säulen untereinander einen Unterschied in ihrer Durchbruchbeladung von $\approx 10 \%$.

8.2.2 Betrieb bei schwankender Abgaszusammensetzung

Während der Säulenregenerierung verläßt das desorbierte NO₂ in hoher Konzentration die Säule, bei einem Spülstrom von 50 Nl/h werden maximale Werte von 65 Vol.% erreicht. Bei Rückführung des NO₂ in die HNO₃-Waschflasche "schlägt" das NO₂ durch den Anlagenbereich der Gasgemischherstellung (Waschflasche, Kühler, Windkessel) durch, es werden z. B. Spitzenwerte von 25 Vol.% NO₂ im Beladestrom bei diesem "Inselbetrieb" erreicht.

Diese NO₂-Anteile konnten ohne Schwierigkeiten von der Adsorptionssäule zurückgehalten werden. Die Abb. 18 zeigt ein Betriebsdiagramm für den entsprechenden Anlagenbetrieb. Während z. B. die beladene Säule II von RT auf 265°C erhitzt wird (50 Nl/h Entladestrom), steigt der NO₂-Anteil im Beladestrom (400 Nl/h) für die Säule I auf etwa 17 Vol.%. Die Temperatur der gekühlten Säule I steigt damit vorübergehend auf 28°C (die wirkliche Adsorptionstemperatur liegt wahrscheinlich wesentlich darüber). Nach 113 min Beladezeit tritt das erste NO₂ (1 ppm) aus der Säule I heraus, d. h. die Beladung ist beendet. Die Durchbruchbeladung, gerechnet mit einem mittleren NO₂-Anteil von

4,2 Vol.%, ist etwa 90 Nl NO_2 /l M.S..

Bei einem weiteren Versuch wurde die beladene Säule (Säule I) langsamer entladen durch Reduzierung des Spülstroms von 50 auf 10 Nl/h. Damit verringerte sich der mittlere NO_2 -Anteil im Beladegasstrom für die Beladung der Säule II auf 3,2 Vol.%. Die Durchbruchzeit (1 ppm Durchbruch) betrug für diese Beladung 2 h, und damit errechnet sich eine Durchbruchbeladung von 72 Nl NO_2 /l M.S..

Für einen weiteren Ausgleich der NO_2 -Schwankungen im Beladestrom beim "Inselbetrieb" müßte die NO_2 -Auffangkapazität der HNO_3 -Waschflasche, evtl. durch Austausch mit einer Waschkolonne, verbessert werden.

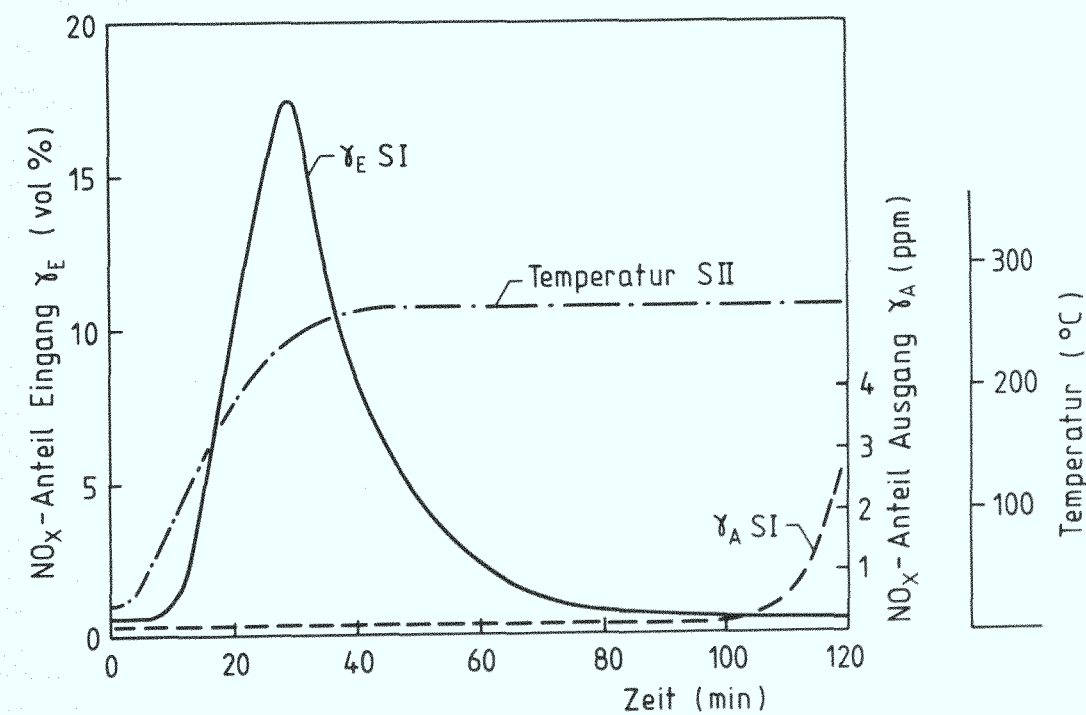


Abb. 18: Betriebsdiagramm für kontinuierlichen Anlagenbetrieb bei schwankenden NO_2 -Anteilen im Beladestrom

Die Konzentration der Salpetersäure im Tropfenabscheider, der in der NO_x -, H_2O -Rückföhrleitung eingebaut war, wurde bei verschiedenen Versuchen bestimmt. Vor allem in Abhängigkeit von den

Desorptionsbedingungen schwankte die HNO_3 -Konzentration im Abscheider beträchtlich. Bei langsamer Desorption wurden bis zu 70 Gew.% HNO_3 gemessen, bei sehr schneller Desorption (schnelle Temperaturerhöhung und hoher Spülstrom) war die aufgefangene Säure bis auf 20 Gew.% verdünnt.

9. ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der Auswahl eines geeigneten Adsorbens wurde im Labormaßstab ein Verfahren zur adsorptiven Abtrennung von restlichem NO_x aus dem Auflöserabgas entwickelt. Dieses Abgasreinigungsproblem entspricht im wesentlichen der Endreinigung von Abgasen bei der Salpetersäureherstellung. Vor allem handelt es sich hier wie dort um "sauberes" Abgas, d. h. das Abgas besteht nur aus Luft (mit verringertem O_2 -Anteil) NO , NO_2 und H_2O . Während bei der Salpetersäureherstellung jedoch Abgasmengen von typisch weit über $100.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ anfallen und damit eine Adsorption im allgemeinen unwirtschaftlich ist (Aufwand für Säulenregeneration und zyklischer Betrieb, keine Forderung nach Null-Emission), erscheint deren Anwendung bei der Auflöserabgasreinigung (typischer Durchsatz $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$) vorteilhaft. Hier handelt es sich um Heiß-Zellen-Technologie, und bei einer Anwendung des entwickelten Adsorptionsverfahrens zeigen sich folgende Vorteile:

- Wirtschaftlichkeit erscheint gegeben,
- NO_x und H_2O (Tritium) werden wie gewünscht bei der Säulenregeneration zum Auflöser rezykliert,
- NO_x - und H_2O -Entfernung bis auf $\leq 1 \text{ ppm}$,
- es wird kein Abfall und durch evtl. Nebenreaktionen werden keine Schadstoffe im Spurenbereich erzeugt,
- bei der vorgestellten Verfahrensvariante wird kein zusätzliches Spülgas verwendet, d. h. das Abgasvolumen für die anschließende Kr-85-Abtrennung wird nicht vergrößert,

- je nach gegebenen Möglichkeiten (Schere, Auflöser) ist eine teilweise Abgasrekuperation gegeben,
- alle gewünschten Aspekte für ein Heißzellen-Verfahren sind gegeben: Betriebssicherheit, einfache Verfahrenssteuerung durch zeitliche Vorgaben, in-line Redundanz für andere Schadstoff-Rückhalteeinrichtungen, zeitlich begrenzte Wirksamkeit auch bei Ausfall der Stromversorgung.

Als Molekularsieb wird "Zeolon 900 H" (Norton) ausgewählt. Es zeichnet sich durch eine hohe Säurebeständigkeit - bewirkt durch den hohen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil von 10/1 und durch eine hohe NO_2 -Adsorptionskapazität bei RT - aus. NO wird in verstärktem Maße durch das Molekularsieb mit dem Luftsauerstoff zu NO_2 oxidiert und damit ebenfalls adsorbiert. Feuchte im Abgas beeinträchtigt die Adsorptionswirkung nicht wesentlich.

Für eine kleine "Zeolon 900 H"-Säule von 24 mm $\varnothing$ und 200 mm Länge wurde die Abhängigkeit der spezifischen Durchbruchbelastung von Temperatur, NO_x -Anteil im Abgas und Leerrohrgeschwindigkeit gemessen. Die spezifische dynamische Beladung des Molekularsiebes liegt für RT und je nach Parameter im Bereich von 30...50 $\text{Nm}^3 \text{NO}_x / \text{l Molekularsieb}$. Die Länge der MTZ ist (für typische Betriebsbedingungen) etwa 20 cm.

Durch den Betrieb einer Laboranlage mit 400 Nm^3/h Gasdurchsatz wurde die kontinuierliche Abgasreinigung, ein Dauerbetrieb sowie die NO_x - und H_2O -Rückführung demonstriert. Für die Laboranlage mit zwei 350 ml-Adsorptionssäulen ist der spezifische Gasdurchsatz $q = 2,4 \text{ Nm}^3 \text{ Abgas pro h und l Molekularsieb}$. Dabei kann jeweils die eine Säule über 8,5 h das Abgas auf $\leq 1 \text{ ppm NO}_x$ reinigen, während die andere Säule in $\leq 2 \text{ h}$ regeneriert wird.

10. LITERATUR

- /1/ Ando, J. u. a. "NO_x Abatement for Stationary Sources in Japan" Environmental Protection Technology Series, EPA /600/2-76/013B (1976)
siehe auch: "Control Technology for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources", OECD-Bericht (1983)
- /2/ Lewis, W.H. "Nitrogen Oxides Removal"
Chemical Technology Review No. 55 (1975)
- /3/ Wiesmann, U. "Adsorptive Abscheidung schwefelhaltiger und stickstoffhaltiger Verbindungen", Vortragsveröffentlichungen 404, Haus der Technik Essen (1977) 108-118
- /4/ Winnacker-Küchler; Chemische Technologie, Band 2, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1982) S. 161
- /5/ Sundaresan, B.B. u. a. "Adsorption of Nitrogen Oxides from Waste Gas", Environmental Science and Technology, 2, Vol. 1 (1967) 151-156
- /6/ Fornoff, L.L. "A New Molecular Sieve Process for NO_x Removal and Recovery from Nitric Acid Plant Tail Gas", AIChE Symposium Series, 126, Vol. 68 (1972) 111-114
- /7/ Kiovsky, J.R.; Koradia, P.B. "Adsorption and Desorption of Nitrogen Oxides and Water from Mordenite", AIChE Symposium Series, 152, Vol. 71 (1975)
- /8/ Kiovsky, u. a. "ZEOLON-SO₂ Removal Process"
The Control of Gaseous Sulphur and Nitrogen Compound Emission, Papers of Conference held at the University of Salford, Volume 2 (1976)
- /9/ Henrich, E.; Weinländer, W. "Behandlung des Scheren- und Auflöserabgases" in: Chemie der Nuklearen Entsorgung, Teil II, Verlag Karl Thieme, München (1978) 110-140

- /10/ von Ammon, R., u. a. "Die katalytische Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden mit Wasserstoff im Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen", KfK 2437 (1977)
- /11/ Barnert-Wiemer, H.; Bendick, B. "Untersuchungen an Katalysatoren zur Reduktion von Stickoxiden und Sauerstoff mit Wasserstoff", JÜL-1677 (1980)
- /12/ Bendick, B. "Verfahren zur Abtrennung von Sauerstoff und Stickoxiden aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage für HTR-Brennelemente", Jül-1759 (1982)
- /13/ Thomas, T.R.; Munger, D.H. "An Evaluation of NO_x Abatement by NH₃ over Hydrogen Mordenite for Nuclear Fuel Reprocessing Plants", ICP-1133 (1978)
- /14/ Bruggeman, A. u. a. "Elimination of NO_x by Selective Reduction with NH₃", Proceedings of the 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-780819 (1979)
- /15/ Hirsch, P.M. "Off-Gas Treatment System NO_x Converter Component Tests", GA-A 16559 (1982)
- /16/ Henrich, E.; Hüfner, R. "I-129, Kr-85, C-14 und NO_x Removal from Spent Fuel Dissolver Off-Gas at Atmospheric Pressure and Reduced Off-Gas Flow", 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1980)
- /17/ Lewis, L.C. "Evaluation of Adsorbents for Purification of Noble Gases in Dissolver Off-Gas", Bericht IN 1402 (1970)
- /18/ Kovach, J.L. "Gas-Phase Adsorption" in "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", McGraw-Hill Book Company (1975) p. 3-1...3-47
- /19/ Datenblatt der Firma Norton GmbH, Wesseling, "Zeolon Acid Resistant Molecular Sieves", Bulletin Z-51-R1

DANKSAGUNG

Den Herren W. Frommelt, K. Hein und G. Mumber sei für ihre tatkräftige Mitarbeit bei der Versuchsdurchführung sehr herzlich gedankt.