

# NH<sub>3</sub>-Schlupf-Überwachung in Wirbelschicht-Crackern mit dem LDS 6 in-situ Gasanalysator

**Katalytische Wirbelschicht-Cracker** werden in Raffinerien zur Umwandlung geringwertiger Schweröle in hochwertigere leichtere Verbindungen eingesetzt. Cracker sind Schadstoffemittenten (z. B. von NO<sub>x</sub>) und müssen bezüglich der Schadstoffkonzentrationen im Reingas den einschlägigen Vorschriften genügen. Moderne Technologien dienen sowohl zur Schadstoffminderung als auch zum Nachweis bestimmter Komponenten (hier: NH<sub>3</sub>) im Abgas.

Der **LDS 6 in-situ Gasanalysator** ist für die Abgasüberwachung von NH<sub>3</sub> bestens geeignet. Er wird direkt im Abgasstrom installiert und liefert genaue Konzentrationswerte in Echtzeit. Die Messwerte dienen zum Nachweis der Grenzwerteinhaltung und zusätzlich auch zur Steuerung und Optimierung des Entstickungsverfahrens.

Diese Case Study beschreibt Einzelheiten dieser LDS 6-Applikation in der petrochemischen Industrie.

## Katalytischer Wirbelschicht-Cracker (FCC)

Katalytisches Cracken nach dem Wirbelschicht-Verfahren (Fluidized-Bed Catalytic Cracking, FCC) ist der wichtigste und meistgenutzte Raffinerieprozess zur Umwandlung geringwertiger Schweröle in wertvollere leichtere Produkte wie z. B. Benzin. Früher wurde der Crackprozess auf chemischem Weg durch äußerst hohe Temperaturen realisiert, was jedoch heute durch das Cracken an Katalysatoren fast vollständig ersetzt wurde.

FCC-Anlagen sind Emittenten von NO<sub>x</sub> (und SO<sub>x</sub>) und unterliegen damit in vielen Ländern den Grenzen, die für Emissionen von Raffinerien festgelegt wurden.

Die Kontrolle von Emissionen ist weltweit von genereller Bedeutung für die Petrochemie. Obwohl der Beitrag der Raffinerien zur gesamten NO<sub>x</sub>-Emission nur wenige Prozent beträgt, so werden sie doch flächenmäßig sehr konzentriert abgegeben, was Maßnahmen für Schadstoffreduzierung und Nachweis der Grenzwerteinhaltung nötig macht.

Für die Rauchgas-Entstickung (NO<sub>x</sub>-Minderung) sind, neben den in Kraftwerken häufigen Primärmaßnahmen am Brenner, vor allem Sekundärmaßnahmen üblich, die auf chemischen Reaktionen zwischen dem Rauchgas und einem zusätzlich eingebrachten Reagens beruhen. Zur Entstickung wird Ammoniak zugesetzt, welches die Stickoxide zu Stickstoff und Wasser reduziert. Im praktischen Betrieb bleibt oft ein Rest an NH<sub>3</sub> unverbraucht zurück und kann als Teil des Reingases an die Atmosphäre entweichen (NH<sub>3</sub>-Schlupf). Zur Einhaltung der gesetzlichen Umweltschutz-Vorgaben muss dessen Konzentration kontinuierlich überwacht werden. Die Minimierung des NH<sub>3</sub>-Schlupfes und somit Optimierung der Entstickung bietet zudem ein Einsparpotenzial für den Prozessbetrieb.

## Aufgabenstellung

### Der Crack-Prozess (Abb. 1)

Dem Cracker (Fluid catalytic cracking unit, FCCU) werden Schweröle und Rückstände von verschiedenen Anlagen einer Raffinerie (vor allem den Destillationskolonnen) als Rohmaterial zugeführt. Aufgabe des Crackers ist es, die schweren Moleküle in leichtere und damit wertvollere Verbindungen zu spalten (cracken). Dieser endotherme Prozess läuft in einem vertikalen Röhrenreaktor mit aufsteigender Strömung (Riser) statt. Der frische Rohstoff und die Recycle-Kohlenwasserstoffe werden dem Reaktor von unten zugeführt und mit regeneriertem Katalysatormaterial vermischt. Der Rohstoff verdampft am Katalysator und das Gemisch wandert den Riser nach oben in den Reaktor. Nach der Spaltreaktion in leichtere Verbindungen wie Benzin, LPG, Gasöl u.a. wird das verbrauchte Katalysatormaterial von den Kohlenwasserstoffen getrennt und dem Regenerator zugeführt. Die Kohlenwasserstoffe wandern zur Trennsäule zur weiteren Auftrennung.

### Regenerator und Abwärmekessel

Die Reaktion erzeugt auch Kohlenstoff, der sich auf den Katalysatorpartikeln niederschlägt und deren Reaktivität mindert. Zur Regenerierung wird der Kohlebelag im Regenerator in Anwesenheit von Luft verbrannt, was in einem kontinuierlichem Prozess im Umlauf zwischen Reaktor und Regenerator erfolgt. Die Verbrennung des Kohlenstoffs erhöht die Temperatur des Katalysatormaterials, was für den nachfolgendem Crackprozess von Nutzen ist.

Das Abgas des Regenerators enthält einen hohen Anteil an CO, welches zur Freisetzung seines Energieinhaltes im nachfolgenden Abwärmekessel zu CO<sub>2</sub> verbrannt wird.

## NO<sub>x</sub>-Minderung und NH<sub>3</sub>-Schlupf

Das Abgas des Abwärmekessels enthält einen hohen Anteil an NO<sub>x</sub>, welches, entsprechend den jeweiligen Umweltschutz-Vorgaben, vor Abgabe an die Atmosphäre auf sehr niedrige Werte im Bereich 50 bis 1 ppm reduziert werden muss. Dafür wird das Abgas durch eine katalytisch oder nicht-katalytisch arbeitende Entstickungsanlage (siehe Textkasten) geleitet, wo die Stickoxide unter Zugabe von NH<sub>3</sub> zu Stickstoff und Wasser reduziert werden. Allerdings verläuft diese Reaktion nicht immer vollständig, so dass ein Rest von NH<sub>3</sub> (der NH<sub>3</sub>-Schlupf) im Abgas verbleiben kann.

### Der SCR-Prozess

Die bei der Verbrennung gebildeten Stickoxide (NO<sub>x</sub>) werden im SCR-Prozess mit hohem Wirkungsgrad zu Wasser und Stickstoff reduziert. Ammoniak (NH<sub>3</sub>) oder Harnstoff CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> werden dem Rauchgas vor dem Katalysator zugesetzt. Der SCR-Prozess wird im Temperaturbereich 300 °C bis 400 °C betrieben.

### Der SNCR-Prozess

Beim SNCR-Prozess wird Ammoniak (NH<sub>3</sub>) oder Harnstoff CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dem Rauchgas bereits in der heißen Verbrennungszone zugeführt, wo die Reduzierung von NO<sub>x</sub> spontan stattfindet. Abhängig von der Art des verwendeten Reagens liegt die Betriebstemperatur des SNCR-Prozesses im Bereich 800 bis 950 °C. Bei niedrigeren Temperaturen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, die Reduktion des NO<sub>x</sub> ist unvollständig und der NH<sub>3</sub>-Schlupf steigt an. Oberhalb der üblichen Betriebstemperatur steigt die Oxidation von NH<sub>3</sub> zu NO<sub>x</sub> deutlich an, so dass NO<sub>x</sub> entsteht statt beseitigt wird.

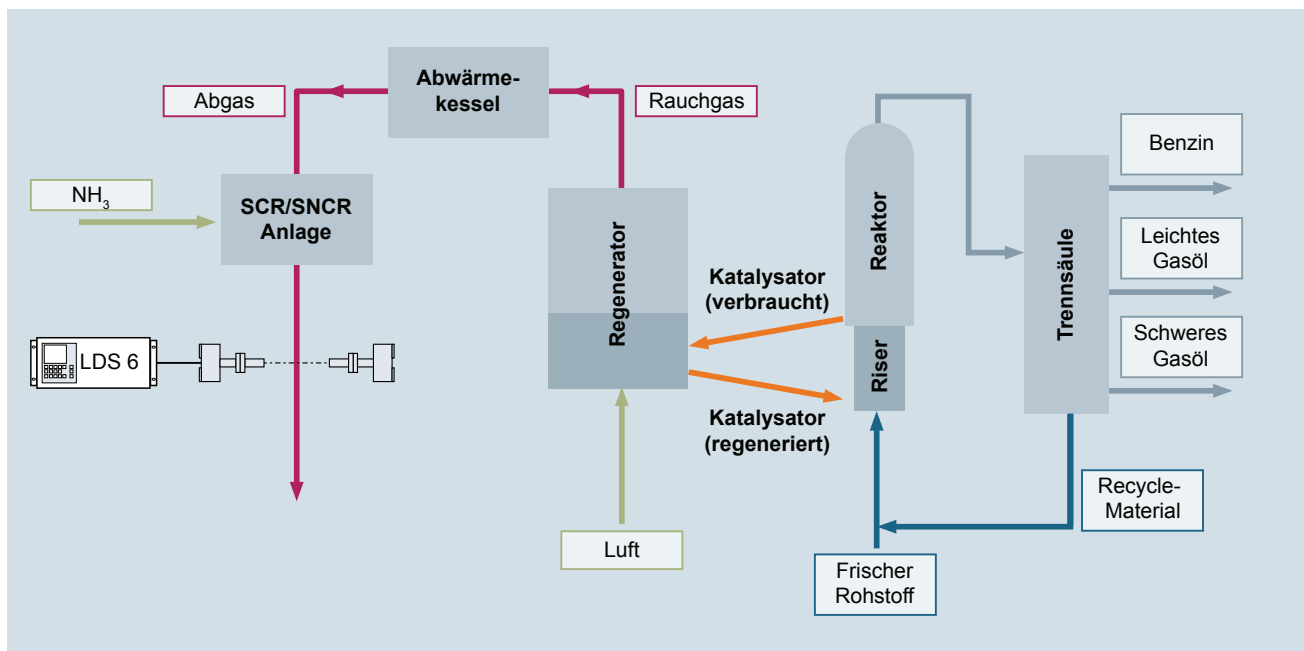


Abb. 1: Fließbild einer FCC-Anlage mit LDS 6 zur Schlupfüberwachung

## Messaufgabe

Messaufgabe ist die kontinuierliche und genaue Bestimmung der Konzentration von  $\text{NH}_3$  im Abgas (Reingas) nach einer SCR- oder SNCR-Entstickungsanlage.

Der LDS 6 in-situ Gasanalysator von Siemens (Abb. 2) ist zur Lösung dieser Aufgabe bestens geeignet. Er misst  $\text{NH}_3$  routinemäßig bis herab zu einem Bereich von 0 bis 45 ppm. LDS 6 ist zum optimalen Einsatz an SCR bzw. SNCR-Anlagen in spezifischen Ausführungen lieferbar.

## LDS 6 Gasanalysator

LDS 6 (Abb. 2) ist ein Laserdioden-Gasanalysator zur In-situ-Bestimmung von Komponenten direkt in einem Prozessgas.

LDS 6 besteht aus einer zentralen Analysatoreinheit, an die bis zu drei Sensorpaare (als Sender/Empfänger vis-a-vis über den Messkanal angeordnet) angeschlossen werden können. Die Analysatoreinheit ist räumlich getrennt über Lichtleiter mit den Sensoren verbunden und kann so außerhalb von Gefahrenzonen installiert werden. Die Messwerte entstehen frei von spektralen Überlagerungen in Echtzeit, wodurch eine Steuerung dynamischer Vorgänge ermöglicht wird.

Volle Netzwerkfähigkeit über Ethernet-Anschluss erlaubt die Fernwartung.

### Die wichtigsten Eigenschaften:

- In-situ-Messprinzip, keine Probennahme, Ergebnisse in Echtzeit
- Drei Messstellen gleichzeitig an einer Zentraleinheit
- Eigensichere Ex-Version optional erhältlich

LDS 6 wurde zum Einsatz in vielen Bereichen der Prozessindustrie entwickelt für u.a. folgende Messkomponenten:  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , ...

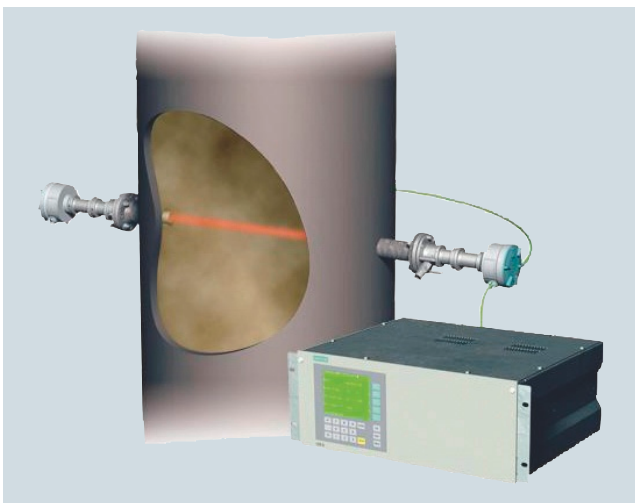


Abb. 2: LDS 6 Laserdioden in-situ Gasanalysator

## Aufgabenlösung

In der vorliegenden Applikation können so Inhomogenitäten im Katalysatorwirkungsgrad über den Querschnitt erfasst werden. Alternativ dazu können auch mehrere DeNOx-Anlagen mit nur einer Zentraleinheit überwacht werden.

Der LDS 6 Gasanalysator ist im Gasstrom direkt nach dem Katalysator installiert (Abb. 1).

## LDS 6-Vorzüge für die DeNOx-Überwachung

- **Leistungsfähigkeit**  
Die gegenüber anderen Verfahren (z.B. FTIR) kürzere Ansprechzeit ermöglicht eine schnellere Regelung und damit die bestmögliche Anlageneffizienz. Das in-situ-Messprinzip sichert repräsentative  $\text{NH}_3$ -Messungen ohne Nebeneffekte oder Quereinflüsse.
- **Einfache Handhabung**  
Die zentrale Analysatoreinheit kann, wegen der Verbindung über Lichtleiter, einige hundert Meter von der Messstelle entfernt installiert werden. Mit einer Zentraleinheit können drei Messstellen gleichzeitig betrieben werden. Eine Kalibrierung im Feld ist nicht notwendig.
- **Betriebsicherheit**  
Das Sensorpaar an der Messstelle enthält nur ein Minimum an optischen und elektronischen Bauteilen, was höchste Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit bedeutet. Der verbleibende Wartungsaufwand beschränkt sich auf das Reinigen der Sensorfenster nach einigen Monaten Dauerbetrieb. Eine optische Neujustierung nach der Fensterreinigung ist nicht erforderlich.
- **Vielseitigkeit**  
LDS 6 ermöglicht es, gleichzeitig zur  $\text{NH}_3$ -Schlupf-Messung auch den Wassergehalt des Rauchgases in-situ zu bestimmen. Diese Zusatzinformation ist hilfreich, um Leckagen in Dampfleitungen frühzeitiger zu erkennen, als es z. B. über den Druckabfall möglich ist. Weiterhin wird auch die Kompensation des Volumensfehlers möglich, der bei extraktiven Gasanalysatoren und Messung von trockenem Gas auftritt.

## Anwendernutzen

Überwachung des NH<sub>3</sub>-Schlupfs bei **SCR-Anlagen** bedeutet:

- Minimierung technologischer Beeinträchtigungen, wie z. B. die Bildung von Ammoniumbisulfat
- Optimierung der Wartungsintervalle, Verringerung der Verschleiß- und Erneuerungskosten
- Minimierung der Betriebszeiten mit Grenzwert überschreitendem Schadstoffausstoß
- Verringerung der gesamten Stickstoffemission aus NH<sub>3</sub> und NO<sub>x</sub>. Ein kontrollierter Prozess ist die beste Voraussetzung für niedrigstmögliche Emissionen.
- Einhaltung der Grenzwerte für NH<sub>3</sub>, soweit gefordert

Überwachung des NH<sub>3</sub>-Schlupfs bei **SNCR-Anlagen** bedeutet:

- Verringerung des Verbrauchs von Ammoniak oder Harnstoff
- Einhaltung der Grenzwerte für NH<sub>3</sub>, soweit gefordert
- Minimierung der Betriebszeiten mit Grenzwert überschreitendem Schadstoffausstoß
- Stabilisierung des Prozesses und Verhinderung von Emissionsspitzen
- Minimierung technologischer Beeinträchtigungen wie z. B. die Bildung von Ammoniumbisulfat
- Steigerung der Anlageneffizienz bei einem angemessenen Wert des NH<sub>3</sub>-Schlupfs
- Verringerung der gesamten Stickstoffemission aus NH<sub>3</sub> und NO<sub>x</sub>. Ein kontrollierter Prozess ist die beste Voraussetzung für niedrigstmögliche Emissionen.

## Messbedingungen

Typische Messbedingungen für die Bestimmung des NH<sub>3</sub>-Schlupfs in SCR- und SNCR-Entstickungsanlagen zeigt Tabelle 1.

Sofern die dort angegebenen Messbedingungen für die aktuelle Anwendung unverändert gültig sind, kann der Analysator mit der in den letzten Zeilen von Tabelle 1 angegebenen Gas- und Anwendungskennung bestellt werden. In anderen Fällen wenden Sie sich bitte an Ihren regionalen Siemens Vertrieb oder senden Sie uns eine E-Mail an [analyticsmarketing.sc.i-ia@siemens.com](mailto:analyticsmarketing.sc.i-ia@siemens.com).

## Mehr Information

Für weitere Informationen zur DeNO<sub>x</sub>-Überwachung mit LDS 6 sowie anderen Applikationen fordern Sie bitte die entsprechenden Case Studies an oder nehmen Sie direkten Kontakt mit Siemens auf.

Messbedingungen für NH <sub>3</sub> -Schlupf-Messungen in Entstickungsanlagen		
	SNCR Prinzip	SCR Prinzip
Messkomponenten	NH <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O
NH <sub>3</sub> -Messbereich	0 ... 45 ppm	0 ... 50 ppm
NH <sub>3</sub> -Wiederholgenauigkeit	± 1,4 ppm <sup>1)</sup>	± 1,5 ppm <sup>2)</sup>
Optional:		
- H <sub>2</sub> O-Messbereich	0 ... 30 Vol. %	
- H <sub>2</sub> O-Wiederholgenauigkeit	± 0,1 Vol. %*m	
Staubbelastung	< 25 g/Nm <sup>3</sup>	
Temperatur	250 ... 350 °C	300 ... 400 °C
Typische optische Weglänge	2 ... 6 m	4 ... 8 m
Druck	Umgebungsdruck	
Erforderliche Ansprechzeit	< 30 s	
Empfohlene Spül-Betriebsart	Prozesseitig, erhöhter Durchfluss	
Spül-Medium	Instrumentenluft 2 ... 8 bar	
MLFB Gas-Kennung	C, D	
MLFB Anwendungskennung	E	F

<sup>1)</sup> bei 1 m, 15 Vol% H<sub>2</sub>O, 300 °C

<sup>2)</sup> bei 1 m, 15 Vol% H<sub>2</sub>O, 250 °C

Tab. 1: LDS 6-Messbedingungen für die FCC-Applikation

Die Informationen in dieser Case Study enthalten Beschreibungen bzw. Leistungsmerkmale, welche im konkreten Anwendungsfall nicht immer in der beschriebenen Form zutreffen bzw. welche sich durch Weiterentwicklung der Produkte ändern können. Die gewünschten Leistungsmerkmale sind nur dann verbindlich, wenn sie bei Vertragsschluss ausdrücklich vereinbart werden. Liefermöglichkeiten und technische Änderungen vorbehalten.

Alle Erzeugnisbezeichnungen können Marken oder Erzeugnisnamen der Siemens AG oder anderer, zuliefernder Unternehmen sein, deren Benutzung durch Dritte für deren Zwecke die Rechte der Inhaber verletzen kann.