

**Gradientenfreier Labor - Kreislaufreaktor  
zur Bestimmung kinetischer Daten bei  
der Umsetzung korrosiver Gasgemische**

*Werner Weisweiler und Wolfgang Schäfer \*)*

---

\*) Prof. Dr. W. Weisweiler und Dipl.-Chem. W. Schäfer  
Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe  
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1

## Zusammenfassung

Vorgestellt wird ein Kreislaufreaktor für kinetische Untersuchungen heterogenkatalysierter Gasphasenreaktionen bei Normaldruck. Es handelt sich um einen Differential-Reaktor, in welchem ein äußerer Gaskreislauf durch einen Frischgas-Treibstrahl erzwungen wird. Wegen der Verwendung des Treibstrahl-Prinzips kann auf den Einbau bewegter Teile zur Gasumwälzung im Kreislauf verzichtet werden. Es ist daher möglich, den Reaktor vollständig aus Glas und in einfacher Bauweise anzufertigen, was den Einsatz für Untersuchungen mit korrosiven Gasen wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  oder  $\text{HCl}$  bis zu Temperaturen von 750 K ermöglicht.

Im Reaktor konnten bei Verwendung geeigneter Ejektordüsen Kreislaufverhältnisse von über 30 erreicht werden. Dies gewährleistet sowohl die erforderliche Gradientenfreiheit in der Katalysatorschüttung als auch die gewünschte, einem idealen Durchfluß-Rührkessel entsprechende Verweilzeitverteilung im Reaktor. Die Auswertung der Messungen kann unter diesen Voraussetzungen in einfacher Weise durch Anwendung der Stoffbilanzgleichung des Idealkessels erfolgen.

---

Wir bedanken uns bei der Max-Buchner-Forschungsstiftung (MBFSt)  
für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit

## 1. Einleitung

Zur Ermittlung kinetischer Parameter für heterogen- katalysierte Gasphasenreaktionen eignen sich besonders solche kontinuierlich betriebene Reaktoren, bei denen in der Katalysatorschicht weder Temperatur- noch Konzentrationsgradienten auftreten [1]. Dieser gradientenfreie Betrieb erfordert den Einsatz dünner Katalysatorschichten und hoher Strömungsgeschwindigkeiten des Gasgemisches in der Katalysatorschüttung. Der Umsatz am Kontakt wird damit sehr gering. Um dennoch meßbare Konzentrationsdifferenzen zwischen Reaktorein- und -ausgang zu erreichen, wird der größte Teil des Gasgemisches im Kreislauf geführt und lediglich ein kleiner Teilstrom entnommen bzw. als Frischgas zugeführt. Reaktoren, die nach diesem Prinzip arbeiten, werden als Differential- Kreislaufreaktoren oder gradientenfreie Kreislaufreaktoren bezeichnet [2].

Im Rahmen von Untersuchungen zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden mit Ammoniak, dem sog. SCR-Verfahren zur Stickoxidsminderung in Rauchgasen, sollte ein solcher gradientenfreier Kreislaufreaktor konstruiert, gebaut und getestet werden.

Bei früheren Untersuchungen von Gas/ Flüssig-Reaktionen zur Stickoxid-Absorption wurde ein sog. Strahldüsenreaktor eingesetzt. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Flüssigkeits-Treibstrahl Gas in einem flüssigkeitsgefüllten Reaktor besonders effektiv verteilt. Es war nun beabsichtigt, dieses Reaktorprinzip auch für Gas/Gas- Reaktionen zu übernehmen, d.h. die Umwälzung im Reaktor sollte durch einen Gastreibstrahl erreicht werden.

## 2. Gradientenfreie Kreislaufreaktoren für Gasreaktionen

Zunächst wird auf die Grundlagen gradientenfreier Kreislaufreaktoren im Hinblick auf ihren Einsatz für kinetische Messungen heterogen-katalysierter Gasreaktionen eingegangen. Es folgt ein Überblick über verschiedene Bauarten dieser Reaktoren. Schließlich wird ein spezieller Reaktortyp, der gradientenfreie Reaktor mit Treibstrahlantrieb, beschrieben.

### 2.1. Theoretische Grundlagen

In Abb. 1 ist das Grundprinzip eines Kreislaufreaktors dargestellt [2].

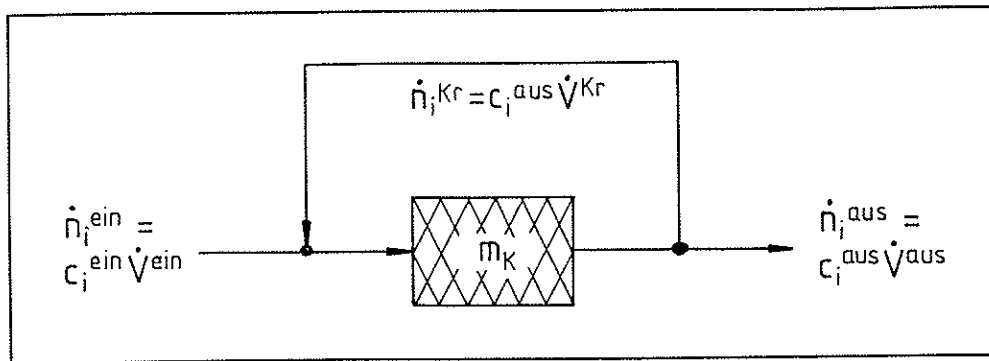


Abb. 1 : Schema eines Kreislaufreaktors

Das Kreislaufverhältnis  $\eta_{kr}$  ist folgendermaßen definiert:

$$\eta_{kr} = \frac{\dot{V}^{0,kr}}{\dot{V}^{0,ein}} \quad (1)$$

$\dot{V}^0$  bedeuten auf Normalbedingungen reduzierte Volumenströme.

Bei hohen Kreislaufverhältnissen ist der Reaktor als ideal durchmischt und gradientenfrei zu betrachten. In diesem Fall können die Bilanzgleichungen des idealen Durchfluß- Rührkessels angewendet werden [2]. Im stationären Fall gilt folgende Stoffbilanz [3]:

$$0 = \dot{n}_i^{ein} - \dot{n}_i^{aus} + V_R v_i(r_{eff})_V \quad (2)$$

$V_R$  bezeichnet das Reaktionsvolumen,  $(r_{eff})_V$  die auf das Reaktionsvolumen bezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei heterogenen Katalysen wird die Reaktionsgeschwindigkeit am besten auf die Masse  $m_k$  des Katalysators bezogen. Es gilt dann:

$$0 = \dot{n}_i^{\text{ein}} - \dot{n}_i^{\text{aus}} + m_k v_i(r_{\text{eff}})_m \quad (3)$$

$$v_i(r_{\text{eff}})_m = \frac{\dot{n}_i^{\text{ein}} - \dot{n}_i^{\text{aus}}}{m_k} = \frac{c_i^{\text{ein}} \dot{V}^{\text{ein}} - c_i^{\text{aus}} \dot{V}^{\text{aus}}}{m_k} \quad (4)$$

Laut Literaturangaben sind Kreislaufverhältnisse von 10 bis 25 [2,4], in Ausnahmefällen bis 40 (stark exotherme Reaktionen bei hohen Konzentrationen und Umsätzen sowie bestimmte zusammengesetzte Reaktionen) [4,5] ausreichend. Bei geringeren Kreislaufverhältnissen werden die Konzentrationen am Rektorausgang vom Kreislaufverhältnis abhängig, d.h. der Reaktor arbeitet nicht mehr gradientenfrei [2].

## 2.2. Übersicht

Man unterscheidet zwei Grundtypen von gradientenfreien Kreislaufreaktoren, nämlich Reaktoren mit äußerem und Reaktoren mit innerem Kreislauf [2,6].

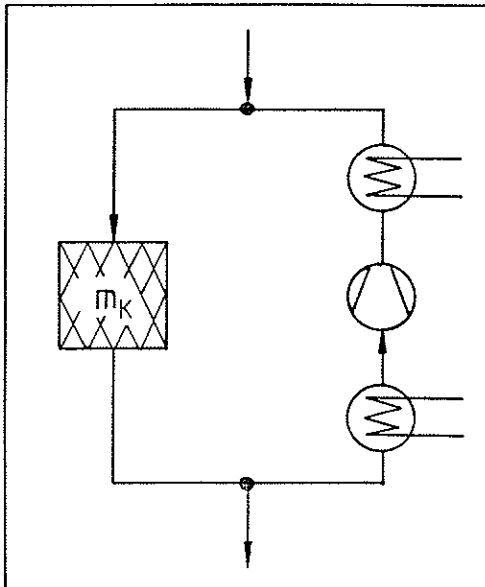


Abb.2 : Kreislaufreaktor mit äußerem Kreislauf

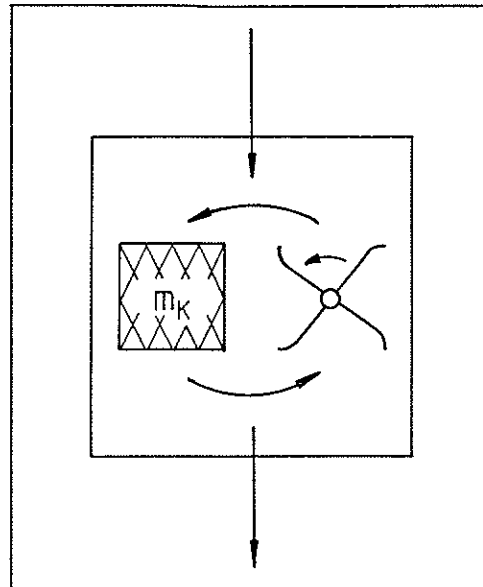


Abb.3 : Kreislaufreaktor mit innerem Kreislauf

### 2.2.1. Reaktoren mit äußerem Kreislauf

Bei diesem Reaktortyp ist die Fördereinheit vom Reaktionsraum getrennt (siehe Abb.2). Das Förderaggregat kann eine beliebige Art von Pumpe sein. Ein Reaktor mit äußerem Kreislauf, einem Kühler vor der Kreislaufpumpe und einem Wiederaufheizer zwischen Pumpe und Reaktionsraum bietet Vorteile, wenn bei Temperaturen über 750 K gearbeitet wird oder die beheizte Wandfläche klein bleiben muß.

Nachteilig sind die im Vergleich zur Katalysatorschüttung großen Reaktorvolumina und der hohe technische Aufwand.

### 2.2.2. Reaktoren mit innerem Kreislauf

Bei diesem Reaktortyp bilden Reaktionsraum und Förderaggregat eine Einheit (siehe Abb.3). Die Umwälzung im Reaktor kann durch Bewegen der Katalysatorschicht erreicht werden:

- rotierender Katalysatorkorb (Carberry-Reaktor)
- axial bewegter Katalysatorkorb (Celler, Nelles)

Die Katalysatorschicht kann auch feststehen, die Umwälzung wird dann durch ein Gebläse, einen Hubkolben oder einen Treibstrahl bewirkt:

- radial durchströmte Katalysatorschicht  
(Perlmutter, Golebiowski)
- axial durchströmte Katalysatorschicht  
(Berty, Bennet, Weychert, Nelles, Sunderland)

Reaktoren mit innerem Kreislauf sind kompakt gebaut und benötigen einen geringeren technischen Aufwand als Reaktoren mit äußerem Kreislauf. Sie sind immer dann einzusetzen, wenn das Förderaggregat die Temperatur des Reaktionsraumes auszuhalten vermag. Nachteilig ist, daß ein großes Kreislaufverhältnis oft nur schwierig zu erreichen und darüber hinaus schlecht zu messen ist.

### 2.3. Treibstrahlreaktoren

Gradientenfreie Treibstrahlreaktoren sind Kreislaufreaktoren mit einem Treibstrahl (Ejektorpumpe) als Antrieb. Der große Vorteil dieser Reaktoren liegt darin, daß sie keine bewegten und damit störanfälligen Teile besitzen. Sie können beispielsweise gänzlich aus Glas gefertigt werden und eignen sich deshalb auch für Reaktionen mit korrosiven Reaktanden [4]. Allerdings ist das Kreislaufverhältnis bedingt durch den Treibstrahlantrieb auf etwa 40 begrenzt [5].

Treibstrahlreaktoren können mit innerem oder mit äußerem Kreislauf ausgeführt werden. Reaktoren mit innerem Kreislauf werden u.a. von Luft [4] und Sommers [7], Reaktoren mit äußerem Kreislauf von Dreyer und Luft [8] beschrieben.

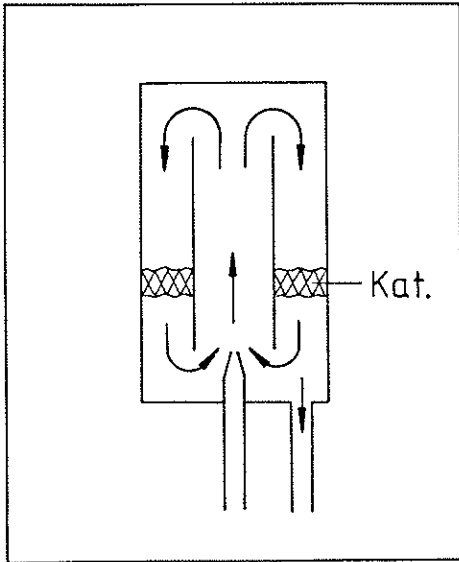


Abb.4 : Treibstrahlreaktor  
mit innerem Kreislauf

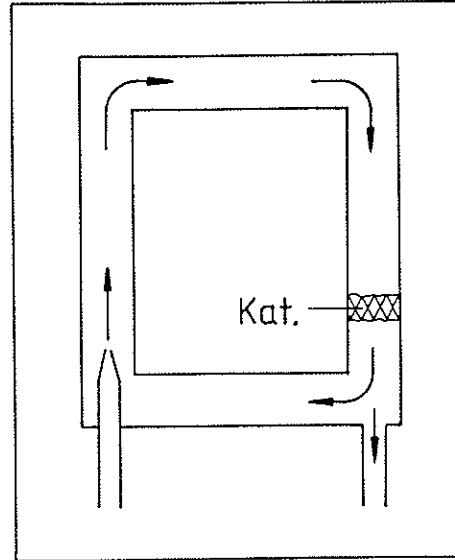


Abb.5 : Treibstrahlreaktor  
mit äußerem Kreislauf

### 3. Beschreibung des Reaktors

#### 3.1. Wahl der Reaktorart

Es wird ein gradientenfreier Kreislaufreaktor gefordert, der für kinetische Messungen der SCR-Reaktionen (siehe Kap.1) geeignet ist. Da für das korrosive Gasgemisch bei Temperaturen bis zu 750 K keine Pumpen einsetzbar sind und die Lagerung und Abdichtung der Antriebswellen bewegter Fördereinrichtungen im Reaktor große Schwierigkeiten bereiten würde, muß das Reaktionsgas entweder durch einen Treibstrahl gefördert oder zur Förderung abgekühlt werden.

Der Bau eines Reaktors mit äußerem Kreislauf, einem Kühler vor der Fördereinheit und einem Wiederaufheizer vor dem Reaktionsraum (Abb. 2) ist aufwendig und schwierig, da zwischen Fördereinheit und Reaktor Temperaturdifferenzen von über 300 K zu überwinden sind und darüberhinaus die Temperatur im Reaktor genau einzuhalten ist. Als nachteilig wäre das große Reaktorvolumen und die Neigung zur Salzabscheidung an den kalten Stellen des Kreislaufs anzusehen.

Bei der Wahl des Reaktors muß weiterhin beachtet werden, daß alle über 450 K heißen Teile der Apparatur aus Glas oder Aluminium auszuführen sind, da andere Materialien katalytisch aktiv sind und dadurch die Meßergebnisse verfälschen würden. Unter diesen Umständen erscheint der Einsatz eines Kreislaufreaktors mit Treibstrahlantrieb besonders günstig, weil dieser keine bewegten Teile besitzt und vollständig aus Glas gebaut werden kann. Die Beheizung des kompletten Reaktors ermöglicht eine einfache und zuverlässige Einstellung der Reaktions-temperatur.

Treibstrahlreaktoren können mit innerem oder mit äußerem Kreislauf ausgeführt werden ( Abb. 4 und 5). Für den üblicherweise angewendeten Reaktor mit innerem Kreislauf spricht die kompakte Bauweise. Zunächst wurde ein solcher Reaktor auch gebaut und erprobt; es war jedoch nicht möglich, über die gesamte Katalysatorschüttung gleichmäßige Strömungsverhältnisse einzustellen. Die Entscheidung über die Wahl der Reaktorart fiel daher zugunsten eines Treibstrahlreaktors mit äußerem Kreislauf.

## 3.2. Gaskreislauf

### 3.2.1. Reaktorschlaufe

Kernstück der gesamten Anlage ist die aus DURAN-Glas bestehende Reaktorschlaufe mit einem Volumen von  $450 \text{ cm}^3$  (Abb. 7 und 8). Um einen Katalysatorwechsel, die Reinigung des Reaktors und die Eichung des Anemometers zu ermöglichen, ist der untere Teil des Reaktors abnehmbar. Damit keine thermischen Spannungen auftreten, besteht der Reaktor aus drei Teilen, die durch Kugelschliffe miteinander verbunden sind. Die Kugelschliffe begrenzen allerdings die Betriebstemperatur auf 750 K. Am oberen Teil des Reaktors befinden sich vier Anschlußstutzen mit jeweiliger Kugelschliffschale für Düse, Anemometer, Thermolement und Gasaustritt.

### 3.2.2. Einlaßdüse

Aus einem Glasrohr mit 6 mm Außendurchmesser wurden verschiedene Düsen mit Öffnungen  $d_D$  zwischen 150 und 1000  $\mu\text{m}$  hergestellt. Die Verbindung mit dem Reaktor erfolgt durch eine QUICKFIT-Verschraubung mit Kugelschliff. Auf diese Weise ist die Stellung der Düse variierbar.

### 3.2.3. Ejektorpumpe

Der Bereich um die Einlaßdüse ist als Ejektorpumpe ausgebildet (Abb.6; Geometrie siehe Abb.8)



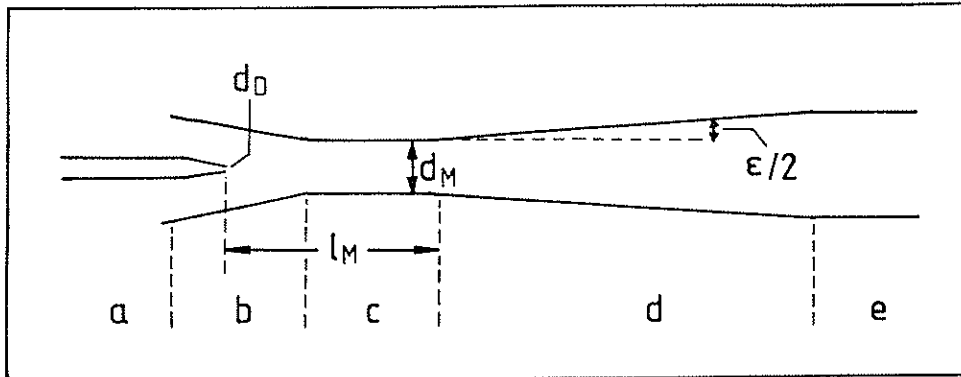


Abb. 6 : Schema einer Ejektorpumpe

- a Treibdüse
- b Fangdüse
- c zylindrischer Mischteil
- d Diffusor
- e Rohrleitung

Besonderer Wert wurde auf eine kurze Bauart gelegt. Nach Rotta [9] sollte bei einer Mischraumlänge  $l_M = 6 \cdot d_M$  der Öffnungswinkel des Diffusors kleiner als  $9^\circ$  bleiben, um einen guten Wirkungsgrad zu erreichen. Der tatsächliche Öffnungswinkel des Diffusors beträgt  $8.6^\circ$ . Die optimale Mischraumlänge  $l_M$  wurde experimentell durch Variation der Düsenstellung gefunden; sie liegt bei  $l_M = 55 \text{ mm}$  entsprechend  $5.5 \cdot d_M$ .

#### 3.2.4. Katalysatorhalterung

Im unteren Teil des Reaktors befinden sich drei Zapfen, die den Katalysatorkorb halten. Der Korb besteht aus einem Aluminium-Drahtnetz (Maschenweite 1.4 mm, Drahtdurchmesser 0.2 mm), welches selbst keine katalytische Aktivität besitzt.

#### 3.2.5. Durchführungen für Anemometer und Thermoelement

Zur Messung des Kreislaufverhältnisses kann durch einen Anschlußstutzen mit QUICKFIT-Verschraubung ein Hitzdraht-Anemometer in den Reaktor eingeführt werden. Während der kinetischen Verfolgung der chemischen Reaktion wird das Anemometer durch einen Glasstab ersetzt. Über einen weiteren Stutzen kann ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, durch das dann die Temperaturmessung mit einem Thermoelement erfolgt, bis in die Katalysatorschüttung geschoben werden.

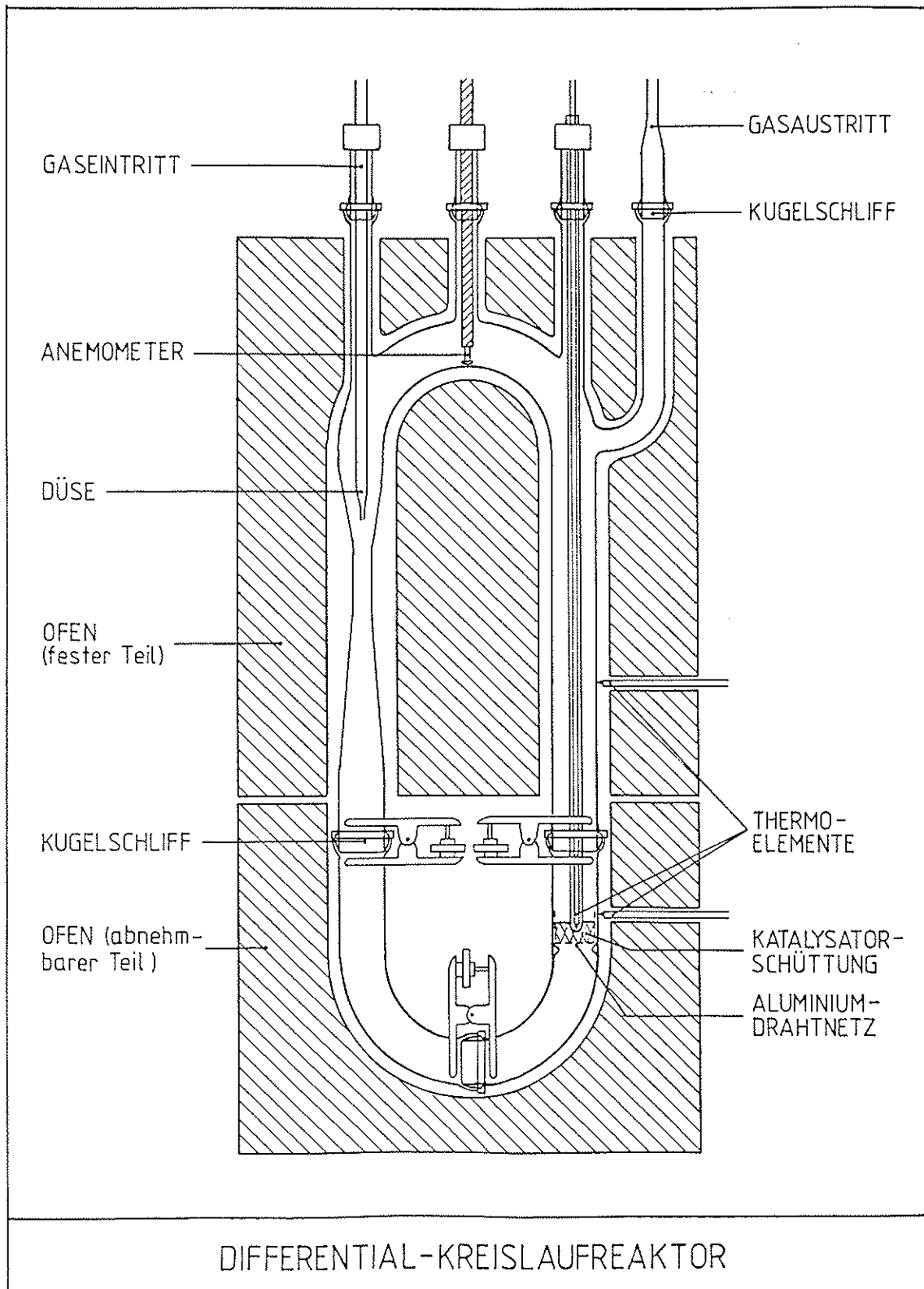


Abb. 7

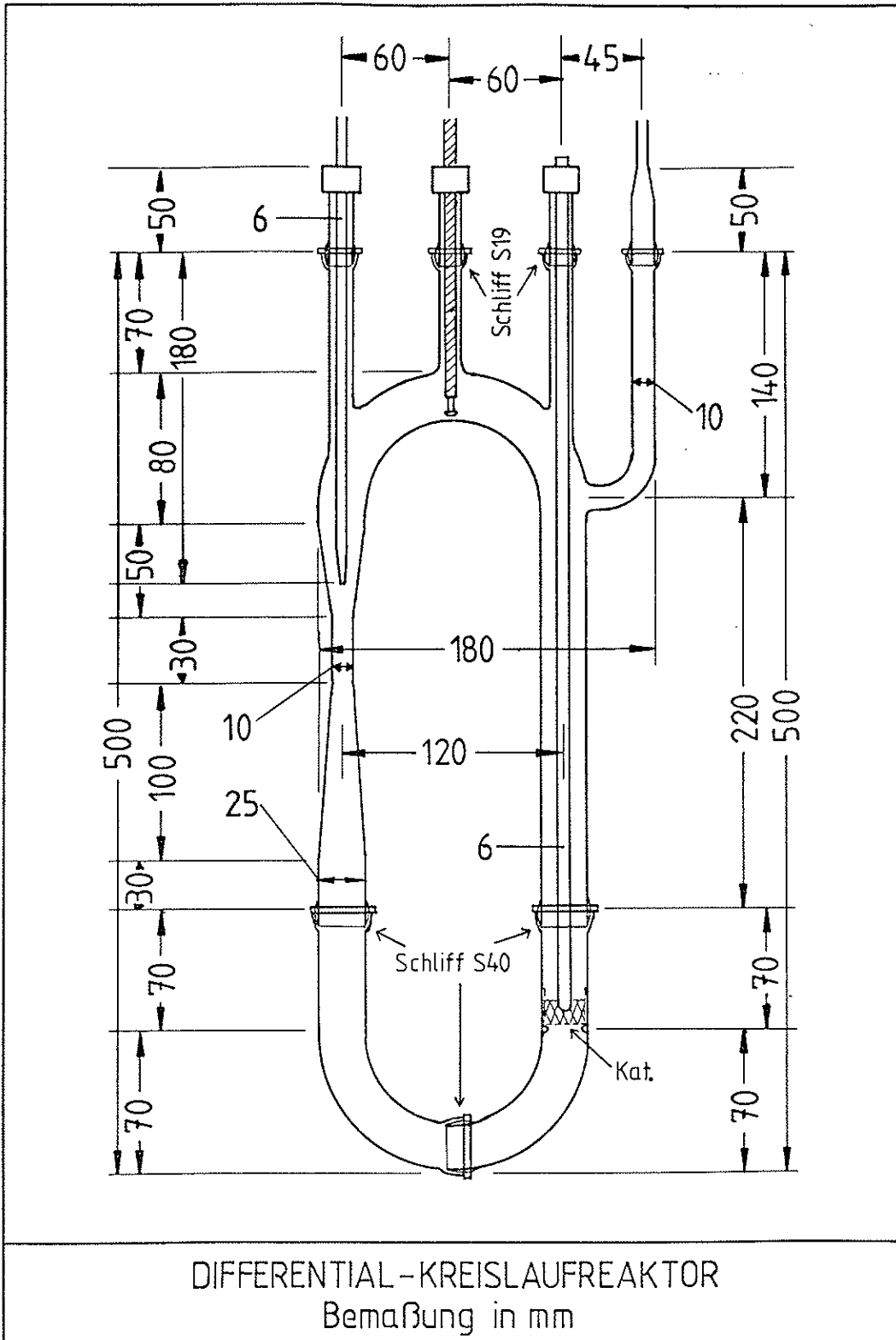


Abb. 8

### 3.2.6. Gasaustritt

Für den Gasauslaß wurde ein Rohr mit 1 cm Innendurchmesser seitlich an den Reaktor angebracht. Es endet in einer Kugelschliffschale.

### 3.3. Beheizung und Temperaturmessung

#### 3.3.1. Beheizung des Reaktors

Der obere und untere Teil des Reaktors werden getrennt mit zwei jeweils um den Reaktorteil gewickelten Heizbändern (Heraeus-Wittmann; 700 W Leistung für oberen Teil und 500 W für unteren Teil) beheizt. Die Regelung erfolgt für jedes Heizband getrennt mit Hilfe eines Ni-CrNi-Thermoelementes am Heizband, einem Regler und einem Leistungssteller. Zur Kontrolle und zum genaueren Abgleich werden beide Thermoelementesignale von einem Schreiber aufgezeichnet.

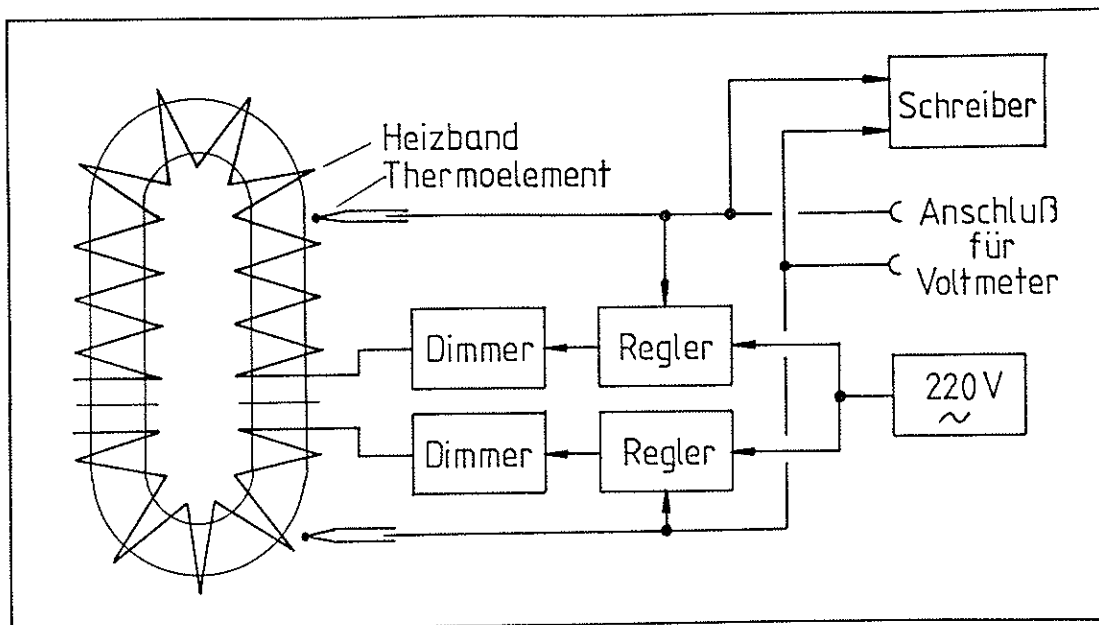


Abb. 9 : Blockschaltbild für die Beheizung

#### 3.3.2. Messung der Katalysatortemperatur

Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe eines Ni-CrNi-Thermoelementes, welches durch ein von oben in den Reaktor bis in die Katalysatorschüttung reichendes unten abgeschmolzenes Glasrohr geführt wird.

### 3.4. Wärmeisolierung und Traggestell

Zur Wärmeisolierung und zum mechanischen Schutz wurde der Reaktor in einen passend zersägten und ausgefrähten YTONG-Block eingebaut (Abb. 10)

Der obere Teil des YTONG-Blocks (Position 1 und 2) mit dem fest eingebauten Reaktoroberteil wird durch ein Gestell aus Metallschienen gehalten. Der untere Teil des YTONG-Blocks (Position 3 und 4) ist mit Metallschienen verschraubt, kann aber, geführt durch Stahlstangen, abgenommen werden, sodaß der Reaktorunterteil freigelegt wird und abnehmbar ist. Um das Öffnen und Schließen des unteren Teils der Isolierung zu erleichtern, ist dieser mit Drahtseilen über zwei Rollen mit Blei-Gegengewichten verbunden.

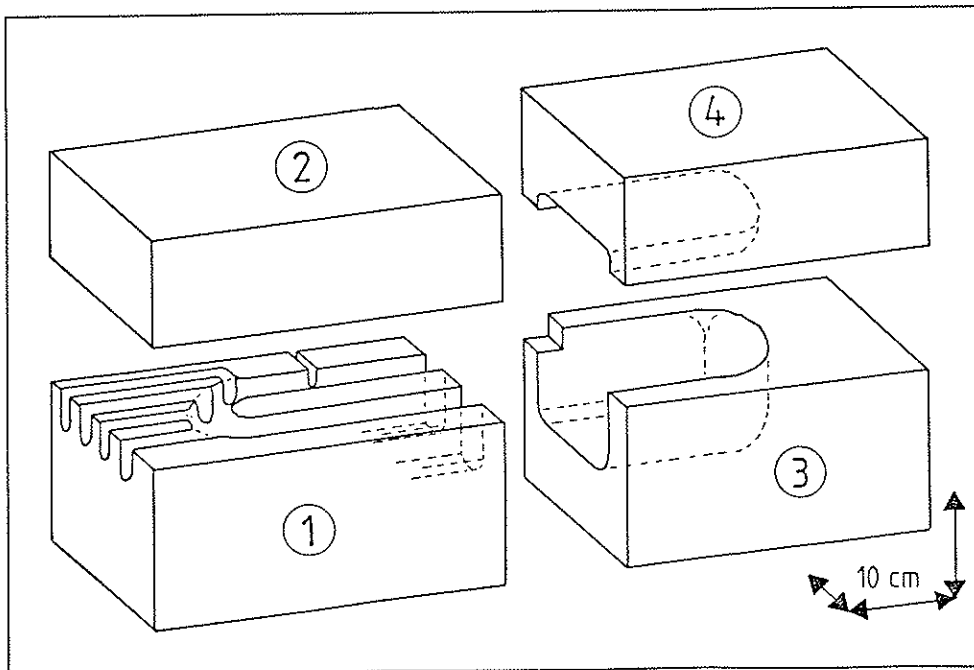


Abb. 10 : Wärmeisolierung des Reaktors

#### 4. Test des Reaktors

##### 4.1. Kreislaufverhältnis

Wie bereits mitgeteilt, ist für gradientenfreien Betrieb des Reaktors ein möglichst hohes Kreislaufverhältnis erforderlich. Aus diesem Grund wurde das Kreislaufverhältnis für verschiedene Ejektordüsen unter Variation des Vordruckes mit Luft bei 298 K ermittelt.

Es zeigt sich, daß bei verschiedenen Düsen das Kreislaufverhältnis vom Durchsatz nur wenig beeinflusst wird (Abb. 11), dafür aber stark vom Düsendurchmesser sowie von der Beladung mit Katalysator bzw. Trägermaterial abhängt. Um ein hohes Kreislaufverhältnis zu erreichen, benötigt man Düsen mit vergleichsweise kleinem Öffnungsdurchmesser (Abb. 12). Allerdings steigt der für einen bestimmten Durchsatz benötigte Vordruck mit abnehmendem Düsendurchmesser steil an (Abb. 13).

Für die vorgesehenen Messungen wurde ein Gasdurchsatz von  $14 \text{ (cm}^3\text{)}_N / \text{s}$  benötigt. Außerdem sollte bedingt durch die Gasmischanlage ein Überdruck von  $10^5 \text{ Pa}$  nicht überschritten werden. Daraus resultiert ein minimaler Düsendurchmesser von etwa  $250 \text{ }\mu\text{m}$  sowie ein Kreislaufverhältnis von etwa 40, wenn eine Schicht Katalysatorkugeln (siehe Abschnitt 5.4) zugelassen wird.

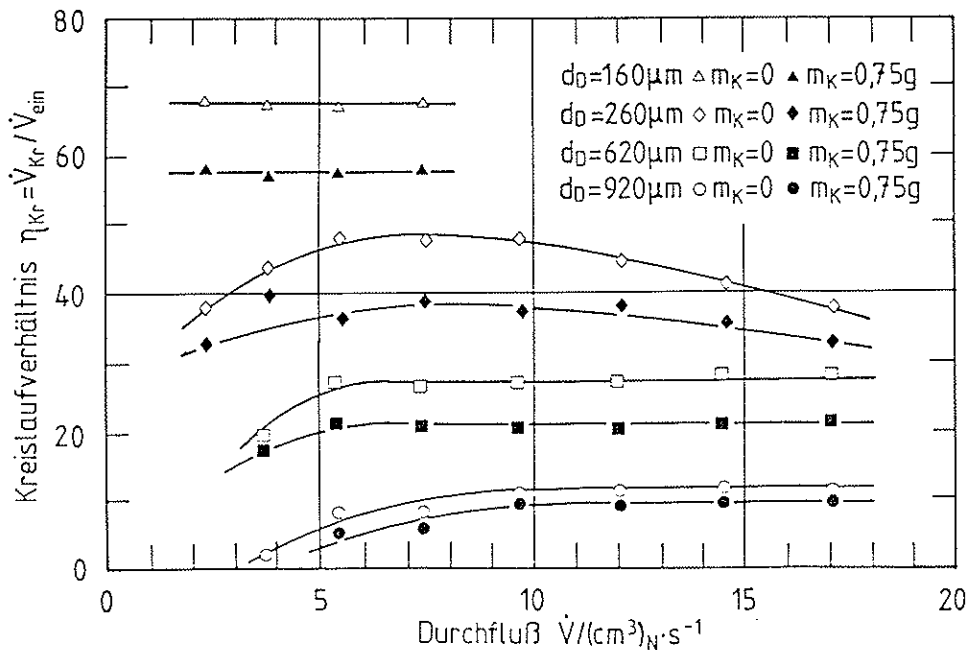


Abb. 11 : Kreislaufverhältnis in Abhängigkeit vom Durchfluß für verschiedene Düsen ohne und mit Katalysator

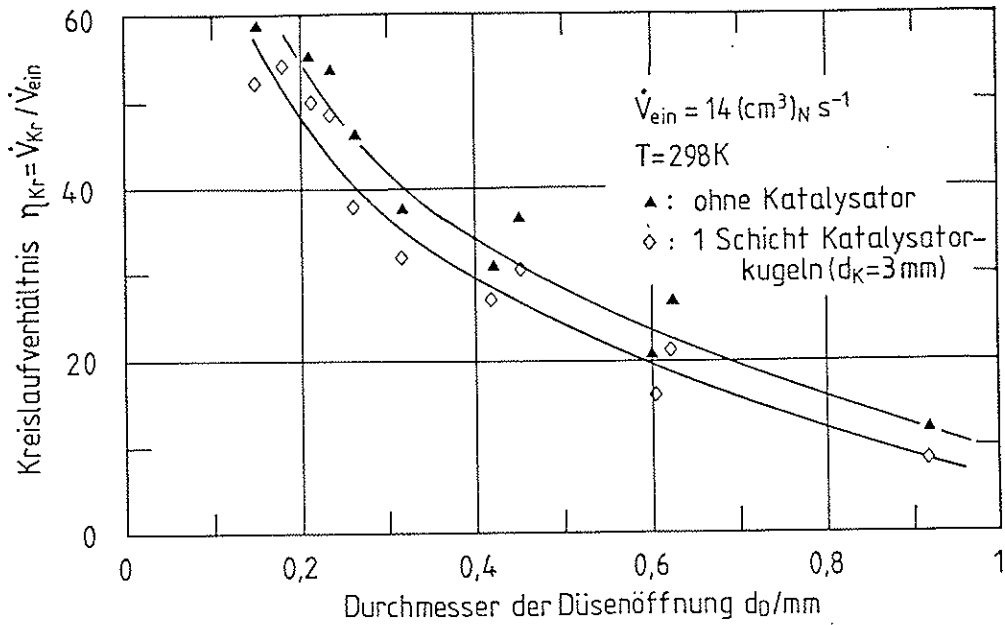


Abb. 12 : Abhängigkeit des Kreislaufverhältnisses vom Düsendurchmesser

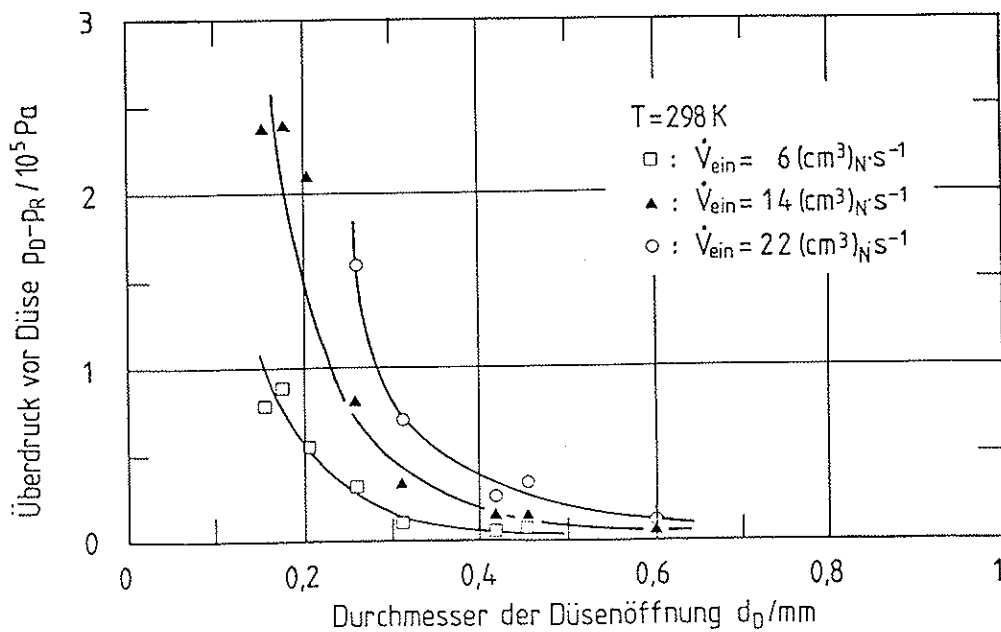


Abb. 13 : Abhängigkeit des Überdrucks vor der Düse vom Durchmesser der Düse bei konstant gehaltenem Gasdurchfluß

#### 4.2. Verweilzeitverteilung; ideales Rührkesselverhalten

Wird für die Auswertung kinetischer Versuche die Rührkessel- Bilanzgleichung herangezogen, muß sichergestellt sein, daß sich der Reaktor in Bezug auf das Verweilzeitverhalten wie ein idealer Rührkessel verhält [10]. Hierzu wurde in den bei 298 K mit Luft betriebenen Reaktor eine kleine Menge NO als Markierungssubstanz injiziert und der zeitliche Konzentrationsverlauf am Reaktorausgang gemessen. Das Verweilzeitspektrum errechnet sich nach [3]:

$$H(t) = \frac{c^{aus}(t)}{\int_0^{\infty} c^{aus}(t) dt} \quad (5)$$

Die Ergebnisse für zwei Düsen sind in Abb. 14 und 15 dargestellt.

Bei Verwendung der größeren Düse (Nr.1, Abb. 14) erkennt man deutliche Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Verlauf des Verweilzeitspektrums. Das gemessene Spektrum zeigt im Anfangsbereich periodische Schwankungen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das NO- haltige Gasvolumen mehrmals den Reaktor durchlaufen muß, bevor eine völlige Einmischung erreicht ist. Offenbar ist das Kreislaufverhältnis zu gering, um die für ideales Rührkesselverhalten notwendige Rückvermischung zu erzielen.

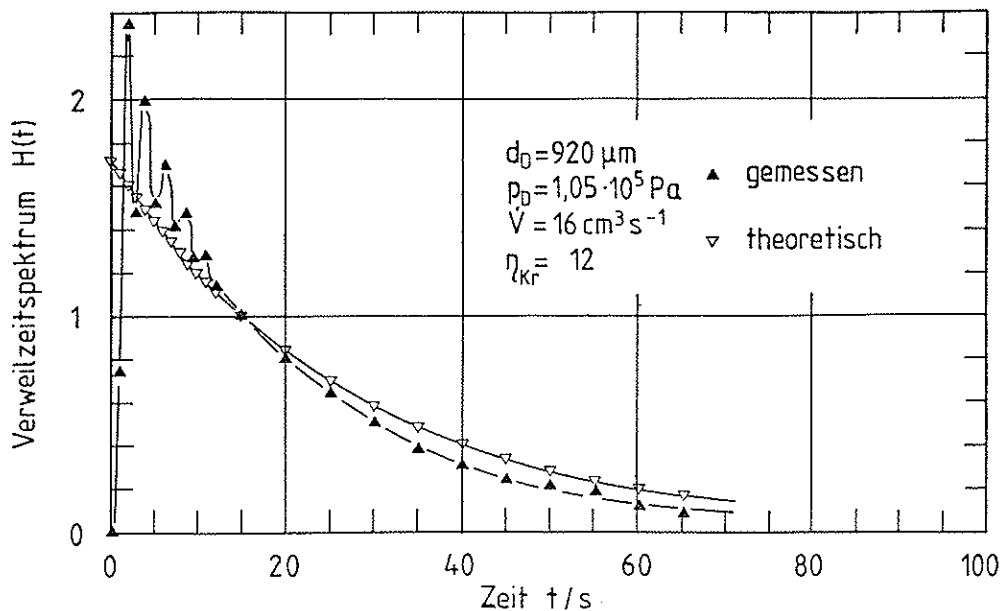


Abb. 14 : Verweilzeitspektrum des Reaktors mit Düse Nr. 1



Bei der kleineren Düse (Nr.2, Abb.15) fällt die Dauer der NO-Einleitung länger als die Gasumlaufzeit im Reaktor aus. Periodische Schwankungen der NO-Konzentration am Reaktorausgang treten nicht auf. Der gemessene und theoretische Verlauf des Verweilzeitspektrums stimmen hinreichend gut überein. Offenbar reicht das Kreislaufverhältnis aus, um ein ideales Rührkesselverhalten zu gewährleisten.

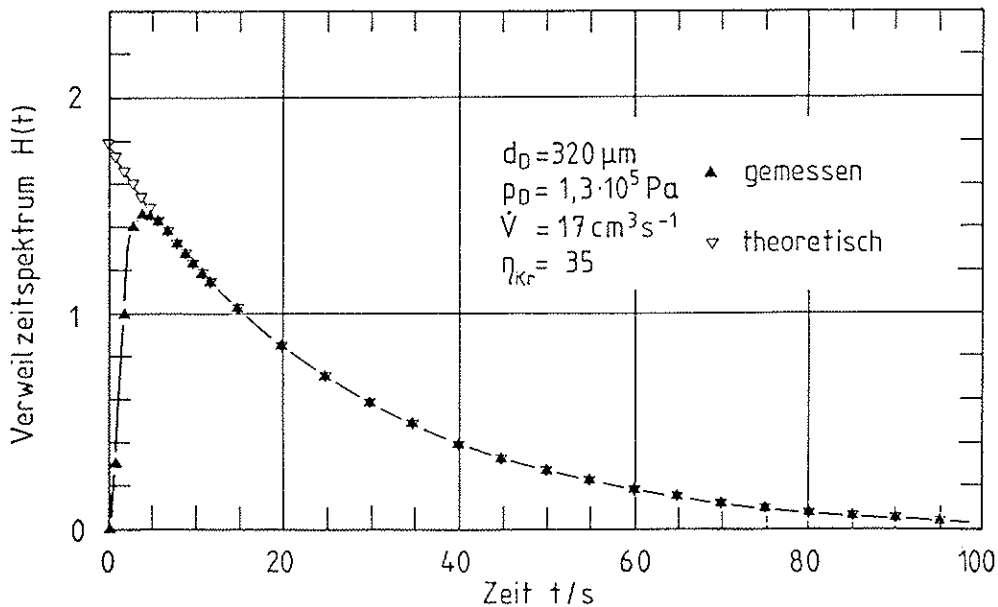


Abb. 15 : Verweilzeitspektrum des Reaktors mit Düse Nr. 2

#### 4.3. Untersuchung der Strömungsverhältnisse

Mit den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde geprüft, ob innerhalb des Reaktors Kurzschlußströme von der Düse zum Gasaustritt auftreten. Weiterhin wurden die Strömungsverhältnisse an der Anemometer-Meßstelle untersucht, um die günstigste Stellung der Hitzdrahtsonde zu finden. Letztendlich sollte geprüft werden, ob der Reaktor Toträume enthält.

##### 4.3.1. Messung des Strömungsprofils mit dem Anemometer

Durch Variation der Stellung des Anemometers konnte das radiale Strömungsprofil in der oberen Rohrkrümmung in direkter Weise ausgemessen werden. In Abb. 16 sind die Ergebnisse für drei Volumenströme dargestellt.

Die gemessenen Werte sind zeitlich gemittelte Beträge des Geschwindigkeitsvektors an der jeweiligen Stelle; die Richtung der Gasbewegung kann mit dem Anemometer nicht festgestellt werden.

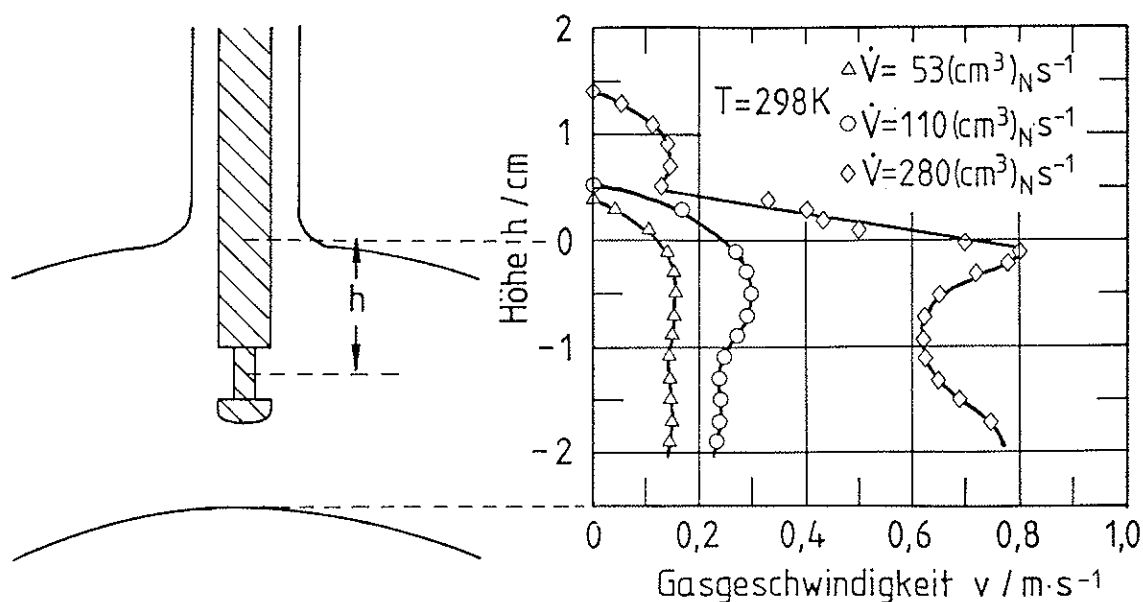


Abb. 16 : Strömungsprofil über den Reaktor-Rohrquerschnitt an der Anemometer-Meßstelle

Die Strömung im Hauptrohr ist laminar ( $Re \approx 1500$  bei  $v = 1 \text{ m/s}$ ). Das Strömungsprofil bei  $280 \text{ (cm}^3\text{)}_N/\text{s}$  läßt vermuten, daß im unteren Teil des Ansatzstutzens für das Anemometer Wirbel auftreten.

#### 4.3.2. Visuelle Untersuchung der Strömungsverhältnisse

Die Strömungsverhältnisse im Reaktor wurden unter Benutzung von Rauch direkt sichtbar gemacht.

Wie erwartet erweist sich die Strömung im Hauptrohr als laminar, kleine turbulente Bereiche bilden sich in den Ansatzstutzen für Thermoelement und Anemometer nahe den Verzweigungen. Die oberen Teile der Ansatzstutzen wirken als Toträume. Für die Charakterisierung der Strömung scheint es günstig zu sein, das Hitzdraht-Anemometer möglichst weit in den Reaktor in den Bereich der gleichmäßigen Strömung zu schieben.

Der Bereich der Ejektorpumpe wird vom Gas gleichmäßig und ohne Bildung von Wirbeln durchströmt. Rückströmungen treten nicht auf. In einem Kontrollversuch mit einer Reaktorschleife ohne Verengung an der Stelle der Düse zeigten starke Wirbelbildungen erhebliche Rückströmungen an.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß der Reaktor aufgrund der gleichmäßigen Strömung ohne Kurzschluß- und Rückströme für kinetische Messungen geeignet erscheint. Die Strömungsverhältnisse im Bereich der Ejektorpumpe zeigen an, daß diese richtig dimensioniert ist.

## 5. Messungen mit dem Kreislauf-Reaktor

Der gradientenfreie Kreislaufreaktor soll der Aufgabenstellung folgend zur Untersuchung von Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mittels Ammoniak (SCR- Reaktionen) eingesetzt werden. Mit den im folgenden beschriebenen ersten Messungen sollte die Eignung des Reaktors für derartige Untersuchungen nachgewiesen werden. Außerdem mußte der Blindwert des Reaktors für eine SCR- Reaktion ermittelt werden.

### 5.1. Versuchsaufbau

Die gesamte Versuchsanordnung ist in Abb. 17 dargestellt. Die  $N_2/O_2/NO$ -Gas-  
mischung wird in der Gasmischanlage aus den Komponenten  $N_2$ , Luft und NO  
hergestellt. Um Salzabscheidung zu vermeiden, wird  $NH_3$  erst kurz vor dem  
Reaktor über ein beheiztes Mischteil zugegeben. Nach dem Passieren der Gasaus  
wird das Gemisch in zwei gleich große Ströme geteilt, von denen einer direkt  
durch den Reaktor geführt wird. Über einen Dreiwegehahn ist es möglich, die  
von der Gasanalytik kommende Ansaugleitung abwechselnd mit beiden Teil-  
strömen zu verbinden, um so die Gaszusammensetzung vor und nach dem Reaktor  
zu messen.

### 5.2. Gasanalytik

#### 5.2.1. Chemilumineszenzdetektor (CL)

Der Chemilumineszenzdetektor (Fa. Thermo Electron; Typ 10 AR) dient zur  
quantitativen Bestimmung von NO. Durch Vorschalten eines bei 970 K betriebenen  
Konverters, in welchem  $NO_2$  zu NO und  $O_2$  gespalten wird, ist es darüberhinaus  
möglich, die Summe  $NO + NO_2$ , im folgenden als  $NO_x$  bezeichnet, zu messen.  
Eine  $NO_x$ -Messung ist allerdings nur bei Abwesenheit von  $NH_3$  statthaft, da  
 $NH_3$  im Konverter NO und  $NO_2$  reduzieren würde.

#### 5.2.2. Gaschromatograph (GC)

Der Gaschromatograph (Fa. Shimadzu; Typ GC-8A) dient zur Bestimmung von  
 $NH_3$  und  $H_2O$  sowie zur Probenentnahme für das Massenspektrometer. Zur  
Auftrennung des Gasgemisches wird eine 90 cm Glassäule, gefüllt mit PORAPAK-  
N, bei 370 K verwendet. Die Injektor- und Detektortemperatur liegt bei 430 K.  
Zur quantitativen Auswertung wird die Höhe des  $NH_3$ - Signals herangezogen.  
Zuvor muß eine Eichung durchgeführt werden, für die Eichgas eingesetzt wird.  
Das  $H_2O$ -Signal wird nicht quantitativ ausgewertet.

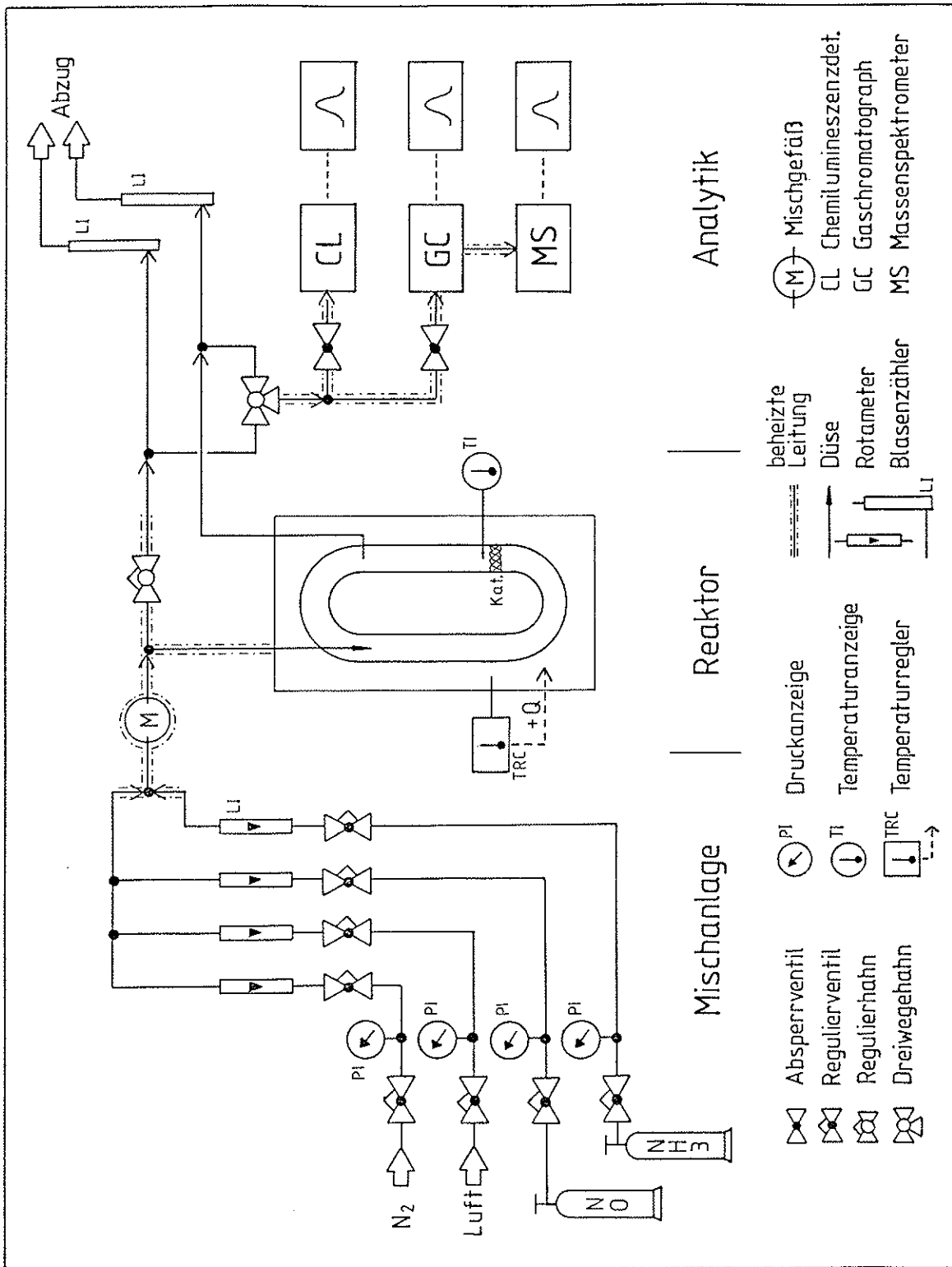


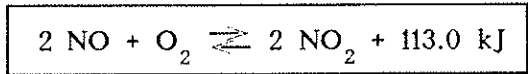
Abb. 17 : Schema der gesamten Versuchsanordnung

### 5.2.3. Massenspektrometer (MS)

Zur Messung des Sauerstoffgehalts wird ein Quadrupol- Massenspektrometer (Fa. Inficon über Fa. Leybold-Heraeus; Typ Quadrex 200) eingesetzt. Das Proben- gas wird diskontinuierlich über den Gaschromatograph aufgegeben. Die Eichung erfolgt mit Luft.

### 5.3. Nichtkatalysierte Reaktionen zwischen NO und O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>- Atmosphäre

Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion



nach Gl. (4) bestimmt. Aus Gl. (6) erhält man daraus die Geschwindigkeits- konstante  $k_c$ .

$$r_{\text{NO}} = -2 r = -2 k_c c_{\text{O}_2}^{\text{R}} (c_{\text{NO}}^{\text{R}})^2 \quad (6)$$

Mit diesen "Blind"-Versuchen sollte gemessen werden, wieviel NO im Reaktor und in den Leitungen durch O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Durch Vergleich mit Literaturwerten [11] konnte die Genauigkeit der gemessenen Daten überprüft werden. Die Versuchsp Parameter und Ergebnisse sind aus Abb. 18 zu entnehmen.

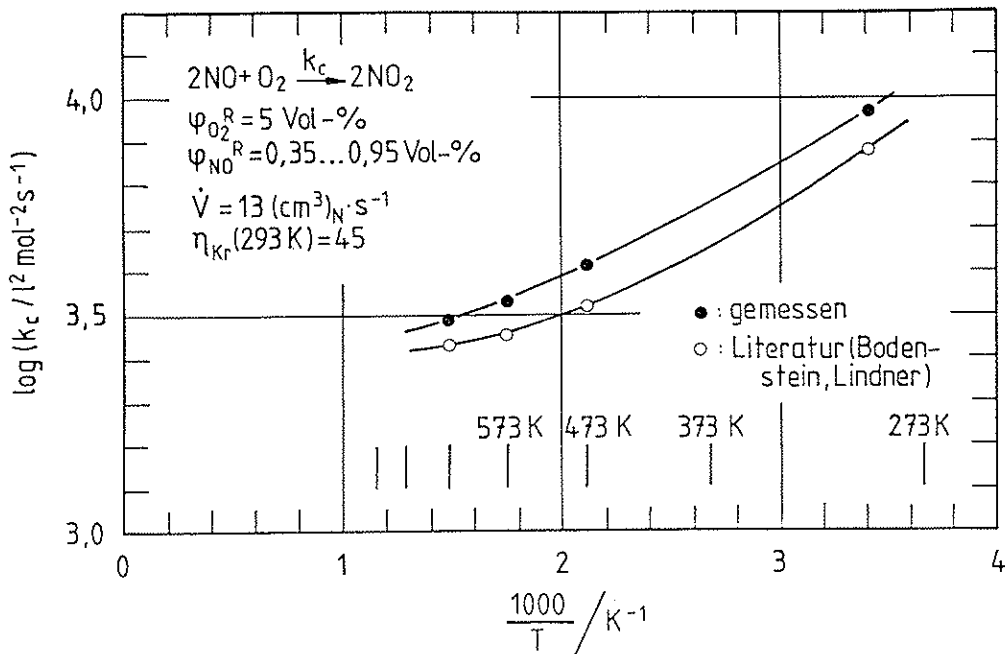


Abb. 18 : Arrhenius-Diagramm für die nichtkatalytische NO-Oxidation

5.4. Katalysierte Reaktion zwischen NO und O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> - Atmosphäre

Es sollte geprüft werden, ob die Verwendung eines für die SCR- Reaktion aktiven Katalysators die NO-Oxidation beeinflusst. Dazu wurde der Reaktor mit einer einzelnen Schicht entsprechend 0.75 g von Katalysatorpellets beschickt \*).

Der gemessene Gesamt-NO-Umsatz setzt sich aus einem nichtkatalytischen und einem katalytischen Teil zusammen. Da der nichtkatalytische Reaktionsanteil bereits aus Abschnitt 5.3. bekannt ist, kann der katalytische Anteil berechnet werden (siehe Anhang).

$$U_{NO}^{kat} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{1 - U_{NO}^{ges}} - \frac{1}{1 - U_{NO}^{n.k.}}} \quad (7)$$

Die Ergebnisse sind für zwei NO-Konzentrationen in Abb. 19 zusammengestellt.

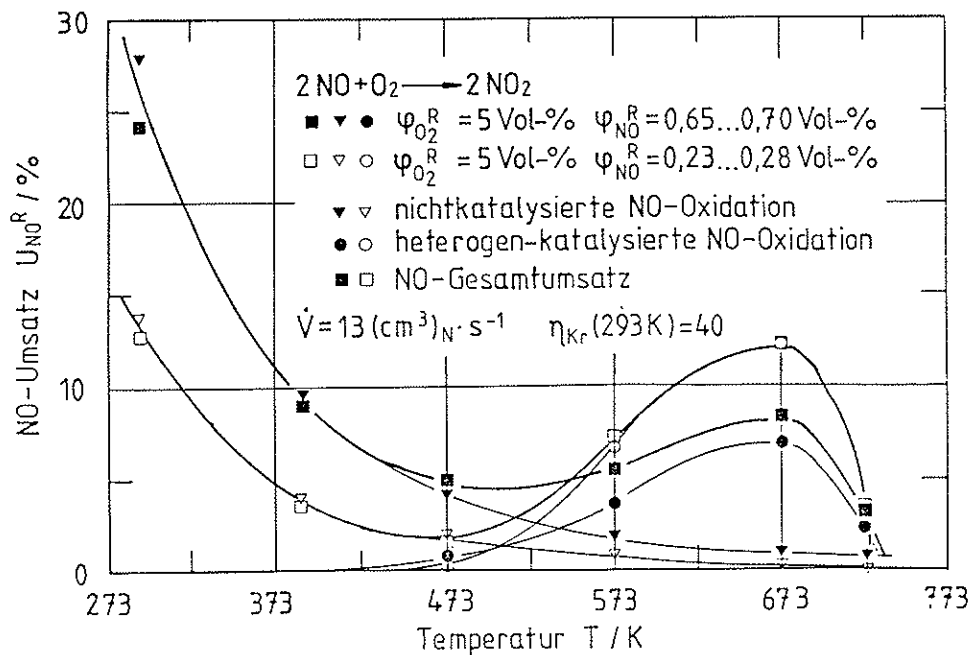


Abb. 19 : Oxidation von NO im Reaktor mit Katalysator

\*) Der Kontakt besteht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Pellets (d<sub>K</sub> = 2.5 bis 3.5 mm), die mit einer wässrigen Lösung von 0.1 mol/l Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O, 0.1 mol/l Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O und 0.5 mol/l Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O getränkt und anschließend bei 780 K kalziniert wurden [12].

Man erkennt, daß die Gesamtreaktion unterhalb von 450 K durch die nichtkatalytische, oberhalb von 570 K durch die katalytische Reaktion bestimmt wird. Bei Temperaturen über 670 K begrenzt das Gleichgewicht den Umsatz.

Während für den Bereich kleiner 450 K der Umsatz mit zunehmender NO-Konzentration zunimmt, wie dies für eine Reaktion 2. Ordnung zu erwarten ist, nimmt oberhalb von 570 K mit zunehmender NO-Konzentration der Umsatz ab. Da die Gleichgewichtslage unabhängig von der Konzentration des NO ist, muß demnach die Reaktionsordnung der katalysierten Reaktion kleiner als 1 sein.

### 5.5. Nichtkatalysierte Reaktion zwischen NO, NH<sub>3</sub> und O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>- Atmosphäre

Im Gassystem NO/NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> können eine Reihe chemischer Reaktionen parallel ablaufen [12]. Um den Blindwert des Reaktors für die Ermittlung des Umsatzes an den SCR-Katalysatoren zu erhalten, muß der entsprechende nichtkatalytische Umsatz gemessen werden [10]. Dazu wurde der NO-Umsatz für ein Gasgemisch aus 93% N<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub>, 1% NO und 1% NH<sub>3</sub> in dem nur mit Katalysatorträger (ohne SCR-aktive Komponente) beschickten Reaktor bei 473, 573 und 673 K gemessen.

Durch Vergleich mit den in Abschnitt 5.3. erhaltenen Meßwerten zeigt sich, daß der NO-Verbrauch durch die Zugabe von NH<sub>3</sub> nicht beeinflusst wird. Ein NH<sub>3</sub>-Verbrauch konnte nicht nachgewiesen werden. Demnach wird die Blindreaktion also lediglich durch die NO-Oxidation bestimmt. Eine nichtkatalytische Reduktion von NO oder O<sub>2</sub> durch NH<sub>3</sub> tritt bis 673 K nicht auf.

## 6. Ausblick

In vorliegender Arbeit wurde ein gradientenfreier Kreislaufreaktor für kinetische Untersuchungen heterogen-katalysierter Gasreaktionen vorgestellt. Beschrieben wurden außerdem Tests und erste Messungen mit dem Reaktor. Bevor der Reaktor für Untersuchungen an Katalysatoren eingesetzt wird, sollen noch weitere Tests durchgeführt werden, beispielsweise

- Untersuchung des Einflusses von Katalysatormenge und -anordnung auf die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten
- Beweis der Gradientenfreiheit durch Untersuchung der Abhängigkeit des Umsatzes vom Kreislaufverhältnis

Ziel weiterer Messungen wird sein, den Einfluß von O<sub>2</sub> auf die NO-Oxidation sowie das Verhalten von NO<sub>2</sub> gegen NH<sub>3</sub> zu untersuchen. Danach könnten Untersuchungen der SCR-Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen folgen. Auf diese Weise sind kinetische Parameter wie Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergie zugänglich.

Anhang A

**Herleitung der Gleichung (7) von Abschnitt 5.4.**

Die Stoffbilanz für die Leitkomponente k im idealen Durchfluß-Rührkessel bei nur einer chemischen Reaktion j ergibt für den Umsatz  $U_k^j$

$$U_k^j = 1 - \frac{1}{1 + Da I^j} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{V_R r_j |v_{kj}|}{c_k^{aus} \dot{V}^{aus}}} \quad (8)$$

Laufen mehrere stöchiometrisch unabhängige Reaktionen  $r_1, r_2, \dots, r_N$  parallel ab, so ergibt sich der Umsatz von k zu

$$U_k^{ges} = 1 - \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^N \frac{V_R r_j |v_{kj}|}{c_k^{aus} \dot{V}^{aus}}} \quad (9)$$

Die Glieder  $(V_R r_j |v_{kj}|) / (c_k^{aus} \dot{V}^{aus})$  in Gl.(9) können durch die Umsätze  $U_k^j$  ausgedrückt werden, wobei  $U_k^j$  der Umsatz der Komponente k ist, welcher bei alleinigem Ablauf der Reaktion j bei denjenigen Bedingungen im Reaktor (Konzentrationen, Temperatur,...) auftreten würde, die bei der Gesamtreaktion im Reaktor vorliegen \*). Zu diesem Zweck wird Gl.(8) umgestellt.

$$\frac{V_R r_j |v_{kj}|}{c_k^{aus} \dot{V}^{aus}} = \frac{1}{1 - U_k^j} - 1 \quad (10)$$

Einsetzen von (10) in (9) führt zu

$$U_k^{ges} = 1 - \frac{1}{\sum_{j=1}^N \frac{1}{1 - U_k^j} - (N-1)} \quad (11)$$

---

\*)  $U_k^j$  sollte auf keinen Fall mit dem Umsatz bei allein ablaufender Reaktion j unter den Reaktoreingangsbedingungen der Gesamtreaktion verwechselt werden!



- Anhang -

Laufen nur zwei Reaktionen parallel ab, vereinfacht sich (11) zu

$$U_k^{ges} = 1 - \frac{1}{\frac{1}{1 - U_k^1} - \frac{1}{1 - U_k^2} - 1} \quad (12)$$

Ist der Umsatz  $U_k^1$  bekannt, so kann  $U_k^2$  aus  $U_k^{ges}$  berechnet werden.

$$U_k^2 = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{1 - U_k^{ges}} - \frac{1}{1 - U_k^1}} \quad (13)$$

Auf diese Weise ist es beispielsweise möglich, kinetische Parameter für die Reaktion 2 zu ermitteln, indem der Umsatz für die Reaktion 1 allein sowie der Gesamtumsatz gemessen werden. Dies ist von Vorteil, wenn die Reaktion 2, nicht aber die Reaktion 1 selektiv blockiert werden kann.

## Anhang B

### Größenbezeichnungen und Indices

#### B.1. Symbole und SI-Einheiten verwendeter physikal. Größen

Symbol	Größe	SI-Einheit
c	molare Konzentration	mol · m <sup>-3</sup>
Da l	Danköhler'sche Kenngröße 1.Art	-
d	Durchmesser	m
H	Verweilzeitspektrum	s <sup>-1</sup>
h	Höhe (Ablesehöhe Rotameter)	m
k	Reaktionsgeschw.konstante	versch. Einheiten
l	Länge	m
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	Pa = kg · m <sup>-1</sup> · s <sup>-2</sup>
Re	Reynolds'sche Kenngröße	-
r	Reaktionsgeschw.	versch. Einheiten

- Anhang -

Symbol	Größe	SI-Einheit
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Umsatz	-
V	Volumen	m <sup>3</sup>
v	(Gas-)geschwindigkeit	m · s <sup>-1</sup>
ε	Winkel	(rad)     1° = $\frac{\pi}{180}$ (rad)
η <sub>kr</sub>	Kreislaufverhältnis	-
v	stöchiometrischer Faktor	-
φ	Volumenbruch	-

B.2. Indices

aus	Reaktorausgang
c	molare Konzentration
D	Düse (Ejektordüse)
eff	effektiv
ein	Reaktoreingang
ges	gesamt
i	beliebige Komponente
j	Nummer der chemischen Reaktion
k	Leitkomponente für Umsatz
K	Katalysator
Kr	Kreislauf
M	Mischstrecke
m	Masse
N	Kennzeichnung für Normalbedingungen bei Volumeneinheiten
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
n.k.	nichtkatalytisch
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
R	Reaktionsraum
V	Volumen
0	Kennzeichnung von Normalbedingungen bei Volumengrößen

Anhang C

**Literaturverzeichnis**

- [1] *Adler, R.; Nelles, J.; Jankowski, H.; Nagel, G.; Kubias, B.*  
Chem.Techn. 30 (1978) Nr. 7, S. 329
- [2] *Jankowski, H.; Nelles, J.; Adler, R.; Kubias, B.; Salzer, C.*  
Chem.Techn. 30 (1978) Nr. 9, S. 441
- [3] *Fitzer, E.; Fritz, W.*  
Technische Chemie , Eine Einführung in die chemische Reaktionstechnik  
2.Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1982
- [4] *Dreyer, D.; Luft, G.*  
Chemie-Technik 11 (1982) Nr. 9, S. 1061
- [5] *Luft, G.; Römer, R.; Röder, H.*  
Chem.-Ing.-Tech. 45 (1973) Nr. 9+10, S. 596
- [6] *Adler, R.; Nelles, J.; Kubias, B.*  
Chem.Techn. 31 (1979) Nr. 1, S. 15
- [7] *Sommers, H.*  
Chem.-Ing.-Tech. 43 (1971) Nr. 21, S. 1176
- [8] *Dreyer, D.; Luft, G.*  
Chemie-Technik 13 (1984) Nr. 4, S. 123
- [9] *Rotta, J.*  
Forsch.Ing.-Wes. 23 (1957) Nr. 4, S. 157
- [10] *Adler, R., Nelles, J., Salzer, C.; Henkel, K.-D.*  
Chem.Techn. 31 (1979) Nr. 4, S. 177
- [11] Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie  
8. Aufl., Syst.-Nr.4 (Stickstoff), S.767, Verlag Chemie, Berlin 1934
- [12] *Hochstein, B.; Retzlaff, B.; Weisweiler, W.*  
Staub-Reinhalt.Luft [im Druck]