

ENTWURF UND BAU EINES GRADIENTENFREIEN KREISLAUFREAKTORS FÜR  
KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR SELEKTIVEN KATALYTISCHEN  
REDUKTION VON STICKOXIDEN MITTELS AMMONIAK

ENTWURF UND BAU EINES GRADIENTENFREIEN KREISLAUFREAKTORS FÜR  
KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR SELEKTIVEN KATALYTISCHEN  
REDUKTION VON STICKOXIDEN MITTELS AMMONIAK

als Diplomarbeit vorgelegt  
von  
cand. chem. Wolfgang Schäfer  
aus Worms / Rhein

Die vorliegende Diplomarbeit wurde in der Zeit von September 1986 bis April 1987 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Für die Themenstellung und Betreuung danke ich Herrn Prof. Dr. W. Weisweiler.

Weiterhin möchte ich mich bei den Herren Dipl.-Chem. B. Retzlaff sowie Dipl.-Chem. B. Hochstein für die Unterstützung in der Einarbeitungszeit und die Anregungen bei der Durchführung der Arbeit bedanken.

## INHALT

1. Einleitung
2. Aufgabenstellung
3. Grundlagen
  - 3.1. Kinetik der heterogenen Katalyse
    - 3.1.1. Teilvorgänge bei der heterogenen Katalyse
    - 3.1.2. Beschreibung der Makrokinetik; effektive Reaktionsgeschwindigkeit
    - 3.1.3. Temperaturabhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit
  - 3.2. Experimentelle Bestimmung kinetischer Daten in kontinuierlich betriebenen Reaktoren
    - 3.2.1. Ideales isothermes Strömungsrohr
    - 3.2.2. Reaktoren mit vollständiger Rückvermischung
  - 3.3. Gradientenfreie Kreislaufreaktoren für Gasreaktionen
    - 3.3.1. Grundlagen
    - 3.3.2. Übersicht
    - 3.3.3. Treibstrahlreaktoren
  - 3.4. Zur Chemie der Stickoxide in der Gasphase
    - 3.4.1. Übersicht
    - 3.4.2. Gasphasenreaktionen im System  $\text{NO}_x - \text{N}_2 - \text{O}_2$
    - 3.4.3. Gasphasenreaktionen im System  $\text{NO}_x - \text{N}_2 - \text{NH}_3$
    - 3.4.4. Gasphasenreaktionen im System  $\text{NO}_x - \text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{NH}_3$
  - 3.5. Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak (SCR-Verfahren)
    - 3.5.1. Minderung der  $\text{NO}_x$ -Beladung von Rauchgasen
    - 3.5.2. SCR-Verfahren
4. Konstruktion, Bau und Test des gradientenfreien Treibstrahlreaktors
  - 4.1. Wahl der Reaktorart

- 4.2. Vorversuche
  - 4.2.1. Methoden zur Messung des Kreislaufverhältnisses
  - 4.2.2. Testaufbau mit Schwebekörper-Strömungsmessern
  - 4.2.3. Testaufbau mit einem Hitzdraht-Anemometer als Strömungsmesser
- 4.3. Bau des Reaktors
  - 4.3.1. Gaskreislauf
  - 4.3.2. Beheizung und Temperaturmessung
  - 4.3.3. Wärmeisolierung und Traggestell
  - 4.3.4. Einbindung des Reaktors in eine bereits vorhandene Meßanordnung
- 4.4. Test des Reaktors
  - 4.4.1. Kreislaufverhältnis
  - 4.4.2. Verweilzeitverteilung; ideales Rührkesselverhalten
  - 4.4.3. Untersuchung der Strömungsverhältnisse
  - 4.4.4. Einfluß der Temperatur auf den Düsen- durchfluß
  - 4.4.5. Weitere Testmethoden
- 5. Messungen mit dem Kreislauf-Reaktor
  - 5.1. Versuchsaufbau
  - 5.2. Gasanalytik
    - 5.2.1. Übersicht
    - 5.2.2. Chemilumineszenzdetektor (CL)
    - 5.2.3. Gaschromatograph (GC)
    - 5.2.4. Massenspektrometer (MS)
  - 5.3. Durchführung und Auswertung der Messungen
    - 5.3.1. Durchführung
    - 5.3.2. Auswertung
  - 5.4. Nichtkatalysierte Reaktion zwischen NO und O<sub>2</sub>
    - 5.4.1. Versuchsbeschreibung
    - 5.4.2. Auswertung und Ergebnisse
    - 5.4.3. Diskussion

- 5.5. Katalysierte Reaktion zwischen NO und O<sub>2</sub>
  - 5.5.1. Versuchsbeschreibung
  - 5.5.2. Auswertung und Ergebnisse
- 5.6. Nichtkatalysierte Reaktion zwischen NO, O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>  
(Blindreaktion)
  - 5.6.1. Versuchsbeschreibung
  - 5.6.2. Auswertung und Ergebnisse
- 5.7. Katalysierte Reaktion zwischen NO, O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>  
(SCR-Reaktion)
  - 5.7.1. Versuchsbeschreibung
  - 5.7.2. Auswertung und Ergebnisse
- 5.8. Genauigkeitsbetrachtung
  - 5.8.1. Umsatz
  - 5.8.2. Reaktionsgeschwindigkeit
  
- 6. Zusammenfassung
  
- 7. Verbesserungsvorschläge und Ausblick
  - 7.1. Behebung konstruktiver Mängel
  - 7.2. Behebung methodischer Mängel
  - 7.3. Durchführung weiterer Messungen

Anhang A: BASIC-Programm zur Erstellung der Durchfluß-  
tabelle eines Rotameters mit Kennlinienblatt KL1

Anhang B: Ermittlung des Umsatzes im idealen Durchfluß-  
Rührkessel für eine von zwei stöchiometrisch  
unabhängigen Parallelreaktionen isoliert

Anhang C: Meßwerte zu den in Kap. 5 beschriebenen Versuchen

Anhang D: Verzeichnis verwendeter Größenbezeichnungen,  
Indices und Abkürzungen

Anhang E: Literaturverzeichnis

## 1. Einleitung

Am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe werden unter anderem Versuche zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden mit Ammoniak, dem sog. SCR-Verfahren zur Stickoxidminderung in Rauchgasen, durchgeführt. Dazu wird ein Modellabgas, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid, in einem Integralreaktor mit Ammoniak als Reduktionsmittel umgesetzt. Die Katalysatoren besteht aus einer Schüttung von Pellets eines Trägermaterials, das mit Lösungen der aktiven Komponenten getränkt und anschließend kalziniert wird. Die Zusammensetzung der Gase wird vor und nach dem Reaktor gemessen. Die Wirksamkeit der Katalysatoren läßt sich durch den NO-Umsatz bei festgelegter Temperatur und Raumbelastung charakterisieren.

Da in der Katalysatorschicht Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten, eignet sich der Integralreaktor nicht zur Ermittlung kinetischer Parameter wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten oder Aktivierungsenergien. Vielmehr ist es für derartige Untersuchungen notwendig, einen Differentialreaktor, also einen gradientenfreien Reaktor, einzusetzen. Um gut meßbare Umsätze zu erreichen, muß der größte Teil des Gasgemisches im Kreis geführt werden; es ist deshalb ein Differential-Kreislaufreaktor zu verwenden.

In der Vergangenheit wurde im Arbeitskreis zur Untersuchung von Gas/Flüssig-Reaktionen ein Strahldüsenreaktor eingesetzt. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Flüssigkeits-Treibstrahl Gas in einem flüssigkeitsgefüllten Reaktor verteilt. Es war nun beabsichtigt, dieses Reaktorprinzip auch für die Gas/Gas-Reaktion zu übernehmen, d.h. die Umwälzung im Reaktor sollte durch einen Gastreibstrahl erreicht werden.

## 2. Aufgabenstellung

Ziel der Diplomarbeit war es, einen gradientenfreien Kreislaufreaktor mit Treibstrahlantrieb für heterogenkatalysierte Gasreaktionen bei Normaldruck bis 500°C zu konstruieren und zu bauen. Nach Test des Reaktors auf Gradientenfreiheit und ideales Rührkesselverhalten sollte dessen Eignung für die Untersuchung der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid mittels Ammoniak nachgewiesen werden.



### 3. Grundlagen

Im folgenden sollen einige theoretische Grundlagen, die für die Durchführung der Arbeit erforderlich sind, zusammengestellt werden. Angesprochen wird die Kinetik heterogenkatalysierter Reaktionen und deren experimentelle Bestimmung. Es folgt ein Überblick über gradientenfreie Reaktoren sowie einige weitergehende Gesichtspunkte über gradientenfreie Treibstrahlreaktoren. Der abschließende Teil befaßt sich mit der Chemie der Stickoxide in der Gasphase und der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak.

#### 3.1. Kinetik der heterogenen Katalyse <sup>1,2)</sup>

##### 3.1.1. Teilvorgänge bei der heterogenen Katalyse

Im Gegensatz zu den homogenen Reaktionen ist bei heterogenkatalysierten Reaktionen die eigentliche chemische Reaktion stets durch physikalische Transportvorgänge überlagert. Im einzelnen erfolgen an einem porösen Katalysator folgende Teilschritte nacheinander:

1. Transport der Edukte aus der Strömung durch eine Grenzschicht an die äußere Katalysatoroberfläche
2. Diffusion der Edukte in die Poren des Katalysators
3. Adsorption mindestens eines Eduktes an der inneren Katalysatoroberfläche
4. Chemische Reaktion
5. Desorption adsorbierter Produkte
6. Diffusion der Produkte durch die Katalysatorporen an die äußere Oberfläche
7. Transport der Produkte von der äußeren Katalysatoroberfläche durch die Grenzschicht in die Strömung

Im stationären Zustand haben alle Teilschritte die gleiche Geschwindigkeit. Die Teilschritte 1 und 7 sind sog. äußere Transportvorgänge (interpartikler Transport), die Teilschritte 2 und 6 hingegen innere Transportvorgänge (intrapartikler Transport).

Die Teilschritte 3,4 und 5 werden gewöhnlich zu einem Schritt zusammengefaßt und mit einer einzigen Geschwindigkeitsgleichung beschrieben. Die inneren Transportvorgänge entfallen, wenn die Reaktion nur an der äußeren Oberfläche des Katalysators stattfindet. Bei stark exergonischen Reaktionen haben die Teilschritte 6 und 7 meist keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und brauchen für kinetische Untersuchungen nicht berücksichtigt zu werden.

### 3.1.2. Beschreibung der Makrokinetik; effektive Reaktionsgeschwindigkeit

Die Kinetik einer Reaktion unter Berücksichtigung physikalischer Transportvorgänge nennt man nach Frank-Kamenetzki die "Makrokinetik", im Gegensatz zur "Mikrokinetik", welche nur die chemische Reaktion selbst umfaßt. Die Makrokinetik läßt sich mit einer effektiven Reaktionsgeschwindigkeit (oder effektiven Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit) beschreiben. Die auf das Schüttvolumen des Katalysators bezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist folgendermaßen definiert:

$$(r_{eff})_V = \frac{1}{V_R} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (3-1)$$

- $V_R$  : Volumen des Reaktionsraumes
- $\nu_i$  : stöchiometrischer Faktor der Komponente i
- $n_i$  : Molzahl der Komponente i
- $t$  : Reaktionszeit

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit kann auch auf die äußere Oberfläche A oder die Masse m des Katalysators bezogen werden:

$$(r_{eff})_A = (r_{eff})_V * \frac{V_R}{A} \quad (3-2)$$

$$(r_{eff})_m = \frac{(r_{eff})_v}{\rho_{schütt}} \quad (3-3)$$

$\rho_{schütt}$  : Dichte der Katalysatorschüttung

### 3.1.3. Temperaturabhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit kann nur in sehr wenigen Fällen exakt berechnet werden. Man ist vielmehr darauf angewiesen, empirische Gleichungen zu verwenden. Im einfachsten Fall geht man von der allgemeinen Gleichung für homogene Reaktionen aus:

$$r = k_e (c_A)^a (c_B)^b (c_C)^c \dots \quad (3-4)$$

- r : Reaktionsgeschwindigkeit
- k : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- $c_A$  : Konzentration der Komponente A
- a : Reaktionsordnung bzgl. der Komponente A

Für eng begrenzte Temperatur- und Konzentrationsbereiche kann man diese Gleichung auf heterogene Reaktionen übertragen, wobei meist nur eine Komponente i in erster Ordnung in die Gleichung eingeht, d.h. die Reaktion ist nullter Ordnung bezüglich der anderen Komponenten.

$$(r_{eff})_v = (k_{eff})_v \cdot c_{A,f} \quad (3-5)$$

- $(k_{eff})_v$  : auf das Schüttvolumen bezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- $c_{A,f}$  : Konzentration von A in der fluiden Phase

Für die Geschwindigkeitskonstante kann für kleine Temperaturbereiche der Arrhenius-Ansatz angenommen werden:

$$(k_{\text{eff}})_v = (k_{\text{eff}})_v^{\infty} \exp -(E_A/RT) \quad (3-6)$$

$(k_{\text{eff}})_v^{\infty}$  ist ein präexponentieller Faktor,  $E_A$  eine Konstante in der Einheit einer Energie. Der Arrhenius-Ansatz sollte allerdings nur rein formal übernommen werden, d.h. die für homogene Reaktionen bekannten Begriffe Stoßzahlfaktor (Frequenzfaktor) für  $k^{\infty}$  und Aktivierungsenergie für  $E_A$  sollten bei heterogenen Katalysen nicht angewendet werden, auch wenn diese Begriffe in der Literatur oft benutzt werden. Im folgenden wird für  $E_A$  bei heterogenen Reaktionen in Anlehnung an die gängige Literatur der Begriff "effektive Aktivierungsenergie" verwendet.

Trägt man den dekadischen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten oder der effektiven RG gegen die reziproke Temperatur auf (Arrhenius-Diagramm), so erkennt man verschiedene Bereiche (Abb.1).

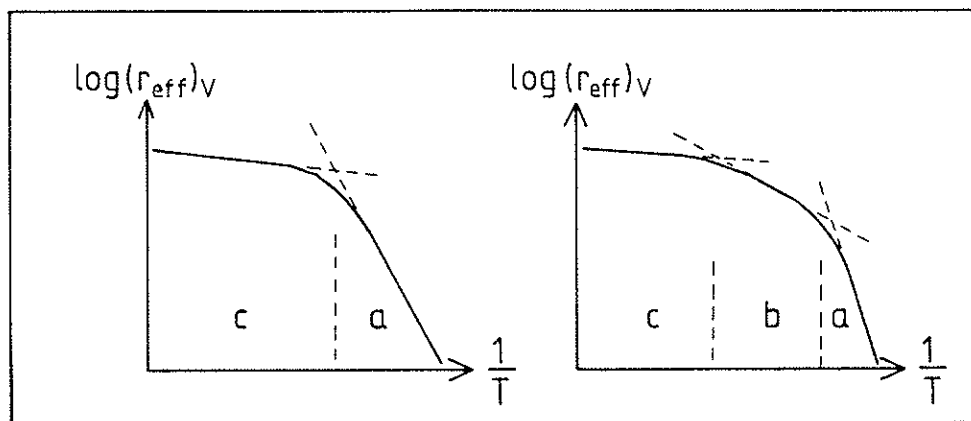


Abb. 1 : Arrhenius-Diagramme für zwei verschiedene Katalysatoren

Im Bereich a ist die chemische Reaktion (einschließlich Adsorption und Desorption) geschwindigkeitsbestimmend für die Katalyse, d.h. die Transportvorgänge sind schneller als die chemische Reaktion. In diesem Fall bezeichnet man den Gesamtvorgang als reaktionskontrolliert. Im Bereich b ist die Katalyse porendiffusionskontrolliert, im Bereich c kontrolliert der Transport durch die äußere Grenzschicht die Gesamtreaktion.

Für die verschiedenen Bereiche gibt die negative Steigung der Kurve die effektive Aktivierungsenergie dividiert durch 2.303 R an. Je nach Katalysator können auch andere Kurvenformen als die in Abb.1 gezeigten auftreten.

### 3.2. Experimentelle Bestimmung kinetischer Daten in kontinuierlich betriebenen Reaktoren <sup>1, 2)</sup>

Während kinetische Daten für Reaktionen in flüssiger Phase meist im Satzreaktor ermittelt werden, eignen sich für Reaktionen in der Gasphase besonders stationär und isotherm betriebene Durchflußreaktoren. Im folgenden werden nur die beiden Grenzfälle

- ideales isothermes Strömungsrohr  
(ohne Rückvermischung)
- vollständig durchmischter Reaktor

behandelt.

#### 3.2.1. Ideales isothermes Strömungsrohr

Das Reaktionsgemisch durchströmt den Reaktor längs der Rohrachse mit der einheitlichen Geschwindigkeit  $v$ ; Quer- und Rückvermischung soll nicht auftreten (Kolbenströmung). In diesem Fall hängt die aktuelle Verweilzeit eines im Reaktor mitfließenden Volumenelementes nur vom Abstand  $l$  zwischen derzeitigem Ort und Zulauf ab (Abb.2).

Jedem Ort  $l$  kann daher eine bestimmte Verweilzeit  $\tau$  zugewiesen werden:

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{A \cdot l}{\dot{V}} \quad (3-7)$$

A : Querschnittsfläche des Reaktors

v : axiale Geschwindigkeit des strömenden Mediums

$\dot{V}$  : Volumenstrom

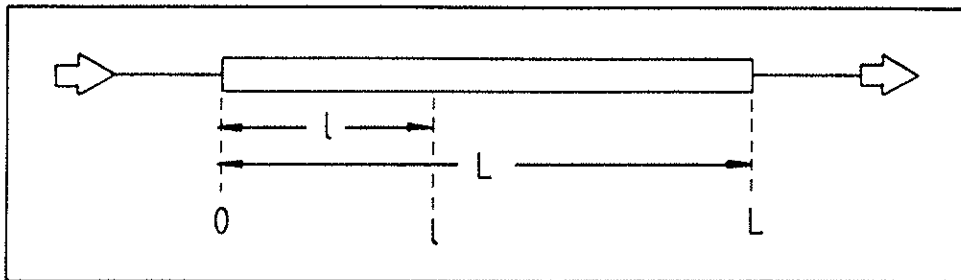


Abb. 2 : Strömungsrührreaktor

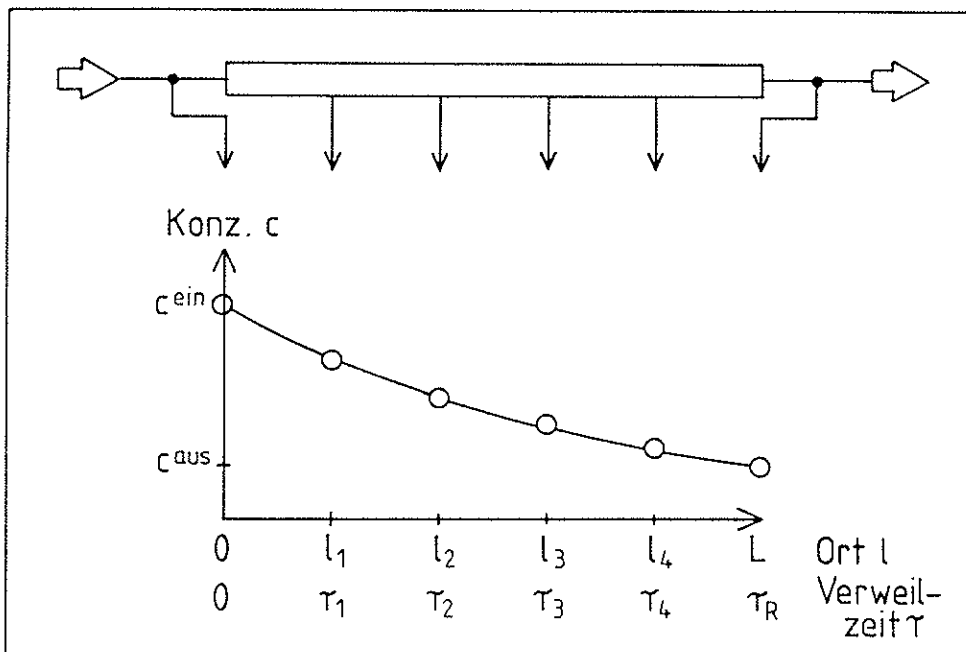


Abb. 3 : Strömungsrührreaktor mit Probennahmestellen

Das mitfließende Volumenelement verhält sich wie ein mitgeführter Satzreaktor. Durch Probennahmen an verschiedenen Stellen  $l_i$  kann man den Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Verweilzeit bestimmen (Abb.3). Die Auswertung erfolgt nach den für Satzreaktoren bekannten Methoden. Probleme bereiten Abweichungen vom Verhalten des idealen Strömungsrührs. Außerdem ist bei Reaktionen mit großer Enthalpieänderung ein isothermer Betrieb des Strömungsrührs oft nicht möglich. In diesem Fall setzt man besser vollständig durchmischte Reaktoren ein.

### 3.2.2. Reaktoren mit vollständiger Rückvermischung

In ideal durchmischten Reaktoren (Durchflußrührkessel; Schlaufenreaktor bei hohen Kreislaufverhältnissen) treten weder Konzentrations- noch Temperaturgradienten auf. Diese Reaktoren eignen sich daher gut für die Ermittlung kinetischer Parameter. Im stationären Fall gilt folgende Stoffbilanz:

$$0 = \dot{n}_1^{\text{ein}} - \dot{n}_1^{\text{aus}} + V_{\text{R}} \nu_1 (r_{\text{eff}})_{\text{V}} \quad (3-8)$$

$V_{\text{R}}$  ist das Reaktionsvolumen. Bei heterogenen Katalysen bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeit besser auf die Masse  $m_{\text{K}}$  des Katalysators. Es gilt dann:

$$0 = \dot{n}_1^{\text{ein}} - \dot{n}_1^{\text{aus}} + m_{\text{K}} \nu_1 (r_{\text{eff}})_{\text{m}} \quad (3-9)$$

$$\nu_1 (r_{\text{eff}})_{\text{m}} = \frac{\dot{n}_1^{\text{aus}} - \dot{n}_1^{\text{ein}}}{m_{\text{K}}} = \frac{C_1^{\text{ein}} \dot{V}^{\text{ein}} - C_1^{\text{aus}} \dot{V}^{\text{aus}}}{m_{\text{K}}} \quad (3-10)$$

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist darin zu sehen, daß man bei jeder Messung nur einen Meßpunkt, d.h. nur den Wert für  $r_{\text{eff}}$  bei einer Konzentration erhält. Die Bestimmung kinetischer Daten ist daher sehr zeitaufwendig.

### 3.3. 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 gradientenfreier Kreislaufreaktoren. Am Schluß dieses Abschnitts wird auf einen speziellen Reaktortyp, den gradientenfreien Reaktor mit Treibstrahlantrieb, eingegangen, da ein solcher Reaktor im Rahmen der Diplomarbeit gebaut wurde.

3.3.1. Grundlagen

Für Kinetikmessungen bei heterogenen Katalysen ist es günstig, an der Katalysatorschüttung nur einen differentiellen Umsatz zuzulassen, damit keine Konzentrations- oder Temperaturgradienten auftreten. Man erreicht diese Voraussetzungen durch den Einsatz dünner Katalysatorschüttungen und durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten. Um eine gut meßbare Konzentrationsdifferenz zu erhalten, wird der größte Teil der Gase im Kreislauf geführt und lediglich ein kleiner Teil entnommen bzw. als Frischgas zugeführt. Man spricht in diesem Fall von einem Differential-Kreislaufreaktor (DRK) oder einem gradientenfreien Kreislaufreaktor<sup>33)</sup>.

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

$$\eta_{Kr} = \frac{\dot{V}^{\circ}_{\phi, Kr}}{\dot{V}^{\circ}_{\phi, ein}} \quad (3-11)$$

$\dot{V}^{\circ}$  : Volumenströme, auf Normalbedingungen reduziert

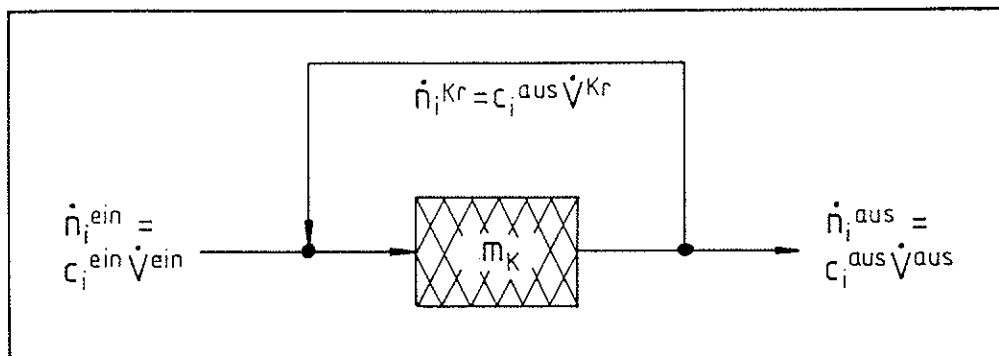


Abb. 4 : Schema eines Reaktors mit Kreislaufführung

Bei hohen Kreislaufverhältnissen ist der Reaktor als ideal durchmischt zu betrachten und damit gradientenfrei, d.h. für die Auswertung gelten die Gleichungen (3-8) bis (3-10)<sup>34)</sup>. Wie der Literatur zu entnehmen, genügen Kreislaufverhältnisse von 10 bis 25<sup>35, 36)</sup>, in Ausnahmefällen bis 40 (stark exotherme Reaktionen bei hohen Konzentrationen und Umsätzen sowie bestimmte zusammengesetzte Reaktionen)<sup>37, 38)</sup>.



Bei geringeren Kreislaufverhältnissen sind die Konzentrationen am Rektorausgang abhängig vom Kreislaufverhältnis, d.h. der Reaktor arbeitet nicht mehr gradientenfrei.

### 3.3.2. Übersicht

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

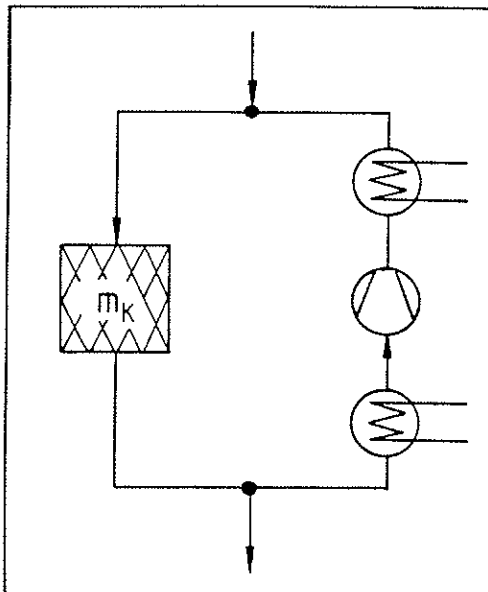


Abb.5 : Kreislaufreaktor mit  
äußerem Kreislauf

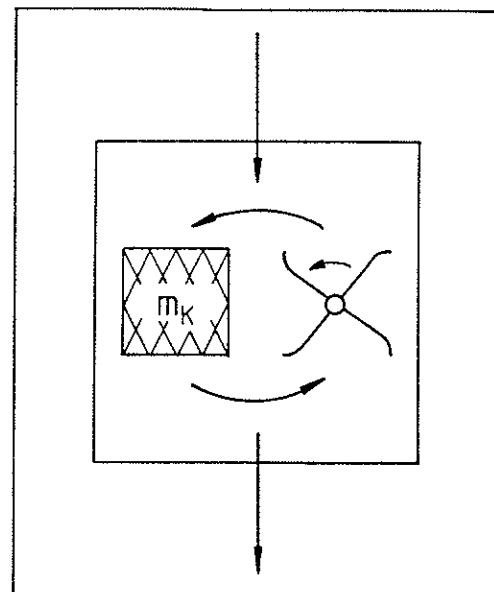


Abb.6 : Kreislaufreaktor mit  
innerem Kreislauf

#### 3.3.2.1. Reaktoren mit äußerem Kreislauf

Bei diesem Reaktortyp ist die Fördereinheit vom Reaktionsraum getrennt (siehe Abb.5). 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 500°C gearbeitet wird oder die beheizte Wandfläche klein bleiben muß.

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

### 3.3.2.2. Reaktoren mit innerem Kreislauf

Bei diesem Reaktortyp bilden Reaktionsraum und Förderaggregat eine Einheit (siehe Abb.6). 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 sehr kompakt gebaut und benötigen einen geringeren technischen Aufwand als Reaktoren mit äußerem Kreislauf. Sie sind immer dann einzusetzen, wenn das Förderaggregat die Temperatur des Reaktionsraums auszuhalten vermag.

Weiterhin sind Reaktoren mit innerem Kreislauf für Reaktionen im Überdruckbereich besser geeignet als Reaktoren mit äußerem Kreislauf. Nachteilig ist, daß ein großes Kreislaufverhältnis oft nur schwierig zu erreichen und darüber hinaus schlecht zu messen ist.

### 3.3.3. Treibstrahlreaktoren

#### 3.3.3.1. Prinzip

Gradientenfreie Treibstrahlreaktoren sind Kreislaufreaktoren mit einem Treibstrahl als Antrieb (Ejektorpumpe). Der große Vorteil dieser Reaktoren ist, daß sie keine bewegten und damit störanfälligen Teile besitzen.

Sie können z.B. vollständig aus Glas gefertigt werden und eignen sich deshalb auch für Reaktionen mit korrosiven Reaktanden. Allerdings ist das Kreislaufverhältnis bedingt durch den Treibstrahlantrieb auf etwa 40 begrenzt; der Einbau eines Katalysators führt zur weiteren Herabsetzung des Kreislaufverhältnisses <sup>6)</sup>.

Treibstrahlreaktoren können mit innerem oder mit äußerem Kreislauf ausgeführt werden.

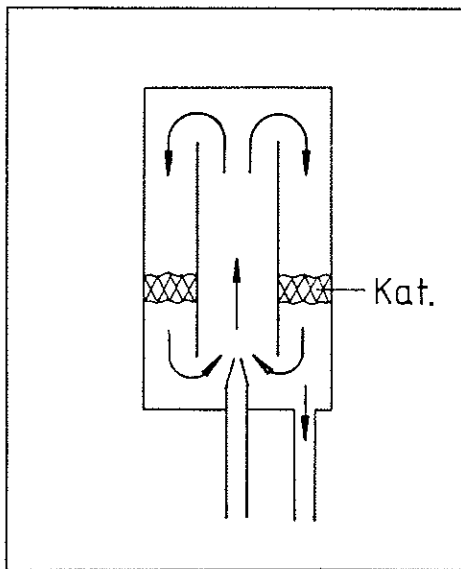


Abb.7 : Treibstrahlreaktor  
mit innerem Kreislauf

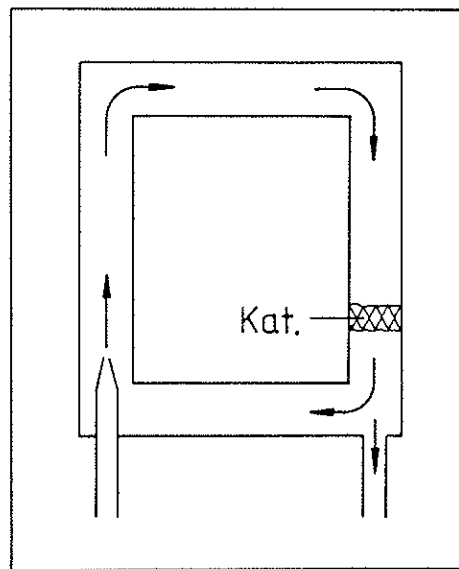


Abb.8 : Treibstrahlreaktor  
mit äußerem Kreislauf

Reaktoren mit innerem Kreislauf werden u.a. von Luft <sup>5)</sup> und Sommers <sup>6)</sup> beschrieben. Für Reaktoren mit äußerem Kreislauf lag eine Literaturstelle von Dreyer und Luft vor <sup>7)</sup>.

### 3.3.3.2. Gesetzmäßigkeiten für die Ejektorpumpe <sup>10)</sup>

Um das Kreislaufverhältnis zu erhöhen, wird der Treibstrahlantriebsteil zweckmäßigerweise als Ejektorpumpe ausgebildet.

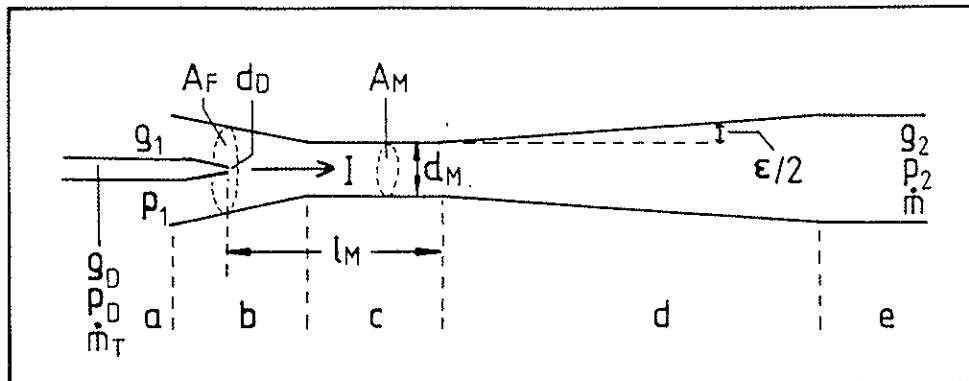


Abb. 9 : Geometrie der Ejektorpumpe

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

Das Gasgemisch verläßt die Düse a (Abb.9) als Treibstrahl mit möglichst hohem Impuls I. Dieses Treibgas vermischt sich mit dem zu förderndem Gas und reißt dieses mit sich. Durch die Fangdüse strömt frisches Gas nach. Im Diffusor wird die kinetische Energie des Gasstroms in Druck umgewandelt. Die Berechnung einer Ejektorpumpe erweist sich als schwierig. Für das Durchsatzverhältnis  $\mu^{-1}$  gilt:

$$\mu^{-1} = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_T} = \xi \frac{I}{\dot{m}_T} \sqrt{\frac{\rho_1}{p_2 - p_1}} \quad (3-12)$$

Dabei ist  $\dot{m}$  der Gesamtmassenstrom,  $\dot{m}_T$  der Treibstrahlmassenstrom,  $\rho_1$  die Gasdichte vor der Fangdüse und  $p_2 - p_1$  die aufgebaute Druckdifferenz.  $\xi$  ist die Gütezahl der Ejektorpumpe und hängt in komplizierter Weise von der Geometrie und den Betriebsdaten der Pumpe ab.

$$\xi = \lambda \sqrt{1 - \delta \cdot \lambda^2} \quad (3-13)$$

$$\lambda = \frac{m}{\sqrt{I \rho_1 A_M}} \quad (3-14)$$

$$\delta = 1 - \frac{\eta^{-c}}{2} - \left[ 1 - \mu^2 \right] \left[ \frac{A_M}{A_F} - \frac{1}{2} \left( \frac{A_M}{A_F} \right)^2 \right] \quad (3-15)$$

- $\lambda$  : dimensionslose Durchflußzahl
- $\delta$  : dimensionslose Hilfsgröße
- $A_M$  : Querschnittsfläche des zylindrischen Mischteils
- $A_F$  : Querschnittsfläche der Fangdüse an der Stelle  
der Treibdüsenspitze
- $\eta$  : Diffusorwirkungsgrad
- $c$  : Reibungsbeiwert der Pumpe

$\eta^{-c}$  ist die Verlustzahl der Pumpe und hängt von deren Geometrie ab. Die günstigste Geometrie muß durch Experimente ermittelt werden.

### 3.3.3.3. Gesetzmäßigkeiten für den Treibstrahlreaktor

Die in der Ejektorpumpe aufgebaute Druckdifferenz  $p_1 - p_2$  muß gleich der Druckdifferenz  $\Delta p$  sein, die benötigt wird, um das geförderte Gas durch den Reaktor strömen zu lassen. Diese Druckdifferenz  $\Delta p$  kann berechnet werden <sup>11)</sup>:

$$\Delta p = \sum (\lambda_{R=1/d}) \rho v^2 / 2 + \sum \xi_E v^2 / 2 \quad (3-16)$$

- $\lambda_R$  : Rohrreibungszahl
- $\xi_E$  : Widerstandsbeiwert für Einbauten, Verzweigungen, ...
- $l$  : Rohrlänge
- $d$  : hydraulischer Rohrdurchmesser
- $\rho$  : Gasdichte
- $v$  : Gassgeschwindigkeit

Der erste Term gibt den Druckverlust für die leere gerade Rohrleitung an, der zweite Term zusätzliche Druckverluste an Einbauten, Krümmern, Verzweigungen und dergleichen. Die Widerstandsbeiwerte sind abhängig von der Re-Zahl und hängen in unterschiedlicher Weise von der Temperatur ab.

Wenn alle Reibungsbeiwerte und Widerstandszahlen, der Diffusorwirkungsgrad, der Treibstrahlimpuls und der Einfluß von Düsenform und -stellung bekannt wären, könnte das erreichbare Kreislaufverhältnis  $\eta_{\text{Kreis}} = \mu^{-1}$  nach den Gleichungen (3-12) bis (3-16) durch ein Iterationsverfahren näherungsweise abgeschätzt werden. In der Praxis läßt die Vielzahl der unbekanntenen Daten jedoch nur eine experimentelle Bestimmung des Kreislaufverhältnisses zu.

### 3.4. Zur Chemie der Stickoxide in der Gasphase

Unter Stickoxiden versteht man im wesentlichen die Verbindungen NO, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O sowie die Dimeren N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Da der Reaktor für die Untersuchung der selektiven katalytischen Reduktion von NO mit NH<sub>3</sub> eingesetzt werden soll, folgt jetzt ein Überblick über mögliche Reaktionen der Stickoxide untereinander, ferner über Umsetzungen mit O<sub>2</sub> und mit NH<sub>3</sub> in der Gasphase.

#### 3.4.1. Übersicht

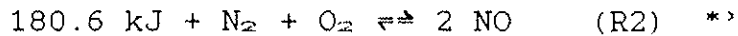
Die folgende Tabelle <sup>1,2)</sup> zeigt die wichtigsten Reaktionen zwischen NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>. Die angegebenen Enthalpie- und Entropiedifferenzen sind Standardwerte, wobei Wasser als gasförmig angenommen wird.

Reaktionen		$H_R^\circ$	$S_R^\circ$	$K_p$ (250 °C)	$K_p$ (450 °C)
R 1	$2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	-58,04	-176,6	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$9,28 \cdot 10^{-6}$
R 2	$1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$	90,37	12,36	$4,19 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$
R 3	$3 \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	-155,7	-171,42	$3,9 \cdot 10^6$	$1,96 \cdot 10^2$
R 4	$4 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$	-196,17	-310,17	$2,42 \cdot 10^3$	$9,29 \cdot 10^3$
R 5	$\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$	40,46	138,75	$1,61 \cdot 10^3$	$2,11 \cdot 10^4$
R 6	$\text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	81,55	-74,02	$9,80 \cdot 10^{-13}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$
R 7	$1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	-46,19	-99,12	$2,72 \cdot 10^{-1}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$
R 8	$\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	-56,52	-72,69	$7,02 \cdot 10^1$	$1,93 \cdot 10^0$
R 9	$\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$	-226,19	44,90	$8,5 \cdot 10^{24}$	$4,83 \cdot 10^{18}$
R 10	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2\text{O} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-275,78	-4,46	$2,0 \cdot 10^{27}$	$4,86 \cdot 10^{19}$
R 11	$\text{NH}_3 + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-316,56	32,54	$2,02 \cdot 10^{33}$	$3,67 \cdot 10^{24}$
R 12	$\text{NO}_2 + 4/3 \text{NH}_3 \rightarrow 7/6 \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-455,92	103,72	$8,7 \cdot 10^{55}$	$2,23 \cdot 10^{38}$
R 13	$\text{NO}_2 + 3/4 \text{NH}_3 \rightarrow 7/8 \text{N}_2\text{O} + 9/8 \text{H}_2\text{O}$	-199,91	19,96	$1,0 \cdot 10^{21}$	$3,04 \cdot 10^{15}$
R 14	$\text{NO}_2 + 2/5 \text{NH}_3 \rightarrow 7/5 \text{NO} + 3/5 \text{H}_2\text{O}$	-33,95	90,65	$1,33 \cdot 10^8$	$1,54 \cdot 10^7$
R 15	$\text{NO} + 2/3 \text{NH}_3 \rightarrow 5/6 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-301,41	9,34	$3,80 \cdot 10^{30}$	$1,81 \cdot 10^{22}$
R 16	$4 \text{NO} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-913,04	-58,37	$1,30 \cdot 10^{88}$	$7,93 \cdot 10^{62}$
R 17	$\text{NO} + 1/4 \text{NH}_3 \rightarrow 5/8 \text{N}_2\text{O} + 3/8 \text{H}_2\text{O}$	-118,54	-50,48	$1,58 \cdot 10^9$	$8,42 \cdot 10^5$
R 18	$3/2 \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-292,59	95,71	$1,63 \cdot 10^{34}$	$1,36 \cdot 10^{26}$
R 19	$\text{NO} + \text{NO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-757,33	113,05	$3,32 \cdot 10^{81}$	$4,06 \cdot 10^{60}$
R 20	$\text{NH}_3 + \text{NO} + 3/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-325,38	-33,37	$5,55 \cdot 10^{30}$	$5,74 \cdot 10^{21}$
R 21	$2 \text{NH}_3 + 2 \text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-813,85	40,37	$2,34 \cdot 10^{83}$	$7,84 \cdot 10^{60}$
R 22	$2 \text{NH}_3 + 2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	-355,82	-754,64	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-14}$

Tab. 1: Wichtige Reaktionen zwischen  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$

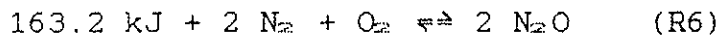
### 3.4.2. Gasphasenreaktionen im System $\text{NO}_x$ - $\text{N}_2$ - $\text{O}_2$

#### 3.4.2.1. Bildung von NO aus den Elementen



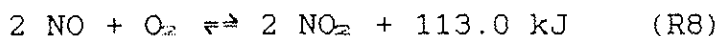
Die Bildungsreaktion des NO aus den Elementen ist stark endotherm. Die NO-Gleichgewichtskonzentration in Luft beträgt bei 450°C nur 0.5 ppm, bei 250°C sogar nur 2 ppb. Allerdings ist NO unterhalb von 450°C metastabil gegen Zerfall <sup>13)</sup>.

#### 3.4.2.2. Bildung von $\text{N}_2\text{O}$ aus den Elementen



$\text{N}_2\text{O}$  besitzt ebenfalls eine stark positive Bildungsenthalpie. Die Gleichgewichtskonzentration in Luft beträgt bei 450°C 0.1 ppb, bei 250°C 0.0004 ppb. Unterhalb von 600°C ist  $\text{N}_2\text{O}$  metastabil gegen Zerfall <sup>13)</sup>.

#### 3.4.2.3. Oxidation von NO zu $\text{NO}_2$



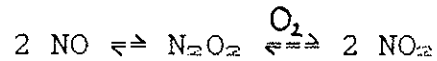
NO verbindet sich mit  $\text{O}_2$  leicht zu  $\text{NO}_2$ . Die Reaktion ist exotherm. Oberhalb von 650°C liegt das Gleichgewicht völlig auf der Seite des NO. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist erster Ordnung bzgl.  $\text{O}_2$ , zweiter Ordnung bzgl. NO und nimmt mit steigender Temperatur ab <sup>13)</sup>.

---

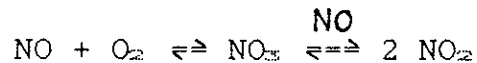
\*) Alle angegebenen Reaktionswärmen sind Standard-Reaktionsenthalpien, wobei Wasser grundsätzlich als gasförmig angenommen wird.



Gewöhnlich wird folgender Mechanismus für die Reaktion angenommen <sup>14)</sup>:



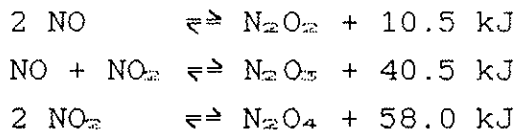
Bei niedrigem Druck verläuft die Reaktion möglicherweise nach folgendem Mechanismus <sup>14)</sup>:



#### 3.4.2.4. Oxidation von N<sub>2</sub>O

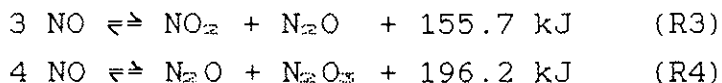
N<sub>2</sub>O ist als reaktionsträges Gas gegenüber Oxidation mit Sauerstoff bei Temperaturen bis 500°C völlig inert <sup>15)</sup>.

#### 3.4.2.5. Dimerisierungsgleichgewichte



Bereits bei Raumtemperatur sind bei Normaldruck und Konzentrationen unter 1% praktisch alle Dimeren dissoziiert <sup>15)</sup>. Die Dimerisierungen brauchen daher bei Bilanzierungen nicht berücksichtigt werden. Allerdings beeinflussen sie die Reaktivität. So ist zum Beispiel ein äquimolares Gasmisch aus NO und NO<sub>2</sub> außerordentlich gut alkalilöslich, wohingegen NO nahezu unlöslich ist <sup>15)</sup>.

#### 3.4.2.6. Disproportionierungsgleichgewichte



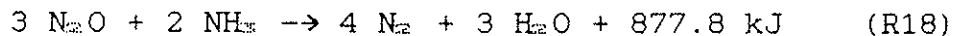
Obwohl die Disproportionierungen thermodynamisch begünstigt sind, treten sie erst ab Drücken von etwa 50 bar tatsächlich auf <sup>15), 16)</sup>.

### 3.4.3. Gasphasenreaktionen im System NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>

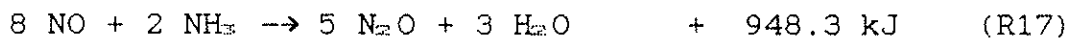
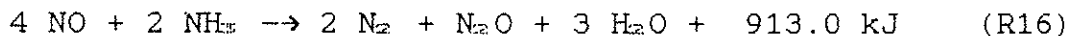
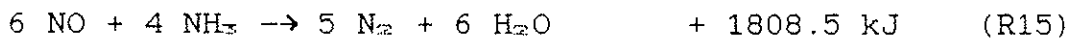
In diesem System treten außer den in Abschnitt 3.4.2. angesprochenen Reaktionen der Stickoxide untereinander noch einige weitere Reaktionen auf.

#### 3.4.3.1. Reduktion der Stickoxide durch NH<sub>3</sub> <sup>15)</sup>

Alle Stickoxide lassen sich mit NH<sub>3</sub> bis auf die Stufe des N<sub>2</sub> reduzieren. Die Reaktionen laufen bei hohen Konzentrationen oder Temperaturen thermisch, bei kleineren Konzentrationen und tieferen Temperaturen katalytisch ab. Am langsamsten reagiert N<sub>2</sub>O:



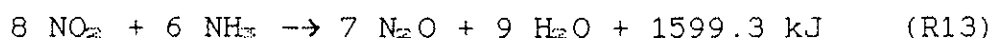
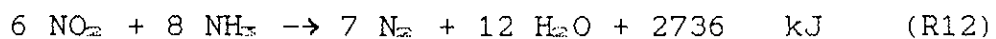
NO kann zu N<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O reduziert werden, die Reaktion zu N<sub>2</sub> ist bevorzugt.



Gemische aus NO und NO<sub>2</sub> (formal N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) werden durch NH<sub>3</sub> leicht zu N<sub>2</sub> mit N<sub>2</sub>O als Nebenprodukt reduziert.

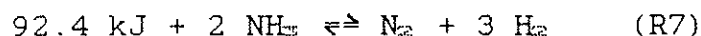


NO<sub>2</sub> reagiert heftig mit NH<sub>3</sub>. Dabei kommt es im wesentlichen zur Bildung von NO und N<sub>2</sub>.



Bei tieferen Temperaturen tritt Abscheidung von Ammoniumsalzen auf (siehe 3.4.3.3.).

### 3.4.3.2. Spaltung von $\text{NH}_3$ <sup>15)</sup>



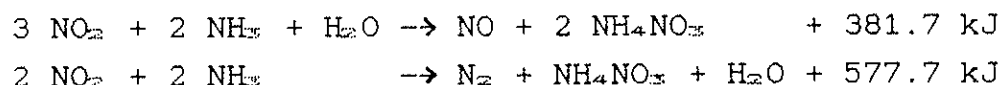
Bei Abwesenheit von Katalysatoren findet bis zu 1200°C keine Thermolyse statt. An oxidischen Katalysatoren beginnt die Zersetzung ab 500°C, an Metallen kann der Zerfall bereits bei tieferen Temperaturen einsetzen.

### 3.4.3.3. Bildung von Ammoniumsalzen <sup>15)</sup>

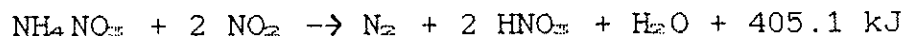
$\text{NO}_2$  kann formal als gemischtes Anhydrid zwischen  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  aufgefaßt werden. Weil bei der Reaktion von Stickoxiden mit Ammoniak stets Wasser gebildet wird, können nach folgender Reaktionsgleichung die entsprechenden Salze entstehen:



Oberhalb von 70°C ist  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  nicht stabil, sodaß bei höheren Temperaturen nur  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Bildung möglich ist.



Ammoniumnitrat kann wiederum mit  $\text{NO}_2$  reagieren.



Bei Temperaturen über 180°C ist auch Ammoniumnitrat instabil, sodaß nur noch gasförmige Produkte entstehen.

### 3.4.4. Gasphasenreaktionen im System $\text{NO}_x$ - $\text{N}_2$ - $\text{O}_2$ - $\text{NH}_3$

In diesem System treten außer den in 3.4.2. und 3.4.3. beschriebenen Reaktionen noch einige weitere Reaktionen auf.

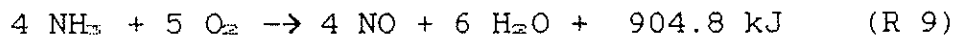
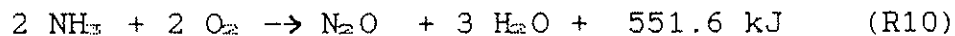
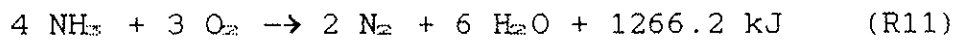
#### 3.4.4.1. Reduktion von NO mit NH<sub>3</sub> in Gegenwart von O<sub>2</sub>

Die Reaktionsgeschwindigkeit des NO mit Ammoniak wird an vielen Kontakten durch Sauerstoff erhöht. Dabei erfolgt eine Änderung des Reaktionsmechanismus <sup>17)</sup>.



#### 3.4.4.2. Oxidation von Ammoniak durch Sauerstoff

Ohne Katalysator wird NH<sub>3</sub> bis 700°C durch O<sub>2</sub> nicht oxidiert. Bei Anwesenheit von Katalysatoren (z.B. Platin) kann die Oxidation ab 200°C einsetzen. Sie führt bei tieferen Temperaturen zu N<sub>2</sub> als Hauptprodukt sowie zu N<sub>2</sub>O als Nebenprodukt. Bei hohen Temperaturen erfolgt NO-Bildung <sup>18)</sup>.



### 3.5. Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak (SCR-Verfahren)

Dieser abschließende Teil der Grundlagen befaßt sich mit dem sog. SCR-Verfahren zur Rauchgasentstickung. Für dieses Verfahren sollen mit dem Kreislaufreaktor Katalysatoruntersuchungen durchgeführt werden.

#### 3.5.1. Minderung der NO<sub>x</sub>-Beladung von Rauchgasen <sup>19)</sup>

Im Rauchgas liegen die Stickoxide zu über 95% als NO vor, welches entfernt werden soll. Die Verfahren zur NO-Minderung lassen sich in Naß- und Trockenverfahren einteilen.

Bei den Naßverfahren unterscheidet man prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- Absorption des NO in einer komplexbildnerhaltigen wässrigen Lösung
- Gasphasenoxidation des NO (z.B. mit Ozon) und Resorption des gebildeten NO<sub>2</sub> mit alkalischen Lösungen.

In der flüssigen Phase erfolgt je nach angewendetem Verfahren entweder eine Oxidation zu Nitraten oder eine Reduktion zu Stickstoff.

Trockene Verfahren stellen die im folgenden Abschnitt zu besprechende selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak (SCR-Verfahren) sowie der bei wesentlich höheren Temperaturen ablaufende nichtkatalytische Prozeß (SNCR-Verfahren, Hochtemperaturreduktion) dar. Des weiteren existieren einige Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub>, wie die Simultan-Trockensorption oder das Elektronenstrahlverfahren.

### 3.5.2 SCR-Verfahren <sup>10, 17)</sup>

#### 3.5.2.1. Prinzip

Beim SCR-Verfahren sollen die Stickoxide durch Ammoniak bei Temperaturen zwischen 180 und 450°C katalytisch zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O reduziert werden (R12, R14, R15, R19, R21), Nebenreaktionen wie die Bildung von N<sub>2</sub>O (R10, R13, R16, R17, R20) oder die Ammoniakoxidation mit Sauerstoff (R9, R10, R11) sollen dabei möglichst weitgehend unterdrückt werden.

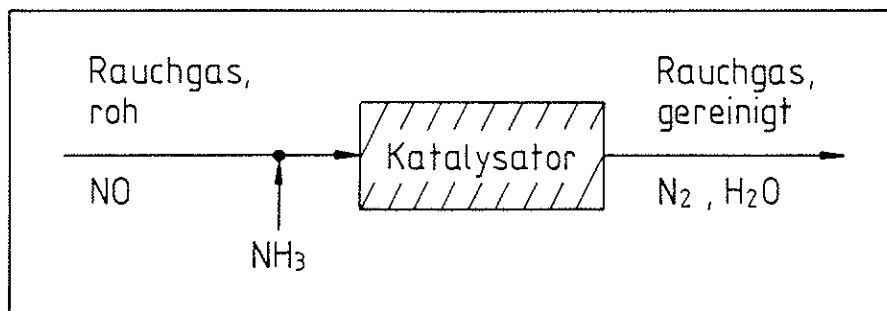


Abb. 10 : Prinzip des SCR-Verfahrens

### 3.5.2.2. Katalysator

Allgemein unterscheidet man drei Grundtypen von Katalysatoren für die SCR-Reaktion:

- Übergangsmetalloxide auf Trägern aus Metall- oder Halbmetalloxiden
- Zeolithe
- Aktivkokse oder -kohlen

Am weitesten verbreitet sind die in Japan entwickelten SCR-Verfahren mit Katalysatoren auf  $\text{TiO}_2$ -Basis. Der  $\text{TiO}_2$ -Grundkörper kann z.B. als Pellet oder als Wabenkörper ausgebildet sein. Zur Erhöhung der Aktivität sind Oxide der Übergangsmetalle V, Cr, Mo, W, Fe oder Co zugesetzt.