

5. Messungen mit dem Kreislauf-Reaktor

In diesem Kapitel werden die Messungen mit dem Gassystem N_2 - O_2 - NO - NH_3 beschrieben.

5.1. Versuchsaufbau

Die gesamte Versuchsanordnung, die nun auch den Kreislaufreaktor enthält, ist in Abb. 38 dargestellt. Die $N_2/O_2/NO$ - Gasmischung 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 in einem beheizten Mischteil zugegeben. Nach dem Passieren der Gasmasse 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 her kommende Ansaugleitung abwechselnd mit beiden Teilströmen zu verbinden, um so die Gaszusammensetzung vor und nach dem Reaktor zu messen.

5.2. Gasanalytik

Im folgenden Teil werden Funktion und Anwendungsbereich der verschiedenen Teile der Gasanalytik beschrieben.

5.2.1. Übersicht

Eine Übersicht über die zu messenden Gaskomponenten und die verwendeten Analysegeräte wird in Tab. 4 vorgestellt.

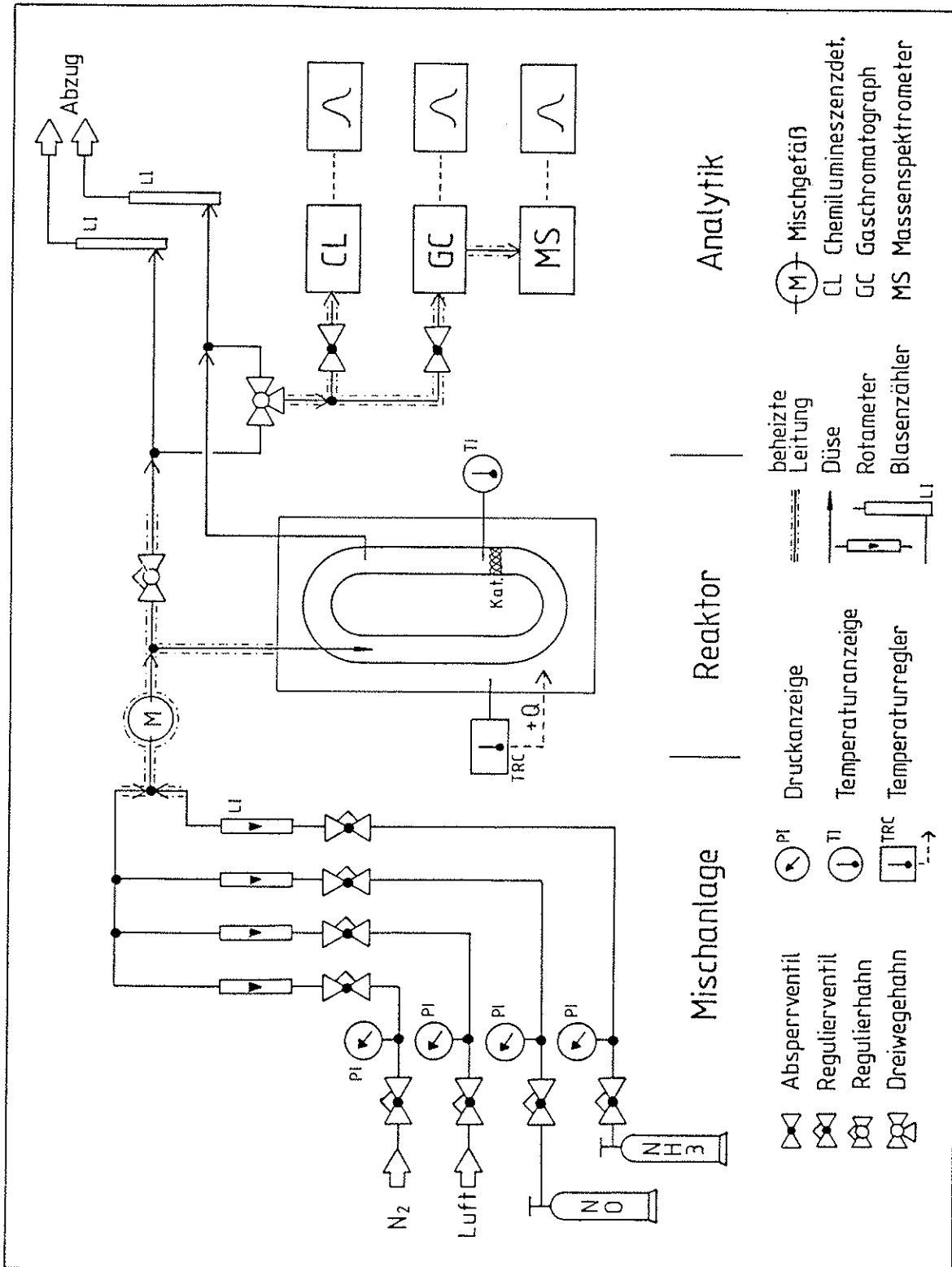


Abb. 38 : Schema der gesamten Versuchsanordnung

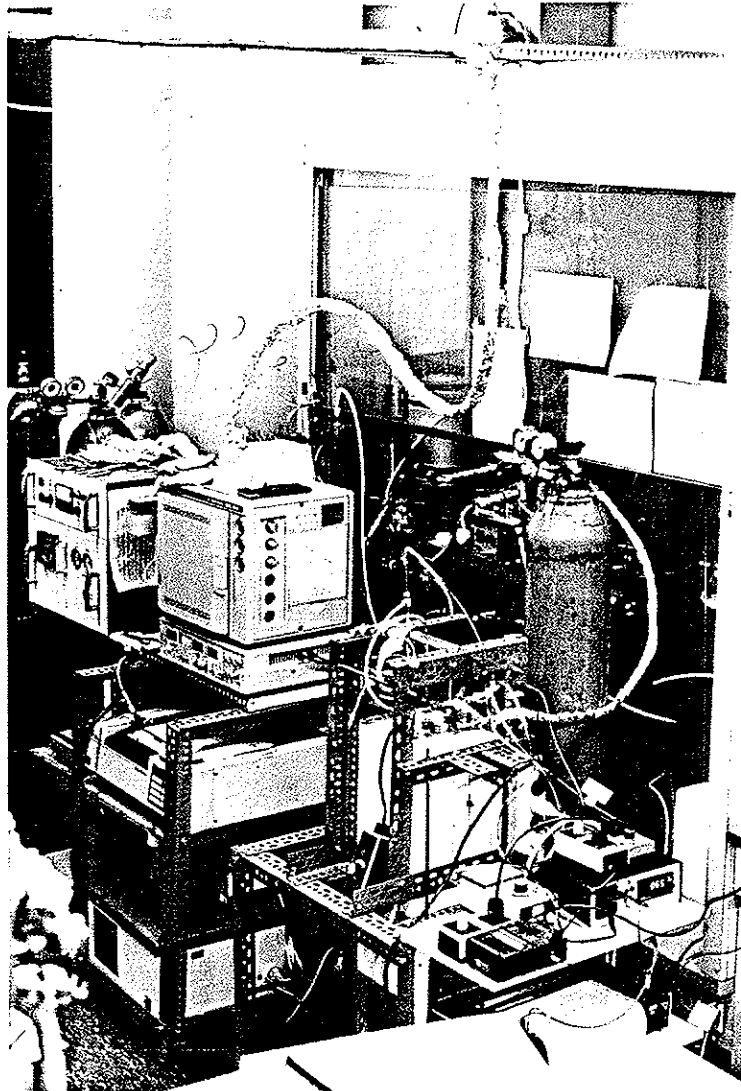


Abb. 39 : Totalansicht der Versuchsanordnung

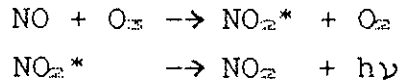
	CL	GC	MS
NO	X		
NO ₂	1		
NH ₃		X	
H ₂ O		2	
O ₂		3	X

Tab. 4 : Gasanalytik

- 1) nur bei Abwesenheit von NH₃
- 2) nur Relativwerte
- 3) nur zur Probennahme

5.2.2. Der Chemilumineszenzdetektor (CL)

Der Chemilumineszenzdetektor (Fa. Thermo Electron; Typ 10 AR) dient zur quantitativen Bestimmung von NO. Der maximale Meßfehler beträgt nach Herstellerangabe 1% des Skalenendwertes. Dem Nachweis liegen folgende Reaktionen zugrunde:



Durch Vorschalten eines bei 700°C betriebenen Konverters, in welchem NO₂ zu NO und O₂ gespalten wird, ist es darüber hinaus möglich, die Summe NO+NO₂, im folgenden als NO_x bezeichnet, zu messen. Eine NO_x-Messung ist allerdings nur bei Abwesenheit von NH₃ statthaft, da NH₃ im Konverter NO und NO₂ reduzieren würde.

5.2.3. Der Gaschromatograph (GC)

Der Gaschromatograph (Fa. Shimadzu; Typ GC-8A) dient zur Bestimmung von NH₃ und H₂O, sowie zur Probenentnahme für das Massenspektrometer. Zur Auftrennung des Gasgemisches wird eine 90 cm Glassäule, gefüllt mit PORAPAK-N, bei 100°C verwendet. Die Injektor- und Detektortemperatur liegt bei 160°C. Zur quantitativen Auswertung wird die Höhe des NH₃-Signals herangezogen. Zuvor muß eine Eichung durchgeführt werden, für die Eichgas eingesetzt wird. Das H₂O-Signal wird nicht quantitativ ausgewertet.

5.2.4. Das Massenspektrometer (MS)

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

5.3. Durchführung und Auswertung der Messungen

5.3.1. Durchführung

In den Differential-Reaktor wird die gewünschte Düse und der Katalysator eingebaut und das Kreislaufverhältnis, wie in Abschnitt 4.4.1.1. gezeigt, mit Luft bei Raumtemperatur bestimmt. Anschließend wird das Anemometer durch einen Glasstab ersetzt und der fertige Reaktor an die Meßanordnung angekoppelt (Abb. 38). Vor der eigentlichen Reaktivitätsmessung müssen die Meßgeräte geeicht werden. Danach wird der Reaktor auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Sollen Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, wird mit der niedrigsten Temperatur begonnen, da das Aufheizen des Reaktors schneller erfolgt als das Abkühlen.

Der Hahn in der Vergleichsleitung wird so gestellt, daß die Gasströme in der Reaktorleitung und in der Vergleichsleitung ungefähr gleich stark ausfallen. Der Dreiwegehahn befindet sich in der Stellung für die Messung der Gaszusammensetzung am Reaktoreingang (Stellung E). Wenn der Reaktor und die beheizten Leitungen die gewünschte Temperatur erreicht haben, werden alle Teilgasströme (Luft, N_2 , NO, NH_3) so eingestellt, daß am Reaktoreingang die gewünschte Gaszusammensetzung vorliegt und der Gesamtstrom durch den Reaktor den vorgegebenen Wert erreicht (meist 50 l/h, bezogen auf Raumtemperatur). Dies ist sehr schwierig und zeitaufwendig, da die Veränderung des Durchflusses bei einer Meßgaskomponente alle anderen Teilströme beeinflusst und die Zeitstabilität der Ströme nicht sehr groß ist.

Hat man die richtigen Einstellungen gefunden, wird der Dreiwegehahn umgestellt (Stellung A), um die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang zu messen. Danach kann auf die nächste Temperatur aufgeheizt werden. Nach jeder Temperaturänderung muß die Einstellung der Meßgasmenge und -zusammensetzung wiederholt werden.

Während der Messung auftretende Störungen sind insbesondere in Undichtigkeiten im Druckteil der Anlage sowie in der Salzabscheidung an nicht genügend heißen Teilen der Apparatur (Regulierhahn, Dreiwegehahn) zu suchen.

5.3.2. Auswertung

Bei allen Messungen erhält man grundsätzlich Volumenbrüche ϕ_i der Gaskomponenten i . Im allgemeinen werden die Volumenbrüche, welche an den Analysengeräten vorliegen, gemessen und nicht die Volumenbrüche am Reaktoreingang oder -ausgang. Falls in den Leitungen zwischen Reaktor und Analytik Reaktionen stattfinden, sind diese bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Abb. 40 zeigt die in den folgenden Formeln verwendeten Bezeichnungen für Umsätze U , molare Konzentrationen c und Volumenbrüche ϕ für beide Stellungen des Dreiwegehahns.

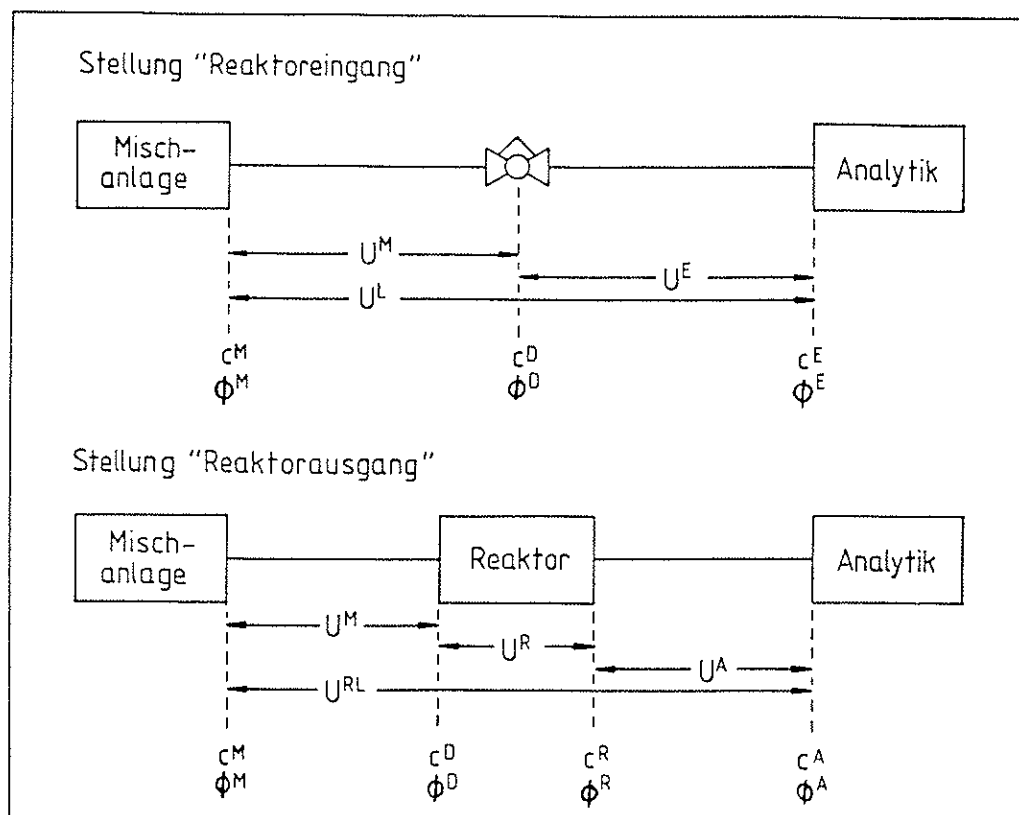


Abb. 40 : Festlegung der verwendeten Indices
bei der Umsatz-Ermittlung

Der Umsatz der Komponente i in einem beliebigen Teil der Anlage ist folgendermaßen definiert:

$$U_i = \frac{\dot{n}_{i \text{ ein}} - \dot{n}_{i \text{ aus}}}{\dot{n}_{i \text{ ein}}} = \frac{c_{i \text{ ein}} \dot{V}_{\text{ein}} - c_{i \text{ aus}} \dot{V}_{\text{aus}}}{c_{i \text{ ein}} \dot{V}_{\text{ein}}} \quad (5-1)$$

Unter Annahme einer idealen Gasmischung können die Konzentrationen durch Volumenbrüche ersetzt werden:

$$c_i = \frac{1}{V} n_i = \frac{1}{V} \frac{V_i}{V^{\text{mol}}} = \frac{\phi_i}{V^{\text{mol}}} \quad (5-2)$$

$$U_i = \frac{\phi_{i \text{ ein}} (\dot{V}_{\text{ein}} / V^{\text{mol}}) - \phi_{i \text{ aus}} (\dot{V}_{\text{aus}} / V^{\text{mol}})}{\phi_{i \text{ ein}} (\dot{V}_{\text{ein}} / V^{\text{mol}})} \quad (5-3)$$

Bei vernachlässigbarer Änderung der Molzahl in der Gasphase, was bei allen Messungen wegen der hohen Verdünnung angenommen werden darf, gilt $\dot{V}_{\text{ein}} / V^{\text{mol}} \approx \dot{V}_{\text{aus}} / V^{\text{mol}}$. Dies gilt sogar bei Änderung der Temperatur, da \dot{V}_{aus} und V^{mol} die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Gleichung (5-3) vereinfacht sich daher zu:

$$U_i = \frac{\phi_{i \text{ ein}} - \phi_{i \text{ aus}}}{\phi_{i \text{ ein}}} \quad (5-4)$$

Aus dem Umsatz im Reaktor läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln. Dazu betrachtet man die Stoffbilanz für ein Edukt k im idealen Durchflußrührkessel:

$$U_{kR} = \frac{Da_R}{1 + Da_R} = \frac{(V_{RR} |\nu_k|) / (\dot{V}_{\text{aus}} c_{k \text{ aus}})}{1 + (V_{RR} |\nu_k|) / (\dot{V}_{\text{aus}} c_{k \text{ aus}})} \quad (5-5)$$

Löst man nach $|\nu_k| r$ auf, so erhält man:

$$|\nu_k| r = \frac{c_{k \text{ aus}} \dot{V}_{\text{aus}}}{V_{RR}} \frac{U_{kR}}{1 - U_{kR}} \quad (5-6)$$

Substitution der Konzentrationen durch Volumenbrüche gemäß Gl. (5-2) führt zu:

$$|r_{ic}| = |\nu_{ic}| r = \frac{\phi_{ic}^{m \cdot l, 0}}{V_R} \frac{\dot{V}^{m \cdot l, 0}}{V^{m \cdot l, 1}} \frac{U_{ic}^R}{1 - U_{ic}^R} \quad (5-7)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\dot{V}^{m \cdot l, 0}$ und $V^{m \cdot l, 1}$ ist gleich, sodaß als Endformel resultiert:

$$|r_{ic}| = |\nu_{ic}| r = \frac{\phi_{ic}^{m \cdot l, 0}}{V_R} \frac{\dot{V}^{m \cdot l, 0}}{V^{m \cdot l, 1}} \frac{U_{ic}^R}{1 - U_{ic}^R} \quad (5-8)$$

Für heterogen-katalysierte Reaktionen erhält man nach dieser Gleichung stets die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten r_{eff} . Im folgenden wird der Index "eff" zur Vereinfachung weggelassen.

5.4. Nichtkatalysierte Reaktion zwischen NO und O₂

Mit diesen "Blind"-Versuchen soll gemessen werden, wieviel NO im Reaktor und in den Leitungen durch O₂ zu NO₂ oxidiert wird. Diese Werte sind für die Auswertung späterer Versuche wichtig. "Nichtkatalytisch" soll hier bedeuten, daß kein für die SCR-Reaktion aktiver Katalysator in den Reaktor eingesetzt ist, sondern nur der Al₂O₃-Träger.

5.4.1. Versuchsbeschreibung

Versuchsparameter:

Eingangskonzentrationen:

O ₂	5 ... 6 Vol-%
NO	3500 ... 9500 vpm (gemessen als NO _x am Reaktorausgang)
NH ₃	0

Durchfluß	46 ... 48 Nl/h
Temperaturen	20, 200, 300, 400 °C
Reaktoreinbauten	Al-Drahtnetz, 1 Schicht entspr. 0.75 g von Al ₂ O ₃ -Kugeln (d _K = 2.5 ... 3.5 mm)
Kreislaufverh.	≈ 45 (bei 20°C)

Für verschiedene NO-Konzentrationen und Temperaturen wird der NO- und NO_x-Volumenbruch für beide Stellungen des Dreiwegehahns gemessen. Die Differenz zwischen NO_x und NO gibt in der Dreiwegehahnstellung "Reaktoreingang" (E) den in den Leitungen oxidierten Anteil an, in der Stellung "Rektorausgang" (A) die Summe aus im Reaktor und in den Leitungen oxidiertem NO. Die Meßwerte sind in Anhang C.1. aufgelistet.

5.4.2. Auswertung und Ergebnisse

5.4.2.1. NO-Oxidation in den Leitungen

Der NO-Umsatz in den Leitungen wird nach folgender Gleichung ermittelt:

$$U_{NO}^L = \frac{\phi_{NO}^{E(A)} - \phi_{NO}^{E(E)}}{\phi_{NO}^{E(A)}} = \frac{\phi_{NOx}^E - \phi_{NO}^E}{\phi_{NOx}^E} \quad (5-9)$$

Der Wert des Umsatzes ist im betrachteten Konzentrationsintervall unabhängig von der NO-Anfangskonzentration und beträgt $U_{NO}^L = 20.5 \pm 1.1\%$.

5.4.2.2. NO-Umsatz im Reaktor

Nach Gl. (5-4) berechnet sich der NO-Umsatz im Reaktor zu:

$$U_{NO}^R = \frac{\phi_{NO}^D - \phi_{NO}^R}{\phi_{NO}^D} \quad (5-10)$$

Die Volumenbrüche $\phi_{\text{NO}}^{\text{D}}$ und $\phi_{\text{NO}}^{\text{R}}$ sind zunächst nicht bekannt und werden deshalb durch die gemessenen Werte $\phi_{\text{NO}}^{\text{E}}$ und $\phi_{\text{NO}}^{\text{A}}$ ersetzt:

$$\phi_{\text{NO}}^{\text{D}} = \frac{\phi_{\text{NO}}^{\text{E}}}{1 - U_{\text{NO}}^{\text{E}}} \quad (5-11)$$

$$\phi_{\text{NO}}^{\text{R}} = \frac{\phi_{\text{NO}}^{\text{A}}}{1 - U_{\text{NO}}^{\text{A}}} \quad (5-12)$$

Wie in Abschnitt 5.4.2.1. festgestellt, ist der NO-Umsatz in den Leitungen konzentrationsunabhängig, es gilt also auch $U_{\text{NO}}^{\text{A}} = U_{\text{NO}}^{\text{E}}$. Durch Einsetzen von (5-11) und (5-12) in (5-10) ergibt sich folgende Formel zur Ermittlung des NO-Umsatzes im Reaktor:

$$U_{\text{NO}}^{\text{R}} = \frac{\phi_{\text{NO}}^{\text{E}} - \phi_{\text{NO}}^{\text{A}}}{\phi_{\text{NO}}^{\text{E}}} \quad (5-13)$$

Der Umsatz steigt mit zunehmendem NO-Gehalt und fällt mit steigender Temperatur (siehe Tab. 5). Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wird Gl. (5-8) herangezogen:

$$|r_{\text{NO}}| = |\nu_{\text{NO}}| r = \frac{\phi_{\text{NO}}^{\text{R}}}{V_{\text{R}}} \frac{\dot{V}^{\circ}}{V^{\circ, \text{mol}}} \frac{U_{\text{NO}}^{\text{R}}}{1 - U_{\text{NO}}^{\text{R}}} \quad (5-14)$$

Auch hier muß der Volumenbruch $\phi_{\text{NO}}^{\text{R}}$ gemäß Gl. (5-12) durch $\phi_{\text{NO}}^{\text{A}}$ ersetzt werden:

$$|r_{\text{NO}}| = |\nu_{\text{NO}}| r = \frac{\phi_{\text{NO}}^{\text{A}}}{V_{\text{R}} (1 - U_{\text{NO}}^{\text{A}})} \frac{\dot{V}^{\circ}}{V^{\circ, \text{mol}}} \frac{U_{\text{NO}}^{\text{R}}}{1 - U_{\text{NO}}^{\text{R}}} \quad (5-15)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird die bereits von M. Bodenstein aufgestellte Gleichung verwendet ¹⁵⁾:

$$r_{NO} = -2 r = -2 k_e c_{O_2}^R (c_{NO}^R)^2 \quad (5-16)$$

Die Konzentrationen werden durch Volumenbrüche ersetzt (Index "02" bedeutet O₂):

$$c_{O_2}^R = \frac{\phi_{O_2}^R}{V^{m_{O_2}}} = \frac{\phi_{O_2}^R}{V^{O_2, m_{O_2}}} \frac{T^0}{T} \quad (5-17)$$

$$c_{NO}^R = \frac{\phi_{NO}^R}{V^{m_{NO}}} = \frac{\phi_{NO}^R}{V^{O_2, m_{NO}}} \frac{T^0}{T} = \frac{\phi_{NO}^A}{(1-U_{NO}^A) V^{O_2, m_{NO}}} \frac{T^0}{T} \quad (5-18)$$

Der sich ergebende Ausdruck für r_{NO} kann in Gleichung (5-15) eingesetzt werden. Durch Umstellen erhält man folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante:

$$\frac{k_e}{1 - U_{NO}^A} = \frac{\dot{V}^O (V^{O_2, m_{O_2}})^2 (T/T^0)^{-3}}{2 V_R \phi_{O_2}^R \phi_{NO}^A} \frac{U_{NO}^R}{1 - U_{NO}^R} \quad (5-19)$$

U_{NO}^A ist unbekannt, muß jedoch, wie in 5.4.2.1. gemessen, zwischen 0 und 0.21 liegen ($0 \leq U_{NO}^E \approx U_{NO}^A \leq U_{NO}^L$). U_{NO}^A ist wie schon erwähnt außerdem unabhängig von der NO-Konzentration. Aus diesem Grund kann k_e bis auf den konstanten Faktor $1/(1-U_{NO}^A)$ ermittelt werden.

In Tab. 5 sind der NO-Umsatz U_{NO}^R sowie die $k_e/(1-U_{NO}^A)$ -Werte für die verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen zusammengestellt. Man erkennt, daß die Werte für $k_e/(1-U_{NO}^A)$ keinen systematischen Gang zeigen; die Annahme $r \sim (c_{NO})^2$ war richtig.

In Tab. 6 sind die Mittelwerte von k_e für die beiden Extremfälle $U_{NO}^A=0$ und $U_{NO}^A=0.21$ zusammen mit den Standardabweichungen aufgelistet. Außerdem sind Literaturwerte für k_e angegeben (Bodenstein, Lindner ¹⁵⁾).

T = 20 °C			T = 200 °C		
$\frac{\Phi_{NO^A}}{\text{vpm}}$	$\frac{U_{NO^R}}{\%}$	$\frac{k_c / (1-U_{NO^A})}{l^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}}$	$\frac{\Phi_{NO^A}}{\text{vpm}}$	$\frac{U_{NO^R}}{\%}$	$\frac{k_c / (1-U_{NO^A})}{l^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}}$
6600	35.5	(14200)	9350	5.1	3850
5550	23.1	10600	7150	4.7	4760
5150	25.5	10100	5750	4.2	5190
4300	21.1	10300	4250	3.4	5630
3500	19.5	11100	3000	1.6	3740
2500	13.8	9751			
T = 300 °C			T = 400 °C		
$\frac{\Phi_{NO^A}}{\text{vpm}}$	$\frac{U_{NO^R}}{\%}$	$\frac{k_c / (1-U_{NO^A})}{l^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}}$	$\frac{\Phi_{NO^A}}{\text{vpm}}$	$\frac{U_{NO^R}}{\%}$	$\frac{k_c / (1-U_{NO^A})}{l^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}}$
9050	3.2	3990	9550	1.5	2920
7100	2.7	4310	6750	1.5	3980
5850	1.7	3630	5500	1.8	(5980)
4100	1.2	3580	4100	0	*)
2800	0	*)	2650	0	*)
() : wird bei der Mittelwertbildung gestrichen *) : kein Umsatz meßbar, daher nicht auswertbar					

Tab. 5 : Nichtkatalytische NO-Oxidation im Kreislauf-Reaktor

T / °C	$k_c / l^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$		
	$U_{NO^A}=0$	$U_{NO^A}=0.21$	Lit. ¹⁵⁾
20	10380 ± 480	8240 ± 380	7616
200	4630 ± 740	3680 ± 590	3300
300	3880 ± 300	3080 ± 230	2840
400	3450 ± 530	2740 ± 420	2700

Tab. 6 : Mittelwerte von k_c für nichtkatalyt. NO-Oxidation

Wird $\log k_m$ gegen $1/T$ aufgetragen, erhält man eine leicht durchgebogene Kurve, aus deren Steigung die über den gemessenen Temperaturbereich gemittelte Aktivierungsenergie gewinnbar ist (vgl. 3.1.3.).

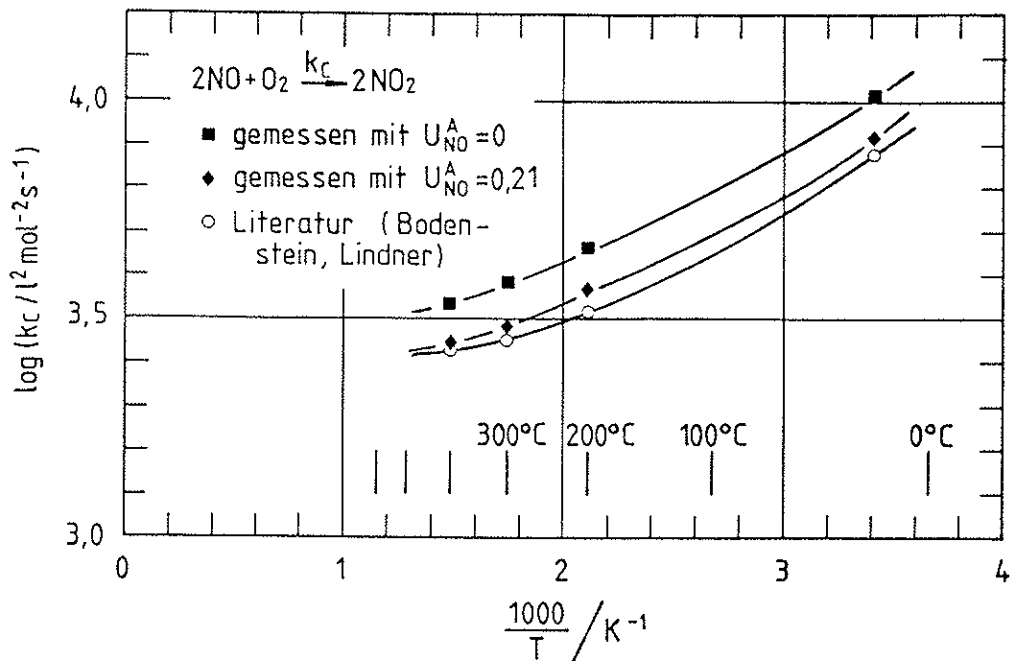


Abb. 41 : Arrhenius-Diagramm für nichtkatalytische NO-Oxidation

Die Aktivierungsenergie ist scheinbar negativ:

experimentell $E_A = - 4.88$ kJ/mol

Literatur $E_A = - 4.67$ kJ/mol

Ein solcher Effekt kann nur dann auftreten, wenn die Reaktion über ein vorgelagertes, sich schnell einstellendes Gleichgewicht mit exothermem Zwischenprodukt abläuft (siehe 3.4.2.3. und 3.4.2.5.).

5.4.3. Diskussion

Die Tatsache, daß der NO-Umsatz in den Leitungen fast unabhängig von der NO-Anfangskonzentration ist, läßt sich nicht mit dem üblichen Geschwindigkeitsansatz (5-16) für die NO-Oxidation vereinbaren. Der Umsatz sollte nämlich mit fallender NO-Konzentration abnehmen:

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = -2 k_c C_{O_2} (C_{NO})^2 \quad (5-20)$$

$$C_{O_2} \gg C_{NO} \Rightarrow \frac{1}{C_{NO}} = \frac{1}{C_{NO}^0} + 2 k_c C_{O_2} \tau \quad (5-21)$$

$$U_{NO} = 1 - \frac{1}{1 + 2 k_c C_{O_2} C_{NO}^0 \tau} \quad (5-22)$$

Außerdem sind die Umsätze größer als nach (5-22) erwartet. Eine mögliche Erklärung wäre der Ablauf einer wandkatalysierten Reaktion, die 1. Ordnung bzgl. NO ausfällt:

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = -2 k_c' C_{O_2} C_{NO} \quad (5-23)$$

$$C_{O_2} \gg C_{NO} \Rightarrow \ln \frac{C_{NO}}{C_{NO}^0} = -k_c' \tau \quad (5-24)$$

$$\ln (1 - U_{NO}) = -k_c' \tau \quad (5-25)$$

Für den Reaktor zeigt die Auswertung hingegen, daß die NO-Oxidation wie erwartet 2. Ordnung bezüglich NO abläuft. Die im Vergleich mit der Literatur etwas zu hohen Werte für k_c können damit erklärt werden, daß zusätzlich zu der homogenen Reaktion im Reaktor ein weiterer Teil des NO in der Düse, an der Gefäßwand, am Aluminiumnetz oder an den Al_2O_3 -Pellets oxidiert wird. Der Literaturwert für die scheinbare Aktivierungsenergie konnte mit guter Genauigkeit reproduziert werden.

5.5. Katalysierte Reaktion zwischen NO und O₂

Es soll geprüft werden, ob der Einbau eines für die SCR-Reaktion aktiven Katalysators die NO-Oxidation beeinflusst.

5.5.1. Versuchsbeschreibung

Versuchsparameter:

Eingangskonzentrationen:

O ₂	4.6 ... 5.3 Vol-%
NO	2600 ... 9500 vpm (gemessen als NO _x am Reaktorausgang)
NH ₃	0
Durchfluß	46 ... 48 Nl/h
Temperaturen	20, 115, 200, 300, 400, 450 °C
Reaktoreinbauten	Al-Drahtnetz, 1 Schicht entspr. 0.75 g von Katalysatorpellets *)
Kreislaufverh.	* 40 (bei 20°C)

Die Messung erfolgt wie in 5.4.1. beschrieben. Die Meßwerte sind in Anhang C.2. aufgelistet.

5.5.2. Auswertung und Ergebnisse

5.5.2.1. NO-Oxidation in den Leitungen

Der NO-Umsatz in den Leitungen aus Teflon ist, wie schon in Abschnitt 5.4.2.1. festgestellt, konzentrationsunabhängig.

*) Ein für die SCR-Reaktion gut geeigneter Katalysator wurde in der Arbeitsgruppe von Hochstein zur Verfügung gestellt. Der Kontakt besteht aus Al₂O₃-Pellets (d_k = 2.5 bis 3.5 mm), die mit einer wässrigen Lösung von 0.1 mol/l Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O, 0.1 mol/l Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O und 0.5 mol/l Mn(NO₃)₂ · 4 H₂O getränkt und anschließend bei 500 °C kalziniert wurden.

Der Umsatz zeigt jedoch eine zeitliche Drift. Er steigt von anfänglich 15% bis auf 25% gegen Ende der Messungen. Dieses könnte auf eine fallende Temperatur in einer der beheizten Leitung hindeuten, hat jedoch auf die weitere Auswertung keinen großen Einfluß.

5.5.2.2. NO-Oxidation im Reaktor

Der NO-Umsatz U_{NO}^{gesamt} im Reaktor wird nach Gl. (5-13) ermittelt. Er enthält einen katalysierten Anteil U_{NO}^{katal} und einen nichtkatalysierten Anteil $U_{NO}^{n-katal}$. Um den Umsatz für die katalytische Reaktion allein zu bestimmen, darf nicht in einfacher Weise der nichtkatalytische Anteil (gemessen in 5.4) von dem gemessenen Gesamtumsatz subtrahiert werden, vielmehr ist die in Anhang B hergeleitete Formel zu benutzen:

$$U_{NO}^{katal} = 1 - \frac{1}{1 + 1/(1-U_{NO}^{gesamt}) - 1/(1-U_{NO}^{n-katal})} \quad (5-26)$$

Für die Ermittlung von $U_{NO}^{n-katal}$ wird Gl. (5-19) umgestellt. $U_{NO}^{n-katal}$ in Gl. (5-26) entspricht dabei U_{NO}^k in Gl. (5-19).

$$U_{NO}^{n-katal} = 1 - \frac{1}{1 + 2[k_c / (1-U_{NO}^k)] V_R \phi_{O_2} \phi_{NO}^k / [\dot{V}^0 (V^0 \cdot mol)^2 (T/T^0)^3]} \quad (5-27)$$

$k_c / (1-U_{NO}^k)$ erhält man aus der Regressionsformel, die aus den Werten von Tab. 6 ermittelt wurde.

$$\frac{k_c / l^2 mol^{-2} s^{-1}}{1 - U_{NO}^k} = 10^{3.1505 + 252.226/T} \quad (5-28)$$

In Tab. 7 sind unter anderem der Umsatz der Gesamtoxidation und die berechneten Einzelumsätze für die katalytische und nichtkatalytische Reaktion aufgeführt. In Abb. 42 sind diese Werte für zwei NO-Konzentrationen im Reaktor aufgetragen.

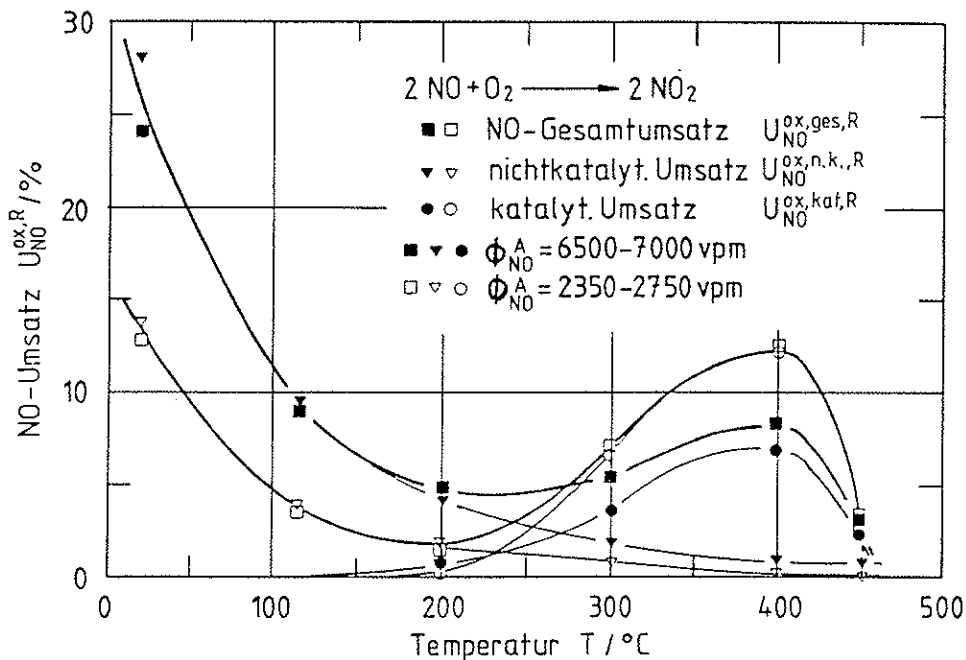


Abb. 42 : Oxidation von NO im Reaktor mit Katalysator

Man erkennt, daß die Gesamtreaktion unterhalb von 200 °C durch die nichtkatalytische, oberhalb von 300 °C durch die katalytische Reaktion bestimmt wird. Bei Temperaturen über 400 °C wird der Gesamtumsatz durch die Lage des Gleichgewichts begrenzt.

Während für den Bereich <200 °C der Umsatz mit zunehmender NO-Konzentration zunimmt, wie dies für eine Reaktion 2. Ordnung zu erwarten ist, nimmt oberhalb von 300 °C mit zunehmender NO-Konzentration der Umsatz ab. Da die Gleichgewichtslage unabhängig von der Konzentration des NO ist, muß die Reaktionsordnung der katalysierten Reaktion kleiner als 1 sein, um dieses Verhalten zu erklären. Leider kann die Reaktionsgeschwindigkeit nur bis auf einen NO-konzentrationsunabhängigen Faktor $(1-U_{NO}^A)$ bestimmt werden (siehe Gl. (5-15), $\nu_{NO} = -2$):

$$r_{NO} (1-U_{NO}^A) = \frac{\phi_{NO}^A \dot{V}^0}{2 V_R V^0_{O_2,meil}} \frac{U_{NO}^{n-k}}{1 - U_{NO}^{n-k}} \quad (5-29)$$

Da die Reaktion heterogenkatalysiert ist, bezieht man r besser auf die Masse des Katalysators anstatt auf das Reaktorvolumen:

$$r_m = \frac{V_R}{m_c} r_v \quad (5-30)$$

$$r_m (1 - U_{NO}^{katal}) = \frac{\Phi_{NO}^{katal} \dot{V}^0}{2 m_c V^0 \cdot mol} \frac{U_{NO}^{katal}}{1 - U_{NO}^{katal}} \quad (5-31)$$

In Tab. 7 sind für alle gemessenen Temperaturen und NO-Konzentrationen der experimentell bestimmte NO-Umsatz im Reaktor, der rechnerisch nach Gl. (5-27) ermittelte nicht-katalytische Umsatz, der nach Gl. (5-26) ermittelte katalytische Umsatz und die daraus nach Gl. (5-31) berechnete Reaktionsgeschwindigkeit (bis auf den konstanten Faktor $1 - U_{NO}^{katal}$) für die katalysierte NO-Oxidation aufgeführt. Der Eintrag *) in der Tabelle bedeutet, daß der berechnete Wert für U_{NO}^{katal} gleich oder sogar etwas größer als der Wert für U_{NO}^{nukl} ausfällt. Die Werte für U_{NO}^{katal} und r_m^{katal} können in diesem Fall nicht einwandfrei ermittelt werden, sie liegen allerdings nahe Null.

Die Schwankungen der r_m -Werte bei konstanter Temperatur sind darauf zurückzuführen, daß sehr kleine Änderungen von Φ_{NO} bei hohen Werten von Φ_{NO} gemessen werden müssen. In diesem Fall reichen die gemessenen Volumenbruchdifferenzen an die Grenze der Meßgenauigkeit.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die katalytische Oxidation scheint von der NO-Konzentration unabhängig oder fast unabhängig zu sein, also von nullter Ordnung (oder wenig größer) bezüglich NO. Bis zu 400°C nimmt die Geschwindigkeit der Oxidation mit zunehmender Temperatur zu, die Aktivierungsenergie ist also positiv. Bei höheren Temperaturen wird die Geschwindigkeit wieder kleiner, weil die Rückreaktion in zunehmendem Maße in Erscheinung tritt.

$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Phi_{\text{NO}^{\wedge}}}{\text{vpm}}$	$\frac{U_{\text{NO}^{\text{R. g. g.}}}}{\%}$	$\frac{U_{\text{NO}^{\text{R. n. k.}}}}{\%}$	$\frac{U_{\text{NO}^{\text{R. kat.}}}}{\%}$	$\frac{r_{\text{m. kat.}} (1 - U_{\text{NO}^{\wedge}})}{\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})}$
20	7000	24.3	*)	*)	*)
	6100	22.3	*)	*)	*)
	5150	19.5	*)	*)	*)
	3950	16.0	*)	*)	*)
	2700	12.9	*)	*)	*)
115	8450	10.1	*)	*)	*)
	7000	9.1	*)	*)	*)
	5700	8.1	*)	*)	*)
	4200	5.6	*)	*)	*)
	2550	3.8	*)	*)	*)
200	8950	5.8	5.2	0.6	0.021
	6850	4.9	4.2	0.7	0.019
	5650	3.4	*)	*)	*)
	4150	3.5	2.7	0.8	0.013
	2750	1.8	*)	*)	*)
300	8750	4.9	2.3	2.7	0.095
	6950	5.4	1.8	3.7	0.104
	5550	5.9	1.5	4.5	0.102
	3900	7.1	1.1	6.1	0.098
	2600	7.1	0.7	6.5	0.071
400	8600	7.0	1.2	5.9	0.209
	6300	8.7	0.9	7.9	0.208
	5000	9.9	0.7	9.3	0.197
	3900	11.4	0.6	10.9	0.184
	2350	13.0	0.4	12.7	0.133
450	9100	1.6	1.0	0.6	0.021
	6500	3.0	0.7	2.3	0.060
	5550	1.8	0.6	1.2	0.026
	4000	3.6	0.5	3.1	0.050
	2500	3.8	0.3	3.5	0.035

Tab. 7 : NO-Oxidation im Kreislaufreaktor *) siehe Text

5.6. Nichtkatalysierte Reaktion zwischen NO, NH₃ und O₂ (Blindreaktion)

Das Ergebnis dieser Meßzyklen liefert den Blindwert des Reaktors für die SCR- Reaktionen, d.h. den nichtkatalytischen NO-Umsatz, welcher bei der Ermittlung des katalytischen Umsatzes berücksichtigt werden muß.

5.6.1. Versuchsbeschreibung

Versuchsparameter:

Eingangskonzentrationen:

O ₂	4.9 ... 5.5 Vol-%
NO	9300 ... 9450 vpm ($\phi_{\text{NO}}^{\text{E}}$)
NH ₃	9700 ... 10200 vpm
$\phi_{\text{NH}_3} / \phi_{\text{NO}}$	1.03 ... 1.10
Durchfluß	46 ... 48 Nl/h
Temperaturen	200, 300, 400 °C
Reaktoreinbauten	Al-Drahtnetz, 1 Schicht entspr. 0.75 g von Al ₂ O ₃ -Kugeln ($d_K =$ 2.5 ... 3.5 mm)
Kreislaufverh.	≈ 40 (bei 25°C)

Die Zudosierung von NH₃ wirft im Vergleich zu den oben beschriebenen Versuchen zusätzliche Probleme auf:

- Die Messung des NO_x-Volumenbruchs ist nicht mehr möglich (vgl. 4.2.2.).
- Es erfolgt Bildung von Wasserdampf, welcher an möglichen kälteren Stellen der Apparatur kondensieren kann. Dadurch würden Reaktionen in flüssiger Phase ermöglicht. In Anbetracht der geringen Kondensatmengen sollen solche Reaktionen aber vernachlässigt werden.
- Es erfolgt Abscheidung von Salzen an denjenigen Apparateinnenteilen, deren Temperatur 180°C nicht übersteigt (vgl. 3.4.3.3.). Dies hat mehrere negative Folgen:

- a) Durch Salzbildung wird der Strömungswiderstand am Regulierhahn in der Vergleichsleitung verändert, wodurch Schwankungen im Durchfluß und in der Gaszusammensetzung entstehen. Bei tieferer Reaktortemperatur kann auch die Düse durch Salzpartikeln verstopft werden.
- b) Mitgerissene Salzteilchen verstopfen die Kapillaren im Chemilumineszenzanalysator mit der Folge driftender Meßwerte.
- c) Durch die Abscheidung von Salzen wird die Zusammensetzung des Gasgemisches verändert. Bei den vorliegenden relativ hohen Schadstoff-Konzentration kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Die möglichen Störungen durch Bildung von Ammoniumsalzen erfordern eine schnelle Durchführung der Messungen. Die Meßwerte sind in Anhang C.3. aufgelistet.

5.6.2. Auswertung und Ergebnisse

Bei allen Temperaturen gilt im Rahmen der Meßgenauigkeit

$$\Phi_{\text{NH}_3}^E \approx \Phi_{\text{NH}_3}^A ,$$

d.h. im Reaktor wird kein NH_3 verbraucht. Zur Kontrolle kann das Produktsignal, der H_2O -Peak des Gaschromatographen, herangezogen werden. Hier gilt bei 200 und 300 °C

$$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}^E \approx \Phi_{\text{H}_2\text{O}}^A ,$$

also eine Bestätigung des Befundes. Bei 400 °C findet man hingegen für das H_2O -Signal

$$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}^E < \Phi_{\text{H}_2\text{O}}^A .$$

Im Grunde könnte dies aber auch durch eine Kondensation von H_2O vor dem Dreiwegehahn verursacht werden.

Der NO-Umsatz fällt mit zunehmender Temperatur ab. Wie in Tab. 8 gezeigt, ist der Umsatz nahezu gleich zu demjenigen Umsatz, der bei gleicher NO-Konzentration und Abwesenheit von Ammoniak erzielt wird.

$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	ohne NH_3		ca. 1% NH_3	
	$\frac{\phi_{\text{NO}}^{\text{A}}}{\text{vpm}}$	$\frac{U_{\text{NO}}^{\text{R}}}{\%}$	$\frac{\phi_{\text{NO}}^{\text{A}}}{\text{vpm}}$	$\frac{U_{\text{NO}}^{\text{R}}}{\%}$
200	9350	5.1	8750	5.9
300	9050	3.2	9150	3.2
400	9550	1.5	9450	0.0

Tab. 8 : NO-Umsatz im Reaktor mit und ohne NH_3 -Beteiligung

Die NO-Blindreaktion wird also demnach lediglich durch die NO-Oxidation bestimmt. Eine nichtkatalytische Reduktion von NO oder O_2 durch NH_3 tritt bis zu 400 °C nicht auf.

5.7. Katalysierte Reaktion zwischen NO, NH_3 und O_2 (SCR-Reaktion)

Aus Zeitgründen konnten für die SCR-Reaktion nur noch Messungen bei zwei Temperaturen und einer Konzentration durchgeführt werden.

5.7.1. Versuchsbeschreibung

Versuchsparameter:

Eingangskonzentrationen:

O_2	4.6 ... 5.6	Vol-%
NO	8800 ... 9700	vpm ($\phi_{\text{NO}}^{\text{E}}$)
NH_3	9600 ... 10100	vpm
$\phi_{\text{NH}_3} / \phi_{\text{NO}}$	1.02 ... 1.15	

Durchfluß	46 ... 48	Nl/h
Temperaturen	200 und 300	°C
Reaktoreinbauten	Al-Drahtnetz, 1 Schicht entspr. 0.75 g von Katalysatorpellets (siehe 5.5.1.)	
Kreislaufverh.	1. Düse	≈ 35 (25°C)
	2. Düse	≈ 30 (25°C)

Für die Durchführung der Messungen gilt das in Abschnitt 5.6.1. beschriebene. Die Messungen wurden mit jeweils zwei Düsen durchgeführt, daher werden auch zwei Kreislaufverhältnisse angegeben. Alle Meßwerte sind in Anhang C.4. aufgeführt.

5.7.2. Auswertung und Ergebnisse

5.7.2.1. Reaktionsgeschwindigkeiten

Im Kreislauf-Reaktor laufen mehrere chemische Reaktionen parallel ab ^{1,2)}. Zur Vereinfachung soll das Reaktionsgeschehen in zwei Reaktionsgruppen aufgeteilt werden:

- Oxidation von NO durch O₂
- Reduktion von NO durch NH₃

Gemessen wird der NO-Gesamtumsatz U_{NO}^{ges} im Reaktor.

$$U_{NO}^{ges} = \frac{\Phi_{NO}^E - \Phi_{NO}^A}{\Phi_{NO}^E} \quad (5-32)$$

Der Teilumsatz U_{NO}^{ox} für die Oxidation wurde in Abschnitt 5.5. beschrieben. Mit Hilfe der in Anhang B abgeleiteten Formel

$$U_{NO}^{ox} = 1 - \frac{1}{1 + 1/(1-U_{NO}^{ges}) - 1/(1-U_{NO}^{red})} \quad (5-33)$$

kann der NO-Umsatz für den Fall bestimmt werden, daß keine Oxidation, sondern nur Reduktion stattfinden würde.

Aus diesem Teilumsatz läßt sich die auf die Katalysatormasse bezogene NO-Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für die Reduktion ermitteln (vgl. 5.5.2.2. Gl.(5-31)).

$$r_{NO, m}^{red} (1 - U_{NO}^A) = \frac{\phi_{NO}^A \dot{V}^0}{m_c V^0_{m, m=1}} - \frac{U_{NO}^{red}}{1 - U_{NO}^{red}} \quad (5-34)$$

Eine Bestimmung der Reaktionsordnung, der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie erfordert eine Variation der Konzentrationen und der Temperatur in weiten Grenzen.

Analog zu dem Verfahren für NO läßt sich auch der Umsatz und die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für NH₃ ermitteln. Dabei gilt U_{NH₃, E} = U_{NH₃, A} = U_{NH₃, E} = 0, der Faktor (1-U^A) bei dem Ausdruck zur Ermittlung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit fällt daher weg.

Die Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von NH₃ größer ist als diejenige für die NO-Oxidation.

		NO					NH ₃		
T °C	Düse	$\frac{\phi_{NO}^A}{\text{vpm}}$	$\frac{\phi_{NH_3}^A}{\text{vpm}}$	$\frac{U_{NO, E}}{\%}$	$\frac{U_{NO, A}}{\%}$	$\frac{U_{NO, E}}{\%}$	$\frac{r_m^{red} (1-U^A)}{\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{s})}$	$\frac{U_{NH_3, E}}{\%}$	$\frac{r_m}{\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{s})}$
200	1	8100	9120	15.2	5.4	10.9	0.76	8.2	0.63
200	1	8550	9120	11.9	5.6	7.0	0.49	10.0	0.78
200	2	8500	8760	11.9	5.6	7.0	0.49	11.4	0.87
300	1	5250	4188	45.0	5.9	43.0	3.1	58.7	4.6
300	2	4850	4870	44.9	6.4	42.7	2.8	51.9	4.1
300	2	4950	4918	46.8	6.3	44.8	3.1	49.0	3.7

Tab. 9 : Messung der SCR-Reaktion

5.7.2.2. Einfluß des Kreislaufverhältnisses

Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen Düsen durchgeführt (Kreislaufverhältnisse bei 25°C: Düse 1: ≈ 35 Düse 2: ≈ 30). Aus den hier vorliegenden ersten Messungen, die größere Schwankungen bei den Umsätzen erkennen lassen, ist eine Untersuchung des Einflusses des Kreislaufverhältnisses auf die gemessenen Werte noch nicht möglich. Das laut Literaturangaben geforderte Kreislaufverhältnis für gradien-
tenfreien Betrieb (siehe Abschnitt 3.3.1.) wurde jedoch erreicht, sodaß keine Abhängigkeit der Meßwerte vom Kreis-
laufverhältnis zu erwarten ist.

5.8. Genauigkeitsbetrachtung

In den letzten Abschnitten wurden Umsätze und Reaktions-
geschwindigkeiten bzw. Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten
ermittelt. Im folgenden soll die Genauigkeit der erhaltenen
Werte abgeschätzt werden.

5.8.1. Umsatz

Der Umsatz wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$U_1 = \frac{\phi_1^{\text{gemessen}} - \phi_1^{\text{ausgewaschen}}}{\phi_1^{\text{gemessen}}} = 1 - \frac{\phi_1^{\text{ausgewaschen}}}{\phi_1^{\text{gemessen}}} \quad (5-35)$$

Die Fehlerfortpflanzungsrechnung ergibt für den maximalen
relativen Fehler im Umsatz:

$$\left| \frac{\Delta U_1}{U_1} \right| = \frac{\left| \left[\frac{\phi_1^{\text{ausgewaschen}}}{(\phi_1^{\text{gemessen}})^2} \right] \Delta \phi_1^{\text{gemessen}} \right| + \left| \frac{\Delta \phi_1^{\text{ausgewaschen}}}{\phi_1^{\text{gemessen}}} \right|}{1 - (\phi_1^{\text{ausgewaschen}} / \phi_1^{\text{gemessen}})} \quad (5-36)$$

Da die Messungen von ϕ_1^{NO} und $\phi_1^{\text{NH}_3}$ mit einem Gerät und im gleichen Meßbereich erfolgen, sind die Fehler nicht unabhängig voneinander. Systematische Fehler kompensieren sich gegenseitig, sodaß sich nur die kleineren zufälligen Fehler auf den Umsatz auswirken können. Es werden folgende Fehler angenommen:

$$|\Delta\phi_{\text{NO}}| = 50 \text{ vpm}$$

$$|\Delta\phi_{\text{NH}_3}| = 100 \text{ vpm}$$

Der sich ergebende maximale relative Fehler im Umsatz steigt mit fallender Konzentration im Reaktor und mit fallendem Umsatz. Folgende Werte für NO wurden beispielhaft ausgewählt:

$$\phi_{\text{NO}}^{\text{Reaktor}} = 5000 \text{ vpm}, U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 5 \% \rightarrow |\Delta U_{\text{NO}}^{\text{R}}| = 37 \%$$

$$\phi_{\text{NO}}^{\text{Reaktor}} = 5000 \text{ vpm}, U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 10 \% \rightarrow |\Delta U_{\text{NO}}^{\text{R}}| = 17 \%$$

$$\phi_{\text{NO}}^{\text{Reaktor}} = 5000 \text{ vpm}, U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 20 \% \rightarrow |\Delta U_{\text{NO}}^{\text{R}}| = 7 \%$$

$$\phi_{\text{NO}}^{\text{Reaktor}} = 5000 \text{ vpm}, U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 50 \% \rightarrow |\Delta U_{\text{NO}}^{\text{R}}| = 2 \%$$

$$\phi_{\text{NO}}^{\text{Reaktor}} = 9000 \text{ vpm}, U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 10 \% \rightarrow |\Delta U_{\text{NO}}^{\text{R}}| = 10 \%$$

Für NH_3 liegen nur zwei Wertepaare vor:

$$\phi_{\text{NH}_3}^{\text{Reaktor}} = 5000 \text{ vpm}, U_{\text{NH}_3}^{\text{R}} = 50 \% \rightarrow |\Delta U_{\text{NH}_3}^{\text{R}}| = 4 \%$$

$$\phi_{\text{NH}_3}^{\text{Reaktor}} = 9000 \text{ vpm}, U_{\text{NH}_3}^{\text{R}} = 10 \% \rightarrow |\Delta U_{\text{NH}_3}^{\text{R}}| = 19 \%$$

Die angegebenen Fehler gelten nur für direkt gemessene Umsätze. Wird ein Teilumsatz aus dem Gesamtumsatz und anderen Teilumsätzen berechnet, ist der Fehler entsprechend größer.

5.8.2. Reaktionsgeschwindigkeit

Für NO können die Reaktionsgeschwindigkeiten nur bis auf den konstanten Faktor $(1-U_{\text{NO}}^{\text{R}})$ ermittelt werden. Für NH_3 gilt hingegen $(1-U_{\text{NH}_3}^{\text{R}}) = 1$, sodaß man direkt die Reaktionsgeschwindigkeit erhält.

Für die Ermittlung des Fehlers wird von folgender Gleichung ausgegangen:

$$r_m = \frac{1}{m_k} (\dot{n}^{\text{NO}} - \dot{n}^{\text{NH}_3}) = \frac{1}{m_k} \frac{\dot{V}^{\text{NO}}}{V^{\text{NO}}} (\Phi^{\text{NO}} - \Phi^{\text{NH}_3}) \quad (5-38)$$

Der maximale relative Fehler ergibt sich zu:

$$\left| \frac{\Delta r_m}{r_m} \right| = \left| \frac{\Delta m_k}{m_k} \right| + \left| \frac{\Delta V^{\text{NO}}}{V^{\text{NO}}} \right| + \left| \frac{\Delta (\Phi^{\text{NO}} - \Phi^{\text{NH}_3})}{\Phi^{\text{NO}} - \Phi^{\text{NH}_3}} \right| \quad (5-39)$$

Es werden folgende maximale absolute Fehler angenommen:

$$\begin{aligned} |\Delta (\Phi_{\text{NO}}^{\text{NO}} - \Phi_{\text{NO}}^{\text{NH}_3})| &= 100 \text{ vpm} \quad *) \\ |\Delta (\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{NO}} - \Phi_{\text{NH}_3}^{\text{NH}_3})| &= 200 \text{ vpm} \\ |\Delta m_k| &= 0.001 \text{ g} \\ |\Delta V^{\text{NO}}| &= 1.5 \text{ Nl/h} \quad **) \end{aligned}$$

Die maximalen relativen Fehler für r_m betragen daher:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{NO}}^{\text{NO}} &= 5000 \text{ vpm} , U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 5 \% \rightarrow |\Delta r_{\text{NO},m}| = 41 \% \\ \Phi_{\text{NO}}^{\text{NH}_3} &= 5000 \text{ vpm} , U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 10 \% \rightarrow |\Delta r_{\text{NO},m}| = 21 \% \\ \Phi_{\text{NO}}^{\text{NH}_3} &= 5000 \text{ vpm} , U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 20 \% \rightarrow |\Delta r_{\text{NO},m}| = 11 \% \\ \Phi_{\text{NO}}^{\text{NH}_3} &= 5000 \text{ vpm} , U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 50 \% \rightarrow |\Delta r_{\text{NO},m}| = 5 \% \\ \Phi_{\text{NO}}^{\text{NH}_3} &= 9000 \text{ vpm} , U_{\text{NO}}^{\text{R}} = 10 \% \rightarrow |\Delta r_{\text{NO},m}| = 13 \% \\ \Phi_{\text{NH}_3}^{\text{NO}} &= 5000 \text{ vpm} , U_{\text{NH}_3}^{\text{R}} = 50 \% \rightarrow |\Delta r_{\text{NH}_3,m}| = 7 \% \\ \Phi_{\text{NH}_3}^{\text{NH}_3} &= 9000 \text{ vpm} , U_{\text{NH}_3}^{\text{R}} = 10 \% \rightarrow |\Delta r_{\text{NH}_3,m}| = 23 \% \end{aligned}$$

Wie bereits bei der Fehlerbetrachtung für den Umsatz steigt die Genauigkeit mit steigendem Umsatz und steigender Konzentration im Reaktor.

*) Angabe des Geräteherstellers

**) 0.2 sec Ablesefehler für Blasenähler

Um eine hohe Meßgenauigkeit zu erreichen, muß also eine große Konzentrationsdifferenz zwischen Reaktorein- und -ausgang vorliegen. Die Konzentrationsdifferenz darf allerdings nicht so groß werden, daß Temperatur- oder Konzentrationsgradienten in der Katalysatorschüttung auftreten oder die Rückreaktion merklich wird.

Werden für homogen ablaufende Reaktionen auf das Reaktorvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt, erhöht sich der relative maximale Fehler um 10%, da die Ungenauigkeit des ausgenutzten Reaktionsvolumens hinzukommt.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde ein Kreislaufreaktor für kinetische Untersuchungen heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen konstruiert und gebaut. Es handelt sich um einen Differential-Reaktor, in welchem ein äußerer Gaskreislauf durch einen Frischgas-Treibstrahl erzwungen wird. Wegen der Verwendung des Treibstrahl-Prinzips konnte auf den Einbau bewegter Teile zur Gasumwälzung im Kreislauf verzichtet werden. Es war daher möglich, den Reaktor vollständig aus Glas anzufertigen. Dadurch wird der Einsatz für Untersuchungen mit korrosiven Gasen wie SO_2 , NO_x oder HCl bis zu Temperaturen von 500°C ermöglicht. Zum Wechsel des eingebauten Katalysators oder zur Reinigung kann der Reaktor in mehrere Teile zerlegt werden. Die dadurch erforderlichen Kugelschliffverbindungen lassen jedoch nur Untersuchungen von Reaktionen bei Normaldruck zu.

Vor dem Einsatz des Reaktors für kinetische Messungen mußte dieser einigen Tests unterzogen werden. Das zum gradientenfreien Betrieb erforderliche Kreislaufverhältnis von etwa 30 kann durch Wahl einer geeigneten Ejektordüse erreicht werden. Bei diesem Kreislaufverhältnis zeigt der Reaktor die Verweilzeitverteilung eines idealen Durchfluß-Rührkessels, sodaß dessen Bilanzgleichung für die Auswertung herangezogen werden kann. Durch Sichtbarmachung der Strömungsverhältnisse mittels Rauch konnte die Anwesenheit von Kurzschlußströmen ausgeschlossen werden.

Mit dem Reaktor wurden Untersuchungen sowohl zur nicht-katalytischen als auch zur katalytischen Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff und Ammoniak/Sauerstoff-Gemischen bei hoher Verdünnung mit Stickstoff durchgeführt. Ziel dieser Messungen war, die Eignung der Apparatur zu Katalysatoruntersuchungen für die selektive katalytische Reduktion (SCR) als ein Verfahren zur Stickoxidminderung in Rauchgasen zu überprüfen. Als Katalysator kam ein Gemisch der Oxide von Eisen, Mangan und Kupfer auf einem Träger aus Aluminiumoxid zum Einsatz.

Die Literaturwerte für Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie der homogenen Oxidation von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff konnten reproduziert werden. Bei Temperaturen zwischen 200 und 500 °C wird die Oxidation durch den eingebauten Kontakt katalysiert. Eine homogene Oxidation von Ammoniak mittels Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid war bis zu einer Temperatur von 400°C nicht nachweisbar. Für die entsprechenden katalytischen Reaktionen konnten aus Zeitgründen nur wenige Meßwerte aufgenommen werden. Es wurde jedoch gezeigt, daß der Reaktor für derartige Untersuchungen geeignet ist.

7. Verbesserungsvorschläge und Ausblick

7.1. Behebung konstruktiver Mängel

Bei der Durchführung der Messungen traten wiederholt Undichtigkeiten in den unter erhöhtem Druck stehenden Anlagenteilen auf, besonders an den Teflon-Schraubverbindungen der Gasmischanlage. Diese Probleme könnten dadurch gemindert werden, daß auf die Mischanlage verzichtet wird und die Gase direkt von den mit Feinregulierventilen versehenen Gasflaschen zum Reaktor geleitet werden. Eine weitere Schwierigkeit ist in der Abscheidung von Ammoniumsalzen an nicht oder zu wenig beheizten Leitungsteilen zu sehen. Durch Austausch der Teflon-Leitungen gegen Aluminium-Leitungen, welche elektrisch beheizt werden können, läßt sich hier Abhilfe schaffen.

7.2. Behebung methodischer Mängel

Der Einsatz von Gaschromatograph und Massenspektrometer zur quantitativen Bestimmung von Gasbestandteilen führt zu großen Meßfehlern, besonders bei kleinen Konzentrationen. Der Einsatz spezifischer Meßgeräte erscheint hier sinnvoll. Besonders wichtig wäre die gleichzeitige Messung von NO und NO_2 in Anwesenheit von NH_3 , einerseits um die Gesamtmenge der Stickoxide im Reaktor zu kennen, andererseits um Reaktionen zwischen NO_2 und NH_3 zu messen. Zu diesem Zweck muß das NH_3 vor dem Chemilumineszenzanalysator abgetrennt werden (siehe Abschnitt 5.2.2.).

7.3. Durchführung weiterer Messungen

Zunächst soll die NO -Oxidation in den einzelnen Leitungsteilen gemessen werden, um die $(1-U_{\text{NO}})$ -Terme aus den ermittelten kinetischen Daten zu eliminieren.

Anschließend muß noch der Einfluß von Katalysatormenge und -anordnung auf die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten geprüft werden. Ziel der nächsten Messungen ist, den Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die NO-Oxidation sowie das Verhalten von NO_2 gegen NH_3 zu untersuchen. Danach kann die SCR-Messung (5.7.) bei verschiedenen Temperaturen und Variation der Konzentrationen aller beteiligten Komponenten durchgeführt werden. Auf diese Weise sind kinetische Parameter wie Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie zugänglich. Da die Messungen zeitaufwendig sind, sollten diese nur an wenigen ausgewählten Katalysatoren durchgeführt werden.

Anhang A

BASIC-Programm zur Erstellung der Durchflußtabelle eines Rotameters mit Kennlinienblatt KL1

Das folgende, für den IBM-PC in Basic geschriebene Programm erstellt für Rotameter mit Kennlinienblatt KL1 eine Durchflußtabelle für Gase. Die Nummer des Rotameters muß im Unterprogramm "Kennnummer Rotameter" (ab Zeile 2400) zusammen mit einer weiteren Zeilennummer für die RESTORE-Anweisung aufgeführt sein. In der angegebenen Zeilennummer sind die Kennwerte des Rotameters in einer DATA-Liste eingetragen, und zwar die vollständige Rotameterkennzeichnung, Material, Durchmesser (in mm), Masse (in g), Dichte (in $\text{g}/(\text{cm})^3$) und Korrekturfaktor für den Schwebekörper, die Zahl der Parameterpaare (h;m) (h: Ablesehöhe in mm; m: Eingangsparameter für Kennlinienblatt), sowie die Parameterwertepaare (h;m) (siehe Datenblätter zu den Rotametern).

Zur Berechnung der Durchflußtabelle müssen weiterhin folgende Gasdaten bekannt sein:

- Temperatur
- Druck
- Dichte bei Normalbedingungen
- Viskosität bei Meßbedingungen

Das Programm gibt die Durchflußtabelle aus. Ein Beispiel ist am Ende des Listings abgedruckt. Dabei bedeuten:

- Wert : Ablesehöhe für den Schwebekörper in mm
- M : Parameterwert gemäß Datenblatt (dimensionslos)
- QM : Massenstrom durch Rotameter in g/h
- QV : Volumenstrom bei Meßbedingungen in l/h
- QN : Volumenstrom bei Normalbedingungen in Nl/h

Alle fünf Werte werden für jede Zeile I (1 ... ZAHL) der Tabelle zur Weiterverarbeitung (z.B. Erstellen einer Splinefunktion für graphische Darstellung) gespeichert, und zwar:

- Wert in der Variablen FELD(1,I)
- M in der Variablen FELD(2,I)
- QM/1000 in der Variablen FELD(3,I)
- QV in der Variablen FELD(4,I)
- QN in der Variablen FELD(5,I)

- Anhang A -

```
10 REM *****
20 REM * ROTAMETER-BERECHNUNG *
30 REM *****
40 REM Erstellen der Durchflusstabelle
50 REM nur für Rotameter mit Kennlinienblatt KL1
60 REM für Gase mit bekannter Dichte und Viskosität
70 REM Wolfgang Schäfer 19.08.1986
100 REM *** Hauptprogramm *****
110 GOSUB 1000:REM Vorbereitung
120 GOSUB 1200:REM Eingabe Rotameter
130 GOSUB 1400:REM Dateneingabe
140 GOSUB 1600:REM Berechnung RO,W,MRU
150 GOSUB 1800:REM Berechnung QM,QV,QN
160 GOSUB 2000:REM Ausgabe Bildschirm
170 GOSUB 2600:REM Ausgabe Drucker
180 GOTO 10000:REM Programmende
190 STOP
1000 REM *** Vorbereitung *****
1010 CLS
1020 OPTION BASE 1
1030 DIM KL1 (31,15)
1040 RESTORE 5210
1050 FOR I=1 TO 15
1060   FOR J=1 TO 31
1070     READ KL1(J,I)
1080   NEXT J
1090 NEXT I
1100 PRINT"Durchflussberechnung Rotameter"
1110 PRINT"nur für Gase"
1120 PRINT"(nur gültig für Rotameter mit Kennlinienblatt KL1)"
1130 PRINT
1140 RETURN
1200 REM *** Eingabe Rotameter *****
1210 INPUT"Kennnummer Rotameter ";KN
1220 GOSUB 2400:REM Kennnummer Rotameter
1230 READ ROT$,MAT$,DS,MS,ROS,F,ZAHL
1240 IF DS=0 THEN PRINT ROT$
1250 IF DS=0 THEN GOTO 10000
1260 DIM FELD(5,ZAHL)
1270 FOR I=1 TO ZAHL
1280   READ FELD(1,I),FELD(2,I)
1290 NEXT I
1300 PRINT"Rotameter ";ROT$
1310 PRINT"Schwebekörper:"
1320 PRINT"  Material   : ";MAT$
1330 PRINT"  Durchmesser: ";DS;" mm"
1340 PRINT"  Masse       : ";MS;" g"
1350 PRINT"  Dichte      : ";ROS;" g/(cm)^3"
1360 PRINT
1370 RETURN
1400 REM *** Dateneingabe *****
1410 INPUT"Temperatur [Celcius] ";TEMP
1420 INPUT"Druck      [hPa] ";DRUCK
1430 INPUT"Dichte (bei Normalbedingungen) [g/(cm)^3] ";RON
1440 INPUT"Viskosität (bei der gewählten Temperatur) [mPa*s] ";VIS
1450 RETURN
1600 REM *** Berechnung von RO,W,MRU *****
1610 RO=RON*(273/(273+TEMP))*(DRUCK/1013)
1620 PRINT"Dichte bei ";TEMP;" Grad Celcius und ";DRUCK;" hPa : ";RO;" g/(cm)^3"
1630 W=SOR(MS*RO*(1-RO/ROS))
1640 MRU=319*F*VIS/W
1650 PRINT
1660 RETURN
1800 REM *** Berechnung von QM,QV,QN *****
1810 FOR I=1 TO ZAHL
1820   GOSUB 2200:REM Berechnung ALPHA
1830   FELD(3,I)=ALPHA*11.27*DS*W:REM QM
1840   FELD(4,I)=FELD(3,I)/RO:REM QV
1850   FELD(5,I)=FELD(4,I)*(273/(273+TEMP))*(DRUCK/1013):REM QN
1860 NEXT I
1870 RETURN
```

- Anhang A -

```
2000 REM *** Ausgabe Bildschirm *****
2010 PRINT
2020 PRINT"Wert [mm]      M          QM [g/h]      QV [l/h]      QN [l/h]"
2030 PRINT"
2040 PRINT"-----"
2050 FOR I=1 TO ZAHL
2060   PRINT USING"###.#      #.###      ###.###      ###.###      ###.###";
      FELD(1,I);FELD(2,I);FELD(3,I)*1000;FELD(4,I);FELD(5,I)
2070 NEXT I
2080 PRINT
2090 RETURN
2200 REM *** Berechnung ALPHA *****
2210 RESTORE 5410
2220 J=0
2230 J=J+1
2240 READ MT
2250 IF MT<>FELD(2,I) THEN GOTO 2230
2260 RESTORE 5610
2270 K=0
2280 K=K+1
2290 READ T2
2300 IF ((T2<MRU) AND (K<15)) OR (K=1) THEN GOTO 2280
2310 RESTORE 5610
2320 FOR L=1 TO (K-1)
2330   READ T1
2340 NEXT L
2350 HI1=LOG(KL1(J,K-1))
2360 HI2=LOG(KL1(J,K))-LOG(KL1(J,K-1))
2370 HI3=(LOG(MRU)-LOG(T1))/(LOG(T2)-LOG(T1))
2380 ALPHA=EXP(HI1+HI2*HI3)
2390 RETURN
2400 REM *** Kennnummer Rotameter *****
2410 RESTORE 5810
2420 IF KN=6251 THEN RESTORE 6010
2430 IF KN=10253 THEN RESTORE 6020
2440 IF KN=3274 THEN RESTORE 6030
2450 IF KN=6453 THEN RESTORE 6040
2460 IF KN=3969 THEN RESTORE 6050
2470 IF KN=1794 THEN RESTORE 6060
2480 IF KN=6105 THEN RESTORE 6070
2490 IF KN=10252 THEN RESTORE 6080
2500 IF KN=14170 THEN RESTORE 6090
2510 RETURN
2600 REM *** Ausgabe Drucker *****
2610 LPRINT"Durchflussberechnung für Rotameter ";ROT$
2620 LPRINT"Schwebekörper:Material      : ";MAT$
2630 LPRINT"      Durchmesser: ";DS;" mm"
2640 LPRINT"      Masse      : ";MS;" g"
2650 LPRINT"      Dichte     : ";ROS;" g/(cm)^3"
2660 LPRINT
2670 LPRINT"Temperatur      : ";TEMP;" Grad Celcius = ";TEMP+273;" K"
2680 LPRINT"Druck           : ";DRUCK;" hPa = ";DRUCK/1013;
2690 LPRINT" atm = ";DRUCK*760/1013;" Torr"
2700 LPRINT"Gasnormdichte: ";RON;" g/(cm)^3"
2710 LPRINT"Gasdichte     : ";RO;"g/(cm)^3"
2720 LPRINT"Viskosität    : ";VIS;"mPa*s"
2730 LPRINT
2740 LPRINT
2750 LPRINT"Wert [mm]      M          QM [g/h]      QV [l/h]      QN [l/h]"
2760 LPRINT"
2770 LPRINT"-----"
2780 FOR I=1 TO ZAHL
2790   LPRINT USING"###.#      #.###      ###.###      ###.###      ###.###";
      FELD(1,I);FELD(2,I);FELD(3,I)*1000;FELD(4,I);FELD(5,I)
2800 NEXT I
2810 LPRINT
2820 RETURN
```

- Anhang A -

```
5000 REM *** DATA-Listen zum Rotameterprogramm *****
5200 REM *** Datenblatt KL1 -ALPHA-Werte *****
5210 DATA .022,.0255,.0285,.033,.0375,.041,.0445,.0495,.055,.061,.073,.085,.096,
.108,.121,.132,.145,.166,.19,.215,.245,.27,.295,.34,.38,.42,.455,.52,.6,.67,.74:
REM KL1-25
5220 DATA .0198,.0225,.0255,.0295,.034,.038,.0415,.0455,.051,.057,.069,.08,.093,
.104,.116,.128,.138,.162,.187,.21,.24,.265,.29,.33,.37,.415,.45,.51,.59,.67,.73:
REM KL1-40
5230 DATA .0165,.0185,.0215,.025,.0285,.032,.036,.04,.0455,.051,.062,.073,.085,.
096,.108,.12,.13,.155,.18,.205,.23,.255,.28,.32,.365,.41,.445,.5,.58,.66,.72:REM
KL1-60
5240 DATA .011,.0135,.016,.0193,.0225,.0255,.0285,.033,.038,.043,.053,.063,.074,
.085,.096,.108,.12,.145,.167,.19,.22,.245,.27,.31,.35,.395,.43,.49,.57,.64,.71:R
EM KL1-100
5250 DATA .0068,.0084,.0102,.013,.016,.019,.022,.026,.031,.036,.045,.055,.065,.0
75,.086,.097,.107,.135,.155,.18,.205,.23,.255,.295,.33,.38,.42,.47,.54,.62,.69:R
EM KL1-160
5260 DATA .0044,.0054,.0066,.0084,.0106,.013,.0155,.0195,.0235,.0285,.037,.046,.
056,.065,.075,.086,.097,.12,.143,.165,.19,.215,.24,.275,.313,.355,.395,.45,.52,.
6,.66:REM KL1-250
5270 DATA .00273,.0034,.0041,.0053,.0066,.0082,.0098,.0125,.016,.0195,.0277,.036
,.045,.054,.0635,.074,.084,.105,.127,.15,.173,.195,.22,.255,.29,.33,.37,.42,.49,
.56,.63:REM KL1-400
5280 DATA .00184,.00225,.0027,.0035,.0044,.0054,.0066,.0082,.0106,.0133,.02,.027
,.035,.043,.052,.061,.072,.092,.112,.133,.153,.175,.197,.232,.268,.305,.34,.395,
.46,.53,.6:REM KL1-600
5290 DATA .0011,.00135,.00165,.00215,.0027,.0033,.004,.005,.0064,.008,.012,.0166
,.0225,.0285,.0355,.043,.052,.07,.088,.107,.125,.145,.165,.198,.23,.265,.3,.345,
.41,.48,.54:REM KL1-1000
5300 DATA .00069,.00085,.00103,.00134,.00168,.00208,.0025,.0031,.004,.005,.0074,
.0105,.014,.018,.0225,.0275,.0335,.047,.062,.077,.094,.113,.13,.16,.19,.22,.25,.
29,.35,.415,.475:REM KL1-1600
5310 DATA .00044,.00054,.00066,.00086,.00108,.00132,.0016,.002,.0026,.00325,.004
8,.0066,.009,.0115,.0145,.0175,.0215,.03,.04,.052,.064,.08,.095,.12,.145,.17,.19
6,.236,.285,.34,.395:REM KL1-2500
5320 DATA .00028,.00035,.00044,.00053,.00068,.00083,.001,.00125,.0016,.00202,.00
3,.0042,.0056,.0072,.009,.011,.0135,.0185,.025,.032,.04,.05,.06,.077,.097,.118,.
143,.173,.21,.255,.3:REM KL1-4000
5330 DATA .00018,.00024,.00029,.00036,.00044,.00055,.00066,.00084,.00107,.00135,
.002,.00278,.00375,.0048,.006,.0074,.009,.0125,.0165,.0215,.027,.033,.04,.0518,.
064,.079,.095,.12,.15,.185,.222:REM KL1-6000
5340 DATA .00011,.00014,.00019,.00021,.00026,.00033,.00036,.0005,.00064,.0008,.0
0118,.00165,.00222,.00285,.0036,.0044,.0054,.0074,.0099,.0127,.016,.0197,.0238,.
0308,.0385,.047,.0565,.071,.092,.115,.14:REM KL1-10000
5350 DATA .00009,.00012,.00015,.00018,.00023,.00028,.00034,.00043,.00055,.00067,
.00099,.00138,.00185,.0024,.003,.00365,.00445,.0062,.0083,.0106,.0134,.0165,.019
8,.0258,.032,.039,.047,.059,.076,.095,.118:REM KL1-12000
5400 REM *** M-Werte KL1 *****
5410 DATA .02,.022,.024,.027,.03,.033,.036,.04,.045,.05,.06,.07,.08,.09,.1,.11,.
12,.14,.16,.18,.2,.22,.24,.27,.3,.33,.36,.4,.45,.5,.55:REM M-Werte KL1
5600 REM *** MRU-Werte KL1 *****
5610 DATA 25,40,60,100,160,250,400,600,1000,1600,2500,4000,6000,10000,12000:REM
MRU-Werte KL1
5800 REM *** Fehlermeldung Rotameter *****
5810 DATA "Rotameter nicht im Verzeichnis","",0,0,0,0,0:REM Fehlermeldung Rotame
ter
6000 REM *** Rotameter-Kenndaten *****
6010 DATA "L0,025/1,9-6251","Titan",1.6,.0149,4.5,.982,14,36.2,.027,41.5,.03,47.
6,.033,54.2,.036,63.2,.04,74.5,.045,84,.05,101.9,.06,120.6,.07,136.3,.08,157.5,.
09,175.1,.1,190,.11,211.4,.12
6020 DATA "L10/400-10253","Korund",6.35,.6585,3.85,1,20,15.5,.027,17.8,.03,20.5,
.033,22.8,.036,26.5,.04,30.5,.045,35,.05,41.3,.06,48.8,.07,55.8,.08,62.8,.09,70.
3,.1,78,.11,86,.12,102.5,.14,119.3,.16,136,.18,155,.2,174.3,.22,191,.24
6030 DATA "L0,16/10-3274","Korund",1.59,.0103,3.85,1,16,18.5,.06,25.9,.07,34.7,.
08,44.8,.09,54.1,.1,63.2,.11,71.2,.12,88.7,.14,102,.16,113.7,.18,127.8,.2,142.8,
.22,155.8,.24,175.4,.27,190,.3,204.1,.33
6040 DATA "L4/160-6453","Korund",6.35,.6585,3.85,1,17,18.1,.02,21.4,.022,24.9,.0
24,31,.027,37,.03,42.3,.033,47.6,.036,55.1,.04,62.1,.045,70.3,.05,83.9,.06,97.4,
.07,111.2,.08,126.4,.09,143.3,.1,164.8,.11,187.4,.12
```

- Anhang A -

```

6050 DATA "L0,25/14-3969","Korund",1.59,.0103,3.85,1,17,19.5,.07,25.4,.08,32.2,.
09,37.8,.1,43,.11,49,.12,61.2,.14,74.1,.16,87.9,.18,98.6,.2,111.4,.22,121.7,.24,
137.2,.27,152.1,.3,167.5,.33,183.9,.36,200.8,.4
6060 DATA "L0,04/3-1794","Korund",1.59,.0103,3.85,1,10,42.3,.05,57.7,.06,78.8,.0
7,97.5,.08,110,.09,121.5,.1,140.1,.11,156.1,.12,184.4,.14,205,.16
6070 DATA "L40/1600-6105","Korund",9.53,2.225,3.85,1,24,12.3,.022,13.8,.024,15.8
,.027,17.3,.03,18.8,.033,20.8,.036,23.3,.04,26,.045,29.3,.05,34.3,.06,40,.07,47.
3,.08,52,.09,59,.1,65,.11,71,.12,84,.14,97.3,.16:REM siehe Fortsetzung
6075 DATA 109.8,.18,121.3,.2,135,.22,146.5,.24,163.5,.27,183.3,.3:REM Fortsetzun
g Dataliste L40/1600-6105
6080 DATA "L10/400-10252","Korund",6.35,.6585,3.85,1,20,15.8,.027,18,.03,20.5,.0
33,23.3,.036,27.3,.04,31.5,.045,35.5,.05,41.8,.06,49.3,.07,56,.08,63,.09,70.5,.1
,78,.11,86.3,.12,102.5,.14,119.5,.16,136,.18,154.8,.2,174,.22,190.5,.24
6090 DATA "L63/2400-14170","Korund D10",9.53,2.225,3.85,1,24,19.5,.033,21,.036,2
2.5,.04,24.8,.045,27,.05,30.5,.06,35,.07,39,.08,43.5,.09,47.8,.1,52.5,.11,56.8,.
12,66,.14,74.3,.16,83,.18,91,.2:REM siehe Fortsetzung
6095 DATA 100,.22,108.5,.24,121,.27,134,.3,148,.33,160.5,.36,177.3,.4,196.3,.45:
REM Fortsetzung Rotameter L63/2400-14170
10000 REM *** Programmende *****
10010 BEEP
10020 END

```

Durchflussberechnung für Rotameter L4/160-6453

```

Schwebekörper:Material   : Korund
                    Durchmesser: 6.35 mm
                    Masse       : .6585 g
                    Dichte      : 3.85 g/(cm)^3

```

```

Temperatur   : 25 Grad Celcius = 298 K
Druck        : 980 hPa = .9674235 atm = 735.2418 Torr
Gasnormdichte: .001251 g/(cm)^3
Gasdichte    : 1.108716E-03 g/(cm)^3
Viskosität   : .0182 mPa*s

```

Wert [mm]	M	QM [g/h]	QV [l/h] Testbed.	QN [l/h] Normbed.
18.1	0.020	9.860	8.893	7.881
21.4	0.022	12.127	10.938	9.694
24.9	0.024	14.790	13.339	11.822
31.0	0.027	18.832	16.985	15.054
37.0	0.030	23.564	21.253	18.836
42.3	0.033	28.585	25.782	22.850
47.6	0.036	33.745	30.436	26.975
55.1	0.040	41.563	37.488	33.224
62.1	0.045	49.908	45.014	39.894
70.3	0.050	59.643	53.795	47.676
83.9	0.060	76.444	68.948	61.106
97.4	0.070	94.491	85.225	75.532
111.2	0.080	113.881	102.715	91.032
126.4	0.090	131.918	118.983	105.450
143.3	0.100	151.891	136.998	121.416
164.8	0.110	173.198	156.215	138.447
187.4	0.120	193.883	174.872	154.983

Anhang B

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

Die Stoffbillanz für die Leitkomponente k im idealen Durchfluß-Rührkessel bei nur einer chemischen Reaktion j ergibt für den Umsatz $U_{k,j}$

$$U_{k,j} = 1 - \frac{1}{1 + Da_{k,j}} = 1 - \frac{1}{1 + (V_{R,j} r_{k,j}) / (c_{k,0} \dot{V}_{0,k})} \quad (B-1)$$

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

$$U_{k,ges} = 1 - \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^N (V_{R,j} r_{k,j}) / (c_{k,0} \dot{V}_{0,k})} \quad (B-2)$$

Die Glieder $(V_{R,j} r_{k,j}) / (c_{k,0} \dot{V}_{0,k})$ in Gl. (B-2) 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. (B-1) umgestellt.

$$\frac{V_{R,j} r_{k,j}}{c_{k,0} \dot{V}_{0,k}} = \frac{1}{1 - U_{k,j}} - 1 \quad (B-3)$$

*) $U_{k,j}$ sollte auf keinen Fall mit dem Umsatz bei alleiniger Reaktion j bei den Reaktoreingangsbedingungen der Gesamtreaktion verwechselt werden!

- Anhang B -

Einsetzen von (B-3) in (B-2) führt zu

$$U_{k, \text{gesamt}} = 1 - \frac{1}{\sum_{j=1}^N [1/(1-U_{k,j})] - (N-1)} \quad (\text{B-4})$$

Laufen nur zwei Reaktionen parallel ab, vereinfacht sich (B-4) zu

$$U_{k, \text{gesamt}} = 1 - \frac{1}{1/(1-U_{k,1}) + 1/(1-U_{k,2}) - 1} \quad (\text{B-5})$$

Ist der Umsatz $U_{k,1}$ bekannt, so kann $U_{k,2}$ aus $U_{k, \text{gesamt}}$ berechnet werden.

$$U_{k,2} = 1 - \frac{1}{1 + 1/(1-U_{k, \text{gesamt}}) - 1/(1-U_{k,1})} \quad (\text{B-6})$$

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 C

Meßwerte für die in Kapitel 5 beschriebenen Versuche

C.1. Meßwerte zu 5.4. (nichtkatalytische NO-Oxidation)

T °C	V^0 Nl/h	Φ_{O_2} %	Φ_{NOx} vpm	Φ_{NO}^E vpm	Φ_{NO}^A vpm
20	45.9	5.2		9300	6600
	47.2	5.3	9500	7450	5550
	46.6	5.2	8450	6700	5150
	47.2	5.5	6900	5450	4300
	46.3	5.5	5350	4350	3500
	45.9	5.8	3600	2900	2500
200	47.2	5.7		9850	9350
	47.2	5.5	9450	7500	7150
	47.2	5.6	7500	6000	5750
	47.9	5.7	5500	4400	4250
	47.9	5.6	3900	3050	3000
300	46.3	6.1		9350	9050
	47.2	6.1	9350	7300	7100
	47.2	5.5	7450	5950	5850
	47.2	5.6	5150	4150	4100
	46.9	5.4	3500	2800	2800
400	47.2	6.0		9700	9550
	46.6	6.1	9550	6850	6750
	46.9	6.1	7650	5600	5500
	47.2	6.1	5600	4150	4100
	47.6	6.1	3600	2650	2650

- Anhang C -

C.2. Meßwerte zu 5.5. (katalytische NO-Oxidation)

T °C	V^0 Nl/h	Φ_{O_2} %	Φ_{NOx} vpm	Φ_{NO^E} vpm	Φ_{NO^A} vpm
20	47.2	4.9		9250	7000
	46.6	4.9	9300	7850	6100
	46.6	5.0	7550	6400	5150
	46.6	5.1	5550	4700	3950
	46.9	5.1	3650	3100	2700
115	46.9	4.9		9400	8450
	46.6	4.9	9400	7700	7000
	46.3	5.1	7500	6200	5700
	46.9	5.1	5500	4450	4200
	46.6	5.1	3250	2650	2550
200	47.2	4.8		9400	8450
	47.2	5.0	9150	7200	6850
	46.9	5.1	7400	5850	5650
	47.2	5.2	5400	4300	4150
	47.2	5.3	3600	2800	2750
300	47.2	4.6		9200	8750
	47.2	4.7	9400	7350	6950
	47.2	4.8	7500	5900	5550
	46.9	4.9	5300	4200	3900
	47.2	5.0	3600	2800	2600
400	46.9	4.6		9250	8600
	46.6	4.7	9200	6900	6300
	46.6	4.8	7250	5550	5000
	46.6	4.9	5700	4400	3900
	47.2	5.0	3500	2700	2350
450	47.2	4.6		9250	9100
	47.2	5.0	9150	6700	6500
	47.2	5.1	7600	5650	5550
	47.2	5.1	5500	4050	4000
	47.2	5.2	3550	2600	2500

C.3. Meßwerte zu 5.6. (Blindreaktion)

$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{V^{\circ}}{\text{Nl/h}}$	$\frac{\Phi_{\text{O}_2}}{\%}$	$\frac{\Phi_{\text{NO}}^{\text{EE}}}{\text{vpm}}$	$\frac{\Phi_{\text{NO}}^{\text{A}}}{\text{vpm}}$	$\frac{\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{EE}}}{\text{vpm}}$	$\frac{\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{A}}}{\text{vpm}}$
200	46.4	5.1	9300	8750	10200	10300
300	46.4	5.5	9450	9150	9700	9800
400	45.9	4.9	9400	9400	10100	10200

C.4. Meßwerte zu 5.7. (SCR-Reaktion)

$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{V^{\circ}}{\text{Nl/h}}$	Düse	$\frac{\Phi_{\text{O}_2}}{\%}$	$\frac{\Phi_{\text{NO}}^{\text{EE}}}{\text{vpm}}$	$\frac{\Phi_{\text{NO}}^{\text{A}}}{\text{vpm}}$	$\frac{\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{EE}}}{\text{vpm}}$	$\frac{\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{A}}}{\text{vpm}}$
200	46.4	1	4.8	9550	8100	9900	9100
200	46.4	1	5.6	9700	8550	10100	9100
300	47.1	1	5.4	9550	5250	10100	4200
200	46.7	2	5.0	9650	8500	10000	8800
300	47.7	2	4.6	8800	4850	10100	4900
300	47.1	2	4.6	9300	4950	9600	4900

Anhang D

Verzeichnis verwendeter Größenbezeichnungen, Indices und Abkürzungen

D.1. Symbole und SI-Einheiten verwendeter physikal. Größen und Umrechnung verwendeter Einheiten in SI-Einheiten

Symbol	Größe	SI-Einheit/Umrechnung
A	Fläche, Oberfläche	m^2
c	(molare) Konzentration	$mol\ m^{-3}$ $1\ mol\ l^{-1} = 10^3\ mol\ m^{-3}$
c_R	Reibungsbeiwert Ejektorpumpe	-
Da_r	Damköhler'sche Kenngröße 1. Art	-
d	Durchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie	$J\ mol^{-1}$
H	Verweilzeitspektrum	s^{-1}
h	Höhe (Ablesehöhe Rotameter)	m
I	Impuls (des Treibstrahls)	$kg\ m\ s^{-1}$
k	Reaktionsgeschw.konstante	versch. Einheiten
L	(Gesamt-)länge	m
l	Länge	m
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	$Pa = kg\ m^{-1}\ s^{-2}$ $1\ bar = 10^5\ Pa$
r	(Äquivalent-)reaktionsgeschw.	versch. Einheiten
r_w, r_i	Stoffmengenänderungsgeschw.	versch. Einheiten
T	Temperatur	K $x\ ^\circ C = (x+273.15)\ K$
t	Zeit	s $1\ min = 60\ s$ $1\ h = 3600\ s$
U	Umsatz	- $1\ \% = 10^{-2}$
V	Volumen	m^3 $1\ l = 10^{-3}\ m^3$
v	(Gas-)geschwindigkeit	$m\ s^{-1}$

- Anhang D -

ϵ	Öffnungswinkel des Diffusors	(rad)	
			$1^\circ = \pi/180$ (rad)
η	Wirkungsgrad des Diffusors	-	
η_{KR}	Kreislaufverhältnis	-	
λ	Durchflußzahl	-	
λ_R	Rohrreibungszahl	-	
μ	reziprokes Durchsatzverhältnis	-	$(\mu^{-1} = \eta_{KR})$
ν	stöchiometrischer Faktor	-	
ξ	Gütezahl der Ejektorpumpe	-	
ξ_R	Widerstandsbeiwert	-	
ρ	(Gas-)dichte	kg m^{-3}	
σ	eine Hilfsgröße	-	
τ	Verweilzeit	1 s	
ϕ	Volumenbruch	-	
			$1\% = 10^{-2}$
			$1 \text{ vpm} = 10^{-6}$

D.2. Naturkonstanten

R	allgemeine Gaskonstante	$8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
---	-------------------------	---

D.3. Indices

A	Fläche
A	Dreiwegehahn in Stellung A (Reaktorausgang)
c	(molare) Konzentration
D	Düse (Ejektordüse)
E	Dreiwegehahn in Stellung E (Reaktoreingang)
eff	effektiv
F	Fangdüse
f	fluide Phase
ges	gesamt
i	beliebige Komponente
j	Nummer der chemischen Reaktion
K	Katalysator
kat	katalytisch

- Anhang D -

L	Leitung
LR	Leitung + Reaktor
M	Mischanlage
m	Masse
mol	molar
N	Kennzeichnung für Normalbedingungen bei Volumeneinheiten (Nm ³ , Nl)
n.k.	nichtkatalytisch
ox	Oxidation
R	Reaktor
red	Reduktion
schütt	Katalysatorschüttung
T	Treibstrahl
uml	Umlauf
V	Volumen
0	Kennzeichnung von Normalbedingungen (z.B. V ⁰)
0	Kennzeichnung von Anfangsbedingungen (z.B. c ⁰)

D.4. Abkürzungen

CL	Chemilumineszenzanalysator
GC	Gaschromatograph
MS	Massenspektrometer
RG	Reaktionsgeschwindigkeit
SCR	selektive katalytische Reduktion

Anhang E

Literaturverzeichnis

- 1 J.M.Smith
Chemical Engineering Kinetics
McGraw-Hill, 2. Aufl., Tokyo 1970
- 2 E.Fitzer.W.Fritz
Technische Chemie
Eine Einführung in die chemische Reaktionstechnik
Springer-Verlag, 2. Aufl., Berlin 1982
- 3 R.Adler. J.Nelles. B.Kubias, et.al.
Chem.Techn. 30,9 (1978) 441
- 4 R.Adler, J.Nelles. C.Salzer. K.-D.Henkel
Chem.Techn. 31.4 (1979) 177
- 5 D.Dreyer. G.Luft
Chemie-Technik 11.9 (1982) 1061
- 6 G.Luft. R.Römer. H.Röder
Chem.-Ing.-Tech. 45,9+10 (1973) 596
- 7 R.Adler. J.Nelles. B.Kubias
Chem.Techn. 31,1 (1979) 15
- 8 H. Sommers
Chem.-Ing.-Tech. 43.21 (1971) 1176
- 9 D.Dreyer. G.Luft
Chemie-Technik 13.4 (1984) 123
- 10 J.Rotta
Forsch.Ing.-Wes. 23.4 (1957) 157

- Anhang E -

- 11 H.Dubbel
Taschenbuch für den Maschinenbau
Springer-Verlag, 13.Aufl., Berlin 1974
- 12 B.Hochstein, B.Retzlaff, W.Weisweiler
Staub-Reinhalt.Luft [im Druck]
- 13 A.F.Hollemann, E.Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
W. de Gruyter, 91.-100. Aufl., Berlin 1971
- 14 W.L.Jolly
The Inorganic Chemistry of Nitrogen
W.A.Benjamin Inc., 1. Aufl., New York 1964
- 15 Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie
Verlag Chemie, 8. Aufl., Berlin 1934
- 16 F.A.Cotton, G.Wilkinson
Anorganische Chemie
Verlag Chemie, 4. Aufl., Weinheim 1982
- 17 J.P.Stringaro
Chimia 35,6 (1981) 231
- 18 E.Weber, K.Hübner
Anwenderreport Rauchgasreinigung
VDI-Verlag, Düsseldorf 1986
- 19 M.Schrod, J.Semel, R.Steiner
Chem.-Ing.-Tech. 57,9 (1985) 717
- 20 B.Retzlaff
persönliche Mitteilung

- Anhang E -

- 21 B.Eck
Technische Strömungslehre
Springer-Verlag, 6. Aufl., Berlin 1961

- 22 G.Wedler
Lehrbuch der Physikalischen Chemie
Verlag Chemie, 2. Aufl., Weinheim 1985