

Kinetische Modellierung der Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$   
an Eisen-Zeolith-Katalysatoren  
in Abgasen der Salpetersäureproduktion

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christian Perbandt  
aus Würgassen

genehmigt von der

Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der Prüfung

08. Juli 2011

Prüfungskommission

Vorsitz:

Prof. Dr.-Ing. Alfons Esderts

Hauptberichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Mitberichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

## Zusammenfassung

Mit der Erkenntnis der Handlungsnotwendigkeit, die Erderwärmung zu verlangsamen, sind im Rahmen der Dritten Parteienkonferenz der UNFCCC (Third Conference of Parties, COP-3) in Kyoto (Japan) verbindliche Ziele zur Reduzierung von Treibhausgasen beschlossen worden. Zu diesen Treibhausgasen zählt neben Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) u. a. Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), dessen Klima schädigende Wirkung in etwa 300-mal größer ist als die des  $\text{CO}_2$ . Weltweit werden ca. 20 Mio. Tonnen pro Jahr  $\text{N}_2\text{O}$  durch natürliche und anthropogene Vorgänge emittiert. Dabei entstehen ca. 400 000 Tonnen  $\text{N}_2\text{O}$  pro Jahr als Abgas bei der Salpetersäureproduktion, die somit die größte industrielle Prozessquelle von  $\text{N}_2\text{O}$  darstellt. Die Uhde GmbH entwickelte unter dem Markennamen EnviNOx<sup>®</sup> und DeN<sub>2</sub>O<sup>®</sup> hocheffiziente Verfahren zur Minderung von Stickoxiden aus den Abgasen der Salpetersäureproduktion. Entsprechend den vorherrschenden Abgasbedingungen in den Salpetersäureanlagen, kommt bei einer Verfahrensvariante die katalytische Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  an Eisen-Zeolith-Katalysatoren zum Einsatz. Die Implementierung dieser Verfahren wird entweder durch die Gesetzgebung oder die Möglichkeit zur Teilnahme am Emissionshandel bestimmt. Folglich sind diese Verfahren technisch zu optimieren, um die Prozessimplementierung technisch und wirtschaftlich zu erleichtern.

Für die Optimierung der eingesetzten Reaktoren steht bisher kein reaktionskinetisches Modell zur Verfügung, welches die Kinetik als auch die Stofftransportlimitierungen bei der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung am eingesetzten Katalysator hinreichend genau beschreibt. Gegenstand dieser Arbeit ist deshalb die kinetische Beschreibung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung an einem industriell hergestellten Eisen-Zeolith-Katalysator bei der Anwendung in Abgasen der Salpetersäureproduktion. Dazu wird auf Basis von systematisch durchgeführten Laborversuchen ein Reaktormodell erarbeitet, welches die Abhängigkeit der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung unter Berücksichtigung relevanter Prozessparameter beschreibt und die Übertragung der ermittelten Zersetzungskinetik auf Miniplant-Versuche mit einem Scale-up Faktor von ca. 100 erlaubt.

Abschließend werden mithilfe der erarbeiteten Kinetik zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung unter Berücksichtigung des Druckverlusts verschiedene Reaktortypen (Festbett und Monolith) miteinander verglichen. Mittels des erarbeiteten Reaktormodells und der entwickelten Kinetik der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung können zukünftig technische Großanlagen zur Abgasreinigung beim Einsatz in der Salpetersäureproduktion präziser dimensioniert werden. Darüber hinaus bietet das Modell die Möglichkeit, herstellungsbedingte Änderungen in der Katalysatoraktivität sowie der Katalysatorform zu berücksichtigen und auf die neue Situation im technischen Reaktor zu übertragen.

Die besten Dinge im Leben sind nicht die,  
die man für Geld bekommt.

*Albert Einstein*

## **Danksagung**

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal und war Teil eines Forschungsauftrages der Uhde GmbH aus Dortmund.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. T. Turek vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik, der mir die Möglichkeit gab, auf diesem umweltschutzrelevanten Gebiet unter seiner Anleitung zu arbeiten und zu promovieren. Dabei unterstützte er mich durch seine Fachkenntnis, Erfahrung und ein hohes Maß an entgegengebrachtem Vertrauen.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Kunz vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik für die Übernahme des Korreferats und die fortlaufende Unterstützung.

Des Weiteren danke ich der Uhde GmbH, namentlich Herrn Dr. K. J. Caspary und Herrn E. Szonn für die Beauftragung des Forschungsthemas. In diesem Zusammenhang danke ich ebenfalls den Herrn Dres. R. Siefert und M. Schwefer, auch von der Uhde GmbH, für die fachlichen Diskussionen, technischen und wissenschaftlichen Hilfestellungen sowie die kollegiale und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Besonders danken möchte ich meinem Freund und damaligen Bürokollegen Herrn Dr. Robert Güttel für die moralische Unterstützung, wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellung in der kinetischen Modellierung. Weiterer Dank gilt meinen damaligen Kollegen Herrn Dipl.-Ing. C. Greve, Herrn Dr. J. Siebert, Herrn Dipl.-Ing. B. Pfeuffer und Herrn Dr. C. Eisenbeis für die kollegiale Unterstützung. Darüber hinaus danken möchte ich den Technikern R. Schmidt und K. Kielgast für die Ideen und technische Unterstützung beim Bau meiner Versuchsanlage.

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Daniela und unserem Sohn Benedikt für die Unterstützung und das entgegengebrachte Verständnis.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Hintergrund</b>	<b>5</b>
2.1	Entstehung und Umweltrelevanz von Lachgas	5
2.2	Rechtliche Rahmenbedingungen	6
2.3	Entstehung und technische Maßnahmen zur Minderung der Lachgasemissionen bei der Salpetersäureproduktion	6
<b>3</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>13</b>
3.1	Mechanismen und Abhängigkeiten bei der N <sub>2</sub> O-Zersetzung	13
3.2	Katalytische Zersetzung von N <sub>2</sub> O an Eisen-Zeolith-Katalysatoren	15
3.3	Schlussfolgerungen für die Entwicklung eines kinetischen Modells	17
<b>4</b>	<b>Aufbau der Versuchsanlage</b>	<b>19</b>
4.1	Beschreibung der Versuchsanlage	20
4.2	Prozesssteuerung und Sicherheitskonzept	23
4.3	Analytik	25
<b>5</b>	<b>Vorgehen bei der Versuchsdurchführung und der Aufbereitung der Messergebnisse</b>	<b>29</b>
5.1	Verwendete Katalysatoren	29
5.2	Versuchsdurchführung	29
<b>6</b>	<b>Untersuchungen zum Katalysatorverhalten im Versuchsbetrieb</b>	<b>33</b>
6.1	Aktivierung	33
6.2	Katalysator-Konditionierung	44
6.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	46
<b>7</b>	<b>Entwicklung einer Kinetik zur N<sub>2</sub>O-Zersetzung</b>	<b>49</b>
7.1	Intrinsische Kinetik der N <sub>2</sub> O-Zersetzung	49
7.2	Einfluss von Stofftransportvorgängen	62
7.3	Übertragung auf den technischen Reaktor	77

<b>8</b>	<b>Reaktorsimulation</b>	<b>81</b>
8.1	Simulation des Festbett-Reaktors	81
8.2	Simulation des Monolith-Reaktors	85
8.3	Vergleich der Reaktoren	91
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>10</b>	<b>Literatur</b>	<b>103</b>
<b>11</b>	<b>Symbole</b>	<b>111</b>
	<b>Anhang A: Versuchsanlage</b>	<b>115</b>
	<b>Anhang B: Thermodynamik</b>	<b>116</b>
	<b>Anhang C: Temperaturverteilung im Reaktor</b>	<b>117</b>
	<b>Anhang D: Statistik und Messwertaufbereitung</b>	<b>119</b>
	<b>Anhang E: Versuchsbedingungen</b>	<b>121</b>



# 1 Einleitung

Mit der Erkenntnis der Handlungsnotwendigkeit, die Erderwärmung zu verlangsamen, sind im Rahmen der Dritten Parteienkonferenz der UNFCCC (Third Conference of the Parties; COP-3) in Kyoto (Japan) verbindliche Ziele zur Reduzierung von Treibhausgasen beschlossen worden [UNFCCC, 1997]. Zu diesen Treibhausgasen zählt neben Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) u. a. Distickstoffmonoxid (Lachgas,  $\text{N}_2\text{O}$ ), dessen Klima schädigende Wirkung in etwa 300-mal größer ist als die des Kohlenstoffdioxids. Ursache hierfür ist u. a. die hohe Verweilzeit des Gases in der Atmosphäre [Machida, 1994]. Die Staaten der Europäischen Union verpflichteten sich deshalb,  $\text{N}_2\text{O}$  um 8 % bis 2010 (bezogen auf das Niveau von 1990) zu reduzieren [UNFCCC, 1997]. Weltweit werden ca. 20 Mio. Tonnen pro Jahr  $\text{N}_2\text{O}$  durch natürliche und anthropogene Vorgänge emittiert [Perez-Ramirez, 2002]. Dabei entstehen ca. 400 000 Tonnen  $\text{N}_2\text{O}$  pro Jahr als Abgas bei der Salpetersäureproduktion und stellen somit die größte industrielle Prozessquelle von Lachgas dar. Die Menge der entstehenden  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen ermöglicht hierbei den effizienten Einsatz bereits etablierter Methoden zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Entfernung für das Erreichen der im Kyoto-Protokoll definierten Ziele zur Treibhausgasreduktion [Groves, 2006; Perez-Ramirez, 2007].

Die Uhde GmbH entwickelte unter den Markennamen EnviNOx<sup>®</sup> und DeN<sub>2</sub>O<sup>®</sup> hocheffiziente Verfahren zur Minderung von Stickoxiden aus den Abgasen der Salpetersäureproduktion. Diese Verfahren beinhalten die Entfernung von Lachgas, Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) [Uhde, 2009]. Für den Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  stehen hierbei als technische Verfahren die selektiv katalytische Reduktion (SCR) sowie die katalytische Zersetzung zur Verfügung. Diese werden in verschiedenen Salpetersäureproduktionsanlagen wahlweise entsprechend den vorherrschenden Abgasbedingungen eingesetzt. Im Gegensatz zur SCR, bei der  $\text{N}_2\text{O}$  durch die Zugabe von Kohlenwasserstoffen zu Wasser,  $\text{CO}_2$  und Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) reduziert wird, werden bei der Zersetzungsvariante keine zusätzlichen Einsatzstoffe benötigt. Diese Prozessvariante wurde im Jahr 2003 erstmals bei der Agrolinz Melamine International GmbH (heute Borealis Polyolefine GmbH) in Linz (Österreich) installiert und erreicht seitdem hohe  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbauraten [Groves, 2009]. Für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) wird dabei ein mit Eisen beladener Zeolith-Katalysator eingesetzt, welcher kommerziell von der Süd Chemie AG unter dem Produktnamen EnviCat<sup>®</sup>- $\text{N}_2\text{O}$  vertrieben wird [Tissler, 1999; Süd-Chemie AG, 2010].

Die Verfahren zur Abgasreinigung werden primär nicht für die Produktion der Salpetersäure benötigt, so dass eine Implementierung entweder durch eine entsprechende Gesetzgebung [BMU, 2002] oder durch die Möglichkeit der Teilnahme am Emissionshandel [Perez-Ramirez, 2007; UNFCCC, 1997] bestimmt wird. Die Verfahren zur Abgasreinigung sind somit fortlaufend technisch zu optimieren, um die Prozessimplementierung technisch und wirtschaftlich zu erleichtern. Möglichkeiten zur technischen Verfahrensoptimierung bestehen insbesondere in der Wahl eines geeigneten Reaktors [Ertl, 2008]. Dadurch kann beispielsweise die Reaktorgröße bei gleicher  $N_2O$ -Abbauleistung minimiert und Katalysatormaterial eingespart werden. Dies hat eine Kostensenkung zur Folge, wodurch die Bereitschaft der Anlagenbetreiber zur Implementierung dieses Abgasreinigungs-Verfahrens gesteigert werden kann. Dabei stellt die Prozess-Modellierung heute ein anerkanntes Werkzeug zur Durchführung der Optimierung dar [Heck, 2009]. Prozess-Modellierung umfasst in diesem Fall die Beschreibung chemischer Reaktionen, der Reaktionsgeschwindigkeiten (Kinetik), der Limitierungen durch Stofftransport, beeinflusst durch beispielsweise Partikelgröße oder –form, sowie anderer verfahrenstechnischer Einflüsse (Druckverlust, Strömungsverhältnisse, etc.).

Sowohl die Kinetik als auch die Stofftransportlimitierungen weisen für die  $N_2O$ -Zersetzung Abhängigkeiten hinsichtlich Abgaszusammensetzung bzw. des verwendeten Katalysatormaterials auf [Ertl, 2008; Kögel, 2001], die bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt für den im EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren eingesetzten Katalysator noch nicht hinreichend untersucht wurden. Somit steht kein reaktionskinetisches Modell für die Modellierung entsprechender Reaktoren zur Verfügung.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, auf Basis von reaktionstechnischen Untersuchungen die katalytische Zersetzung von  $N_2O$  auf dem im EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren eingesetzten Katalysator unter relevanten Prozessbedingungen mathematisch zu beschreiben. Als Ergebnis wird ein Reaktormodell erwartet, welches die Übertragung der im Labor ermittelten Abhängigkeiten auf die Ergebnisse einer Miniplant ermöglicht. Dabei wird ein Scale-up Faktor von 100 angestrebt.

Zur Bearbeitung der Problemstellung werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit

- eine vollautomatisierte Versuchsanlage mit Online-Analytik konstruiert und gebaut, mit der der im EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren eingesetzte Katalysator unter realen Abgasbedingungen untersucht und die notwendigen Versuchsdaten zur Erstellung und Validierung des mathematischen Modells generiert werden,
- Versuche zur Aktivierung und Desaktivierung (Alterung) des verwendeten Katalysatormaterials durchgeführt, um eine Veränderung des Katalysators

während des eigentlichen Versuchsprogramms zur Ermittlung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungskinetik ausschließen zu können,

- durch Minimierung der Stofftransporteinflüsse mittels adaptierter Versuchsdurchführung die intrinsische Reaktionskinetik getrennt von Stofftransporteinflüssen betrachtet,
- die Einflüsse der Stofftransportvorgänge durch die gezielte Variation der Katalysatorpartikelgröße ermittelt und
- das so im Labor erarbeitete Reaktormodell mit einem im Technikumsmaßstab durchgeführten Referenzversuch validiert.

Abschließend werden in einem theoretischen Ansatz der bisher verwendete Festbett-Reaktor (Schüttung) und ein Monolith-Reaktor (Wabenkörper) mittels der Simulation auf Basis der erarbeiteten Kinetik bei diversen Betriebszuständen unter der Annahme eines realen Salpetersäureabgases miteinander verglichen. Dabei werden besonders auf die durch den Einfluss von Stofftransportlimitierung induzierten Effekte eingegangen und Vor- und Nachteile der Reaktortypen diskutiert.



## 2 Hintergrund

Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ist ein farbloses Gas aus der Gruppe der Stickoxide, bekannt unter dem Trivialnamen „Lachgas“. In älterer Literatur [Römpp; 1996] wird Distickstoffoxid auch als Stickoxydul beziehungsweise Stickoxidul bezeichnet. Das Gas besitzt einen schwachen, süßlichen Geruch und lässt sich leicht zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei  $-88,5\text{ °C}$  siedet und bei  $-90,9\text{ °C}$  zu weißen Kristallen erstarrt [Wiberg, 1985]. In geringen Mengen eingeatmet, ruft das ungiftige Gas einen rauschartigen Zustand und eine krampfartige Lachlust hervor („Lachgas“). Der metastabile Zustand führt schließlich ab einer Temperatur von  $600\text{ °C}$  zum Zerfall in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff. Entzündete Gemische von beispielsweise Ammoniak und  $\text{N}_2\text{O}$  reagieren unter diesen Bedingungen besonders heftig.

### 2.1 Entstehung und Umweltrelevanz von Lachgas

Biologische Prozesse auf der Erde und im Meer stellen mit ca. 13 Millionen Tonnen pro Jahr die primären Quellen der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung dar [Schwefer, 2000; Perez-Ramirez, 2002]. Diese können sowohl natürlich, z. B. durch die mikrobielle Aktivität tropischer und subtropischer Böden, als auch anthropogen, durch eine landwirtschaftliche Nutzung der Böden, bedingt sein. Anthropogene Vorgänge sind dabei für mehr als die Hälfte der jährlichen  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion sicher identifiziert. In der EU entfällt ein Anteil von 57 % der gesamten Emissionen auf die Landwirtschaft, die aufgrund intensiver Bodenbearbeitung und der Verwendung stickstoffhaltiger Düngemittel zur Freisetzung des Lachgases beiträgt [Schwefer, 2000]. Die chemische Produktion (v. a. Caprolactam, Glyoxal, Acrylonitril, Adipin- und Salpetersäure) und die Verbrennung fossiler sowie biogener Energieträger (z. B. Biomasse oder Abfälle) sind weitere Quellen anthropogener  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen [Perez-Ramirez, 2003]. Im Jahr 2008 betrug der Anteil industriell bedingter Lachgasemissionen in der EU ca. 10 % an den gesamten  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen [UNFCCC, 2010]. Ein Fünftel dieser Emissionen ist durch die chemische Industrie, insbesondere die Salpeter- und Adipinsäureproduktion, bedingt [Strogies, 2009].

Lachgas weist ein Erderwärmungspotential von 310 auf und ist somit um das 310-fache klimaschädlicher als  $\text{CO}_2$  (bezogen auf die jeweiligen Massen und einen Betrachtungshorizont von 100 Jahren). Bedingt wird dies durch die hohe Verweilzeit in der Atmosphäre von ca. 150 Jahren und die Eigenschaft, vom Boden reflektierte Strahlung zu absorbieren. Zudem trägt Lachgas in bedeutendem Maße zur Schädigung

der Ozonschicht bei, weil  $\text{N}_2\text{O}$  in der Stratosphäre NO-Radikale bildet, welche den Abbau von Ozon ( $\text{O}_3$ ) katalysieren [Ravishankara, 2009].

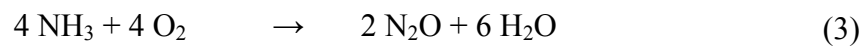
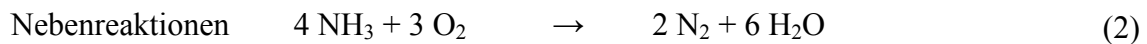
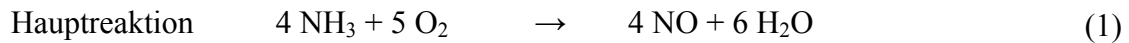
## 2.2 Rechtliche Rahmenbedingungen

Rechtlicher Rahmen der industriellen  $\text{N}_2\text{O}$ -Minderung ist das 1997 in Kyoto (Japan) verabschiedete und von 189 Staaten ratifizierte Zusatzprotokoll zur Ausgestaltung der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (UNFCCC) zur verbindlichen Reduzierung relevanter Treibhausgase [UNFCCC, 1997/2009]. Zu diesen Treibhausgasen zählen neben Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Perfluorkohlenwasserstoffe (HFCs und PFCs) und Schwefelhexafluoride ( $\text{SF}_6$ ). Als Resultat verpflichtete sich die EU, diese fünf Gase um 8 % bezogen auf das Niveau von 1990 bis zum Jahr 2010 (1995 Level von HFCs, PFCs und  $\text{SF}_6$ ) zu reduzieren. Die Rahmenbedingungen des Kyoto-Protokolls sowie deren Umsetzung in nationales Recht bilden die Grundlage für den Emissionshandel in der Europäischen Union und in Deutschland [Perez-Ramirez, 2007]. Die Minderung des Lachgases ist von bedeutender Rolle hinsichtlich der Einhaltung der im Kyoto-Protokoll [UNFCCC, 1997] festgeschriebenen Ziele, weil Lachgas nach  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  zu den wichtigsten Treibhausgasen zählt.

Bezogen auf das Basisjahr 1990 konnten bis 2007 innerhalb der EU die Lachgasemissionen um etwa 25 % gesenkt werden. In Deutschland ist im selben Bezugszeitraum ein Rückgang um 21 % zu verzeichnen [UNFCCC, 2009a]. Dazu tragen hauptsächlich die Maßnahmen zur Emissionsminderung im industriellen Sektor, insbesondere bei der Adipinsäureproduktion, bei. Im Jahr 1997 haben die in Deutschland tätigen Adipinsäure-Produzenten die Nachrüstung der Produktion mit Anlagen zur Emissionsminderung abgeschlossen, wodurch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen aus der chemischen Industrie insgesamt bezogen auf 1990 um über 51 % gemindert werden konnten. Die Emissionsentwicklung seit 1999 wird dabei stark durch die konjunkturelle Entwicklung in der chemischen Industrie beeinflusst [Strogies, 2009].

## 2.3 Entstehung und technische Maßnahmen zur Minderung der Lachgasemissionen bei der Salpetersäureproduktion

Gegenwärtig wird Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) industriell nach dem Ostwald-Verfahren hergestellt, bei dem Ammoniak an Platin-Netz-Katalysatoren mit Luftsauerstoff im so genannten Ammoniak-Brenner oxidiert wird [Behr, 2002] (vgl. Abbildung 1).



Das gewünschte Hauptreaktionsprodukt ist dabei Stickstoffmonoxid (NO), welches zu Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) oxidiert und anschließend in einem Absorptionsturm mit Wasser zur Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) absorbiert wird [Uhde, 2009] (vgl. Abbildung 1). In einer unerwünschten Nebenreaktion entsteht bei der Oxidation von NH<sub>3</sub> neben Stickstoffmonoxid auch Lachgas (N<sub>2</sub>O), welches als inerte Komponente durch den Prozess geführt wird und nicht weiter reagiert. Dieses Lachgas wird zusammen mit Stickstoff, dem überschüssigen Sauerstoff und den Restgehalten an NO<sub>x</sub> (NO und NO<sub>2</sub>), die nicht vollständig im Absorptionsturm zu Salpetersäure abreagiert sind, in die Atmosphäre emittiert. Der Gehalt an N<sub>2</sub>O ist im Rahmen des Produktionsprozesses der Salpetersäure schwer vorherzusagen. Einflussfaktoren, die die Entstehung von Lachgas bestimmen sind die Betriebsweise des Ammoniakbrenners, die Qualität der Pt-Netze sowie der Betriebsdruck der NH<sub>3</sub>-Oxidation, der wiederum vom Design der Salpetersäureanlage abhängt. Ein erhöhter Betriebsdruck hat dabei eine vermehrte Bildung von N<sub>2</sub>O zur Folge [IPCC, 1996]. Je nach Betriebsdruck entstehen die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an N<sub>2</sub>O.

Tabelle 1: Entstehung von N<sub>2</sub>O in Abhängigkeit vom NH<sub>3</sub>-Herstellungsverfahren (Richtwerte) [IPCC, 1996]

Niederdruckverfahren	1 – 5 bar <sub>abs</sub>	4 – 5 kg N <sub>2</sub> O / t HNO <sub>3</sub>
Mitteldruckverfahren	4 – 6 bar <sub>abs</sub>	6 – 7,5 kg N <sub>2</sub> O / t HNO <sub>3</sub>
Hochdruckverfahren	8 – 10 bar <sub>abs</sub>	10 – 20 kg N <sub>2</sub> O / t HNO <sub>3</sub>

Die eingesetzten Platin-Rhodium-Netzkatalysatoren (Pt-Rh-Netzkatalysator) werden während der Reaktion aufgrund des Austrags an aktivem Material verbraucht und sind deshalb in regelmäßigen Intervallen zu ersetzen. Hochdruckanlagen haben mit ca. 3 Monaten kürzere Betriebsintervalle als Mitteldruckanlagen (ca. 6 – 12 Monate) oder atmosphärische Brenner (12 – 24 Monate) [Dittmeyer, 2006].

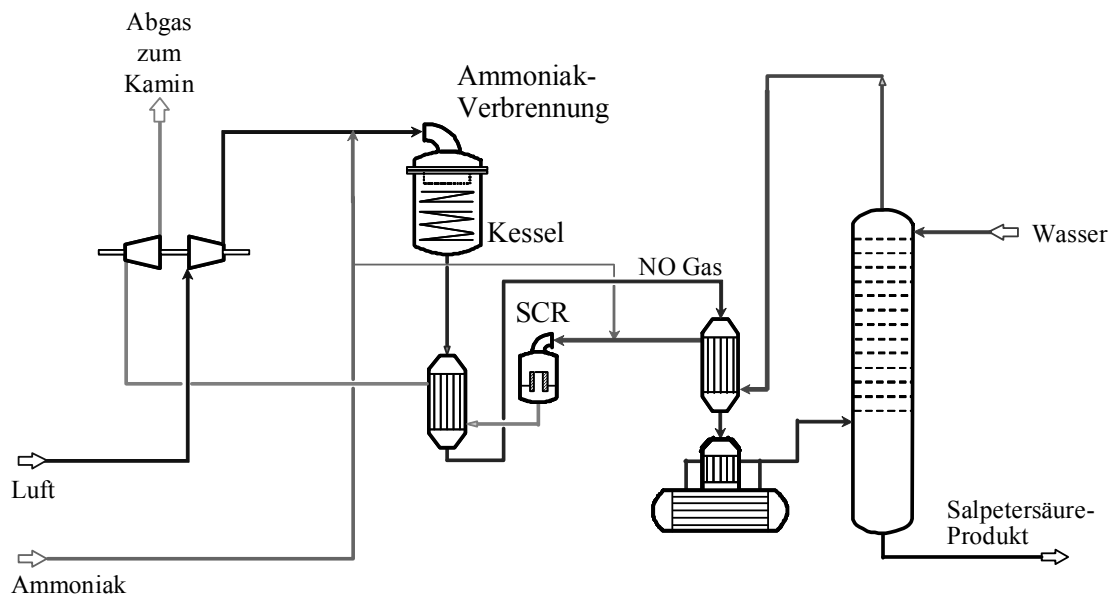


Abbildung 1: Vereinfachtes Verfahrensfliesschema einer Salpetersäureanlage nach dem Ostwald-Verfahren mit im Restgas integriertem SCR-Reaktor zur NO<sub>x</sub>-Reduktion.

Für die Minderung von N<sub>2</sub>O-Emissionen werden prinzipiell drei Verfahrensvarianten unterschieden, die als Primär-, Sekundär- und Tertiärmaßnahmen bezeichnet werden. Einen Überblick über prinzipielle Möglichkeiten der N<sub>2</sub>O-Minderung in Produktionsanlagen der Salpetersäure wird im Folgenden bzw. auch in der Literatur gegeben [Schwefer, 2000; Perez-Ramirez, 2003].

### 2.3.1 Primäre Technologie

Zwecks Vermeidung der Entstehung von N<sub>2</sub>O wird vorgeschlagen, den etablierten Pt-Rh-Netzkatalysator ganz oder teilweise durch alternative, vorzugsweise edelmetallfreie Katalysatoren zu ersetzen [Schwefer, 2000; Perez-Ramirez, 2003]. Allerdings haben sich diese Katalysatoren bisher aufgrund schlechterer Leistungsdaten für die Produktion von Salpetersäure nicht durchgesetzt.

Eine weitere Möglichkeit, die beispielsweise von der Firma Heraeus verfolgt wird, ist die Modifizierung der Pt-Rh-Netzkatalysatoren durch Beimengungen von Palladium. Nach Angaben von Heraeus lassen sich durch diese Technologie (FTC*plus*-Netze) bereits 30 % der N<sub>2</sub>O-Emission vermeiden.

### 2.3.2 Sekundäre Technologie

Sekundäre Technologien zielen auf die N<sub>2</sub>O-Beseitigung im Prozessgas der HNO<sub>3</sub>-Produktion. Dies kann einerseits mittels einer thermischen Zersetzung direkt im



Anschluss an den Ammoniak-Brenner und andererseits durch den Einsatz so genannter Sekundär-Katalysatoren erfolgen, welche direkt hinter den Netzen zur  $\text{NH}_3$ -Oxidation installiert werden.

Die thermische Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  bei Temperaturen von 750 bis 950 °C direkt hinter dem Pt-Rh-Netzkatalysator bedingt eine bauliche Modifikation des Brenners. Dadurch erhöht sich die Verweilzeit des Gases auf ca. 1 – 2 s, wodurch sich das  $\text{N}_2\text{O}$  aufgrund seines metastabilen Zustands bei diesen Temperaturen zersetzt. Dabei werden Minderungen um bis zu 70 % erreicht [Hallen, 2001]. Diese Technologie wurde seitens Norsk Hydro entwickelt und setzt einen ausreichenden Platz zwischen Ammoniakbrenner und Abhitzekeessel voraus [Fareid, 1993]. Die damit verbundenen baulichen Maßnahmen bei bestehenden Anlagen bedingen Mehrkosten für die  $\text{NH}_3$ -Oxidationseinheit und sind aufgrund einer Designänderung oft nicht mit vertretbarem Aufwand zu integrieren [Hallen, 2001].

Eine Alternative zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduzierung im Restgas der  $\text{HNO}_3$ -Produktion ist die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung im Prozessgas der  $\text{HNO}_3$ -Produktion und zwar am günstigsten direkt nach der  $\text{NH}_3$ -Verbrennung. Das Prozessgas weist hier Temperaturen von ca. 900 °C auf, so dass  $\text{N}_2\text{O}$  hier nur einer geringen katalytischen Aktivierung zu seiner Zersetzung bedarf. Die Option, einen Katalysator unterhalb des Pt-Rh-Netzkatalysators zu installieren, wird als so genannte Sekundärmaßnahme von verschiedenen Unternehmen verfolgt (BASF SE, W.C. Heraeus GmbH, Johnson Matthey Plc., Umicore AG & Co. KG. etc.). Die eingesetzten Katalysatoren (Übergangsmetalle auf oxidischen Trägern) müssen eine hohe mechanische und chemische Stabilität aufweisen, so dass ein Austrag des aktiven Materials in die nachfolgenden Anlagenteile (vgl. Abbildung 1) ausgeschlossen werden kann. Dies ist erforderlich, um einerseits Schäden an der Anlage zu verhindern und um andererseits Verunreinigungen im Produkt ( $\text{HNO}_3$ ) auszuschließen [Groves, 2006].

Die Sekundärmaßnahme bietet den Vorteil einer universellen Einsetzbarkeit (prinzipiell für alle Anlagentypen), einer einfachen Installation und eines geringen Katalysatorbedarfs. Im Idealfall ist nur ein Austausch der Füllkörper (Raschigringe) unterhalb der Netzpackungen gegen den Sekundärkatalysator notwendig, so dass keinerlei zusätzliche Apparatelkosten entstehen.

Ein Nachteil der Sekundärmaßnahmen ist allerdings, dass durch den Sekundärkatalysator ein bislang von den entsprechenden Anbietern nur ungenau bezifferter (< 0,5 %) Produktverlust eintreten kann, da der Katalysator bei 900 °C nicht nur  $\text{N}_2\text{O}$ , sondern in unbekanntem Ausmaß auch  $\text{NO}$  zersetzt. Beispielsweise bedingt ein Verlust ca. 1 %  $\text{NO}$  bei einer Anlagenkapazität von 1000 t  $\text{HNO}_3$  pro Tag einen wirtschaftlichen Verlust von ca. 500 000 Euro pro Jahr [Hallen, 2001].

### 2.3.3 Tertiäre Technologie

Eine hocheffiziente Möglichkeit der N<sub>2</sub>O-Minderung bietet der Einsatz einer „tertiären“ („end-of-pipe“) Technologie. Je nach Anlagentyp ergeben sich Abgaskonzentrationen von 100 – 1500 ppm NO<sub>x</sub>, 800 – 2000 ppm N<sub>2</sub>O und 2000 – 30 000 ppm H<sub>2</sub>O, die nun beim Einsatz dieser Verfahrensvariante erstmals, im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Technologien, exakt vor dem Eintritt in die Minderungsmaßnahme gemessen werden können [Groves, 2009]. Zwecks Energierückgewinnung wird das Abgas vor der Restgasturbine in HNO<sub>3</sub>-Anlagen nochmals erwärmt. Eine optimale Position für die Implementierung eines Reaktors zur N<sub>2</sub>O-Minderung ist folglich nach diesem Wärmetauscher und vor der Restgasturbine (vgl. Abbildung 1). Bei dem von der Uhde GmbH unter dem Markennamen EnviNOx<sup>®</sup> vertriebenen Verfahren erfolgt je nach Temperatur entweder eine heterogen-katalytische Zersetzung von N<sub>2</sub>O zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> (T > 430 °C) oder eine Reduktion mit Kohlenwasserstoffen und Ammoniak als Reduktionsmittel (T > 340 °C) [Uhde, 2009; Groves, 2008]. Die in beiden Fällen eingesetzten Katalysatoren, mit Eisen modifizierte Zeolithe der MFI-Struktur, bieten derzeit eine hinreichende Stabilität bis zu einer Temperatur von etwa 610 °C [Baerlocher, 2001; Pieterse, 2005; Pieterse, 2007; Schwefer, 2007]. Dies führt dazu, dass dem Anlagenbetreiber ein System zur Abgasreinigung zur Verfügung gestellt wird, welches hinsichtlich des eingesetzten Katalysators weitestgehend wartungsfrei und zudem positiv im Hinblick auf die Umwelt zu bewerten ist, weil ein Austausch bzw. eine Entsorgung von Katalysatormaterial nicht notwendig wird. Aus der Position der Verfahrensimplementierung ergibt sich weiter der Vorteil, dass eine Kontamination der Produktsäure durch einen möglichen Abrieb des Katalysators ausgeschlossen werden kann [Schwefer, 2007].

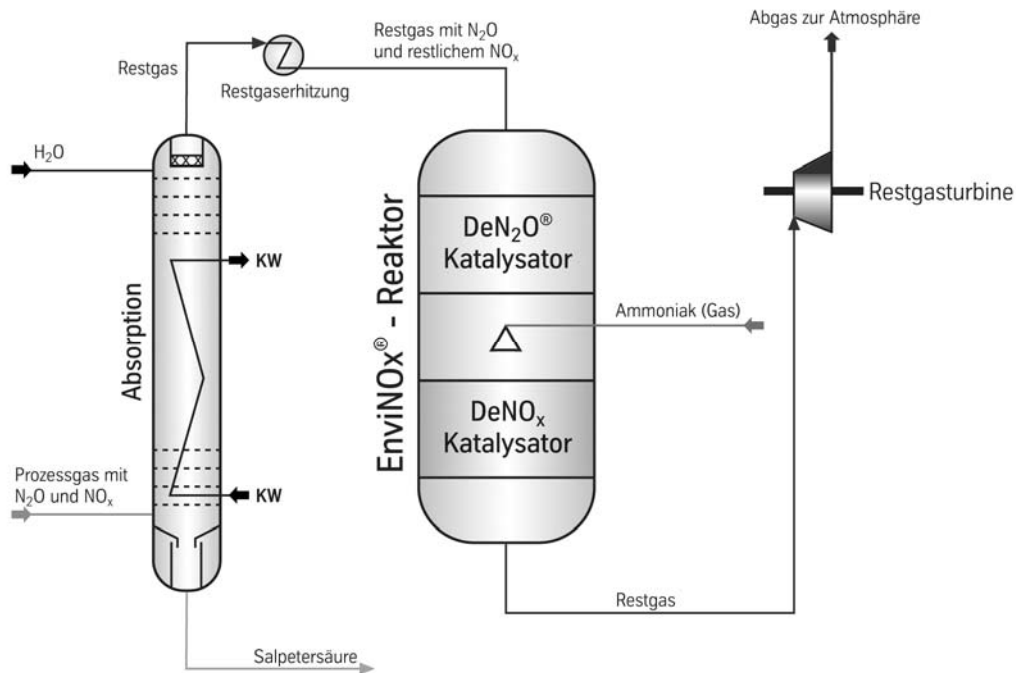


Abbildung 2: Beispiel für eine EnviNOx<sup>®</sup>-Installation in der Zersetzungsvariante mit integrierter DeNOx-Funktion [Uhde, 2009]

Bereits im Jahr 2003 ist von der Uhde GmbH ein technischer Reaktor bei der AMI Agrolinz Melamine International GmbH (heute Borealis Polyolefine GmbH) in Betrieb genommen worden und erreicht bis heute ohne Revision hohe N<sub>2</sub>O-Abbauraten (97 bis 99 %) [Groves, 2006; Schwefer, 2000/05]. Das EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren umfasst stets die Entfernung von N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub>. Im Fall der katalytischen Zersetzung (vgl. Abbildung 2) wird in einer ersten Stufe Lachgas in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> umgesetzt. Anschließend erfolgt die Reduktion von NO<sub>x</sub> zu H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> mittels NH<sub>3</sub>. Eine zusätzliche Installation eines DeNO<sub>x</sub>-Reaktors (vgl. Abbildung 1, SCR-Reaktor) ist aus verfahrenstechnischer Sicht nicht sinnvoll, weil NO<sub>x</sub> einen positiven Effekt auf die N<sub>2</sub>O-Zersetzung besitzt [Kögel, 2001a]. Im Fall der Reduktionsvariante können entweder simultan Ammoniak und Kohlenwasserstoffe (KW) als Reduktionsmittel zugegeben werden oder zuerst NH<sub>3</sub> zur NO<sub>x</sub>-Reduktion und im Anschluss KW zur Reduktion von N<sub>2</sub>O.

In Kombination der genannten Verfahrensvarianten besteht nun die Möglichkeit, ein entsprechendes N<sub>2</sub>O-Minderungsverfahren in ca. 70 % der weltweit betriebenen HNO<sub>3</sub>-Anlagen (derzeit ca. 300) zu integrieren. Durch die Implementierung der genannten Minderungsmaßnahmen könnte bereits eine weltweite Minderung von ca. 90 Millionen Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalente erreicht werden [Lauriente, 2007].



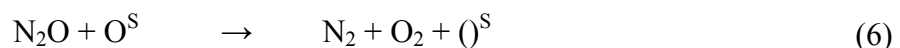
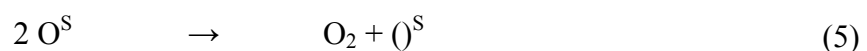
### 3 Stand des Wissens

Die kinetische Modellierung von chemischen Reaktionen kann umso genauer erfolgen, je genauer die tatsächlich ablaufenden Reaktionsmechanismen in dem Modell berücksichtigt werden. Aufgrund der Komplexität der Reaktionsmechanismen und der Tatsache, dass diese oft nicht mit vertretbarem Aufwand im Einzelnen untersucht werden können, müssen jedoch oft vereinfachte und zusammengefasste Mechanismen bei der Modellierung angenommen werden. Dieses Kapitel beschreibt die in der Literatur dargestellten Ergebnisse der bisher durchgeführten Untersuchungen zur Erklärung der Mechanismen bei der N<sub>2</sub>O-Zersetzung, um mithilfe dieser einen mathematischen Ansatz für die kinetische Modellierung entwickeln zu können. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird dafür weitestgehend Literatur berücksichtigt, die wesentlich für die Beschreibung der Vorgänge für den im EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren eingesetzten Katalysator sind.

#### 3.1 Mechanismen und Abhängigkeiten bei der N<sub>2</sub>O-Zersetzung

Die katalytische N<sub>2</sub>O-Zersetzung ist seit den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Dabei standen die Erklärung mechanistischer Aspekte des Reaktionsablaufes der N<sub>2</sub>O-Zersetzung, wie beispielsweise der Zerfall von Lachgas an Pt-Katalysatoren [Kögel, 2001; Cassel, 1930/32], oder die Nutzung der N<sub>2</sub>O-Zersetzung als Testreaktion zur Charakterisierung oxidischer Katalysatoren [Kögel, 2001; Winter, 1969] im Fokus der Arbeiten. Basierend auf diesen Forschungsergebnissen stellte sich der prinzipielle Reaktionsablauf der N<sub>2</sub>O-Zersetzung sowohl an Pt- als auch an oxidischen Katalysatoren wie folgt dar.

In einem ersten Reaktionsschritt reagiert N<sub>2</sub>O am Katalysator zu Stickstoff und atomar adsorbiertem Sauerstoff O<sup>S</sup> (Gl. (4)). Der adsorbierte Sauerstoff wird anschließend entweder durch Rekombination (Gl. (5)) oder durch Reaktion mit N<sub>2</sub>O (Gl. (6)) zu molekularem Sauerstoff umgesetzt.



Die insbesondere an Pt-Katalysatoren experimentell ermittelte Hemmung der N<sub>2</sub>O-Umsetzungsgeschwindigkeit durch zugesetzten Sauerstoff, welcher bereits im Jahr 1934 von Steacie et al. [Steacie, 1934] beschrieben wurde, lässt sich durch die ebenfalls stattfindende dissoziative Adsorption von molekularem Sauerstoff am Katalysator erklären (Gl. (7)).



Neben den Edelmetallkatalysatoren und den oxidischen Kontakten wurde seit Beginn der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts die katalytische Zersetzung von Lachgas an zeolithischen Katalysatoren untersucht. Dabei handelte es sich um mit Eisenionen modifizierte Zeolithe der Y-, Mordenit- bzw. H-Mordenit-Struktur [Leglise, 1984; Slinkin, 1978]. Der für die Pt-Katalysatoren aufgestellte Reaktionsmechanismus konnte an zeolithischen Katalysatoren im Wesentlichen bestätigt werden [Kögel, 2001]. Ab Mitte der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurde mit Bekanntwerden des klimaschädlichen Potenzials von Lachgas im Hinblick auf die Realisierung von industriell einsetzbaren Systemen zur Abgasreinigung geforscht, welche im Vergleich mit Edelmetallkatalysatoren kostengünstiger sind [Nakaji, 1981].

Mit Fokus auf die katalytische Zersetzung von Lachgas in Abgasen mit geringeren N<sub>2</sub>O-Konzentrationen (< 1 Vol%) wurden von Li und Armor [Li, 1992/92a] sowie von Tabata et al. [Tabata, 1992] mit Übergangsmetallionen modifizierte Zeolith-Katalysatoren beschrieben, die eine für die technische Anwendung hinreichende katalytische Aktivität besitzen. Hierbei zeigte sich, dass insbesondere mit Kupfer-Ionen ausgetauschte Zeolithe der MFI-Struktur (Abkürzung abgeleitet vom ersten Zeolith des Gerüsttyps: *Zeolithe Socony Mobile – five*; ZSM-5) eine hohe Aktivität bezüglich der Zersetzung von N<sub>2</sub>O aufwiesen [Turek, 1996]. Im Gegensatz zu den Edelmetallkatalysatoren konnte bei diesen Zeolithen keine Abhängigkeit der N<sub>2</sub>O-Zersetzung von der Sauerstoffkonzentration festgestellt werden, weil die zuvor beschriebene Dissoziation von Sauerstoff an den katalytisch aktiven Zentren des Katalysators offensichtlich nicht stattfindet.

### 3.1.1 Cu-MFI-Katalysatoren

Im Fall von mit Kupfer (Cu) ausgetauschten Zeolithen konnten in Abhängigkeit vom verwendeten Ausgangs-Zeolith, des eingestellten Cu-Austauschgrades und der Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Eingangskonzentrationen, etc.) deutliche Aktivitätsunterschiede der Katalysatoren hinsichtlich des N<sub>2</sub>O-Abbaus festgestellt werden [Kögel, 2001]. Die Katalysatoren zeigten dabei unter trockenen

Abgasbedingungen stets hohe  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbauraten. Allerdings stellten de Correa et al. [de Correa, 1996] bei weiterführenden Untersuchungen fest, dass die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf zum Versuchsgas zu einer deutlichen Abnahme der Zersetzungsaktivität von Cu-MFI-Katalysatoren führt.

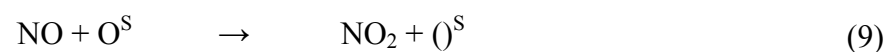
Lintz und Turek [Lintz, 1995] untersuchten die Zersetzung von Lachgas an einem Cu-MFI-Katalysator ( $\text{Cu}/\text{Al} = 0,88$ ). Bei den in diesem Rahmen durchgeführten Messungen der Austrittskonzentration in einem Integralreaktor und einer Gaszusammensetzung von 1000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  in Stickstoff konnten in einem weiten Bereich der Reaktionsbedingungen isotherme Oszillationen der Konzentrationen von Lachgas und des bei der Reaktion gebildeten Sauerstoffs festgestellt werden. Turek [Turek, 1996] bestimmte zudem die Kinetik der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung an überausgetauschten Cu-MFI-Zeolithen mit Hilfe systematischer Messungen in einem gradientenfreien Reaktorsystem (Differentialreaktor). Dabei zeigte sich, dass die isothermen, kinetischen Oszillationen der  $\text{N}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentrationen bereits bei Anwesenheit geringer Mengen an  $\text{NO}$  ( $> 10$  ppm) im gesamten untersuchten Temperaturbereich verlöschen, wobei der Katalysator stationär auf dem Niveau hoher katalytischer Aktivität verweilt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  an Cu-MFI lässt sich in Anwesenheit von  $\text{NO}$  mit Hilfe eines Ansatzes erster Ordnung hinsichtlich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration beschreiben und ist näherungsweise unabhängig von der  $\text{O}_2$ - und  $\text{NO}$ -Konzentration. In Ergänzung zu den kinetischen Messungen im gradientenfreien System wurde in weiteren Arbeiten [Ochs, 1999; Turek, 1998] mit Hilfe einer Reihe von instationären Experimenten und der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) das Phänomen der kinetischen Oszillationen untersucht und ein detaillierter Reaktionsmechanismus aufgestellt, der es ermöglichte, die experimentellen Ergebnisse qualitativ und quantitativ in guter Näherung zu beschreiben.

Ciambelli [Ciambelli, 1996; Pirone, 1997] und Kapteijn et al. [Kapteijn, 1996/97] untersuchten die Anwendbarkeit von Cu-MFI-Zeolithen für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung in Abgasen der Salpetersäureproduktion, jedoch zeigten die Katalysatoren unter realen Abgasbedingungen, besonders bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$ , einen gravierenden Aktivitätseinbruch. Dieser Aktivitätsverlust machte den Cu-MFI-Katalysator für den Einsatz zur Abgasreinigung in Salpetersäureanlagen unattraktiv.

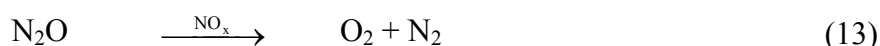
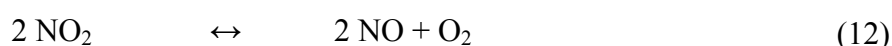
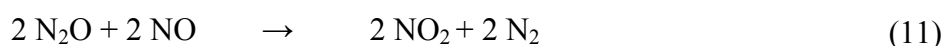
### **3.2 Katalytische Zersetzung von $\text{N}_2\text{O}$ an Eisen-Zeolith-Katalysatoren**

Verschiedene Arbeiten [Li, 1992; Kapteijn 1996/96a & 1997; Chang 1995] zeigten, dass der Einsatz von mit Eisen modifizierten MFI-Zeolithen zur katalytischen Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  zu niedrigeren katalytischen Aktivitäten führten als an Kupfer- oder Kobalt-MFI-Katalysatoren. Allerdings konnte von Kapteijn et al. [Kapteijn, 1997]

nachgewiesen werden, dass der Zusatz von Kohlenmonoxid (CO) den erreichbaren  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz sowohl an Cu-MFI als auch an Eisen(Fe)-MFI erhöht. Während an Kobalt(Co)-MFI-Katalysatoren nur eine geringfügige Zunahme der katalytischen Aktivität bezüglich der Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  bis zu einem äquimolaren CO/ $\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis beobachtet wurde, bewirkt der Zusatz von CO bei der Anwendung von Fe-MFI-Katalysatoren eine drastische Steigerung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsetzungsgeschwindigkeit und ermöglicht dadurch die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  bei Temperaturen, bei denen in Abwesenheit von CO keine Umsetzung stattfinden würde [Kapteijn, 1996a/97]. Darüber hinaus führte der Zusatz einer äquimolaren Menge an NO, welches bereits in  $\text{N}_2\text{O}$ -haltigen Abgasen enthalten ist, an Fe-MFI-Katalysatoren zu einer deutlichen Erhöhung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbauraten. NO soll dabei als Reduktionsmittel wirken und wird zu  $\text{NO}_2$  oxidiert [Tabata, 1992; Kannan, 1994]. Nachstehender Reaktionsmechanismus wird dabei vorgeschlagen [Perez-Ramirez, 2002].



Im Gegensatz dazu zeigten Turek et al. [Kögel, 2001; Schwefer, 2000] erstmals, dass auch geringere Mengen als das zuvor beschriebene äquimolare Einsatzverhältnis an NO/ $\text{N}_2\text{O}$  ausreichen, um die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung entsprechend zu beschleunigen. Bei den in diesem Zusammenhang durchgeführten Versuchen konnten die Komponenten NO und  $\text{NO}_2$  stets im thermodynamischen Gleichgewicht nachgewiesen werden [Perez-Ramirez, 2002b]. Der Katalysator stellt das thermodynamische Gleichgewicht der Komponenten NO und  $\text{NO}_2$  gemäß Gleichung (12) ein und versorgt folglich die in Gleichung (11) dargestellte Teilreaktion mit NO. Diese Eigenschaft des Katalysators wird nachfolgend als „ $\text{NO}_x$ -Effekt“ bezeichnet.



Die Effekte konnten erstmalig von Kögel [Kögel, 2001] ansatzweise in einem kinetischen Modell auf Basis systematisch durchgeführter Versuche für einen selbst hergestellten Fe-Zeolith-Katalysator beschrieben werden. Der dabei angenommene mathematische Ansatz für die Beschreibung der Zersetzungskinetik in Abhängigkeit von den Komponenten  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  konnte zwar die prinzipiellen Abhängigkeiten



beschreiben, jedoch reichte der bei den Untersuchungen generierte Datensatz an Versuchsergebnissen nicht aus, um einen zusammengefassten Ansatz zu definieren, welcher die Konzentrationseinflüsse aller verwendeten Abgaskomponenten in der Summe beschreibt.

Ein weiterer Schwerpunkt im Bereich der Katalysatorforschung zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung an Fe-Zeolith-Katalysatoren liegt auf der Untersuchung der Mechanismen der Zersetzungsreaktion sowie des Einflusses morphologischer und chemischer Eigenschaften des Katalysators auf die Zersetzungsaktivität. Pirngruber und Roy [Pirngruber, 2003/04/06/07; Roy, 2004] untersuchten die Reaktionsmechanismen am Katalysator bei der Zersetzungsreaktion, wobei insbesondere der Mechanismus der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungsreaktion und die Rolle des co-Katalysators ( $\text{NO}_x$ -Effekt) Gegenstand der Forschung waren. Im Gegensatz zu den älteren Arbeiten, in denen der co-katalytische Effekt ausschließlich bei aktiver Zugabe von  $\text{NO}_x$  beschrieben wurde, konnte in aktuellen Arbeiten von Renken et al. [Bulushev, 2006] mittels der TAP-Technik (Temporal Analysis of Products) eine  $\text{NO}_x$ -Spezies auf dem Katalysator nachgewiesen werden, obwohl dieser nicht mit  $\text{NO}_x$  beaufschlagt worden war. Diese auf dem Katalysator gebundene  $\text{NO}_x$ -Spezies wird scheinbar aus  $\text{N}_2\text{O}$  gebildet und moderiert dann die „langsame“  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung in Abwesenheit von  $\text{NO}_x$  in der Gasphase [Prechtl, 2009; Kondratenko, 2006].

Des Weiteren beschäftigten sich nur wenige Arbeiten mit dem hemmenden Einfluss des Wassers ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [Bulushev, 2007]. So beschrieb Kögel erstmalig den Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  auf die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungs kinetik auf Basis von systematisch durchgeführten Versuchen [Kögel, 2001]. Später konnten andere Arbeiten von beispielsweise Hansen et al. [Hansen, 2007a/b] und Heyden et al. [Heyden, 2005a/b & 2006] unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf theoretischer Ebene die Einflüsse der Komponenten  $\text{NO}_x$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beschreiben.

### **3.3 Schlussfolgerungen für die Entwicklung eines kinetischen Modells**

Ein anwendbarer kinetischer Ansatz zur Modellierung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung an Fe-Zeolith-Katalysatoren existiert derzeit noch nicht. Ein praktikabler Ansatz für die Erstellung einer Kinetik der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung scheint mit dem in den Gleichungen (11) bis (13) dargestellten Reaktionsmechanismus bereits zu existieren. Auf Grundlage der Gleichung (13) sollte darauf aufbauend die mathematische Beschreibung des  $\text{NO}_x$ -Effekts, des hemmenden Einflusses von Wasser auf die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung und deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit möglich werden.

Darüber hinaus sind zurzeit keine Arbeiten bekannt, die sich mit der Beschreibung der Stofftransportvorgänge an Fe-Zeolith-Katalysatoren bei der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung beschäftigen, so dass diese ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit in das kinetische Modell zu implementieren sind.

Für die Erstellung des kinetischen Modells kann nicht auf eine bestehende Datenbasis zurückgegriffen werden. Folglich sind zur Ableitung der mathematischen Abhängigkeiten eigene Versuche sowohl für die Erstellung der Kinetik als auch für die Beschreibung der Stofftransportvorgänge erforderlich.

## 4 Aufbau der Versuchsanlage

Für die Durchführung der reaktionstechnischen Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine vollautomatisierte Versuchsanlage mit Online-Analytik für die Untersuchung von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen aufgebaut (Abbildung 3 und Abbildung 4). Dazu wurden die Arbeitspakete Planung, Bau und Inbetriebnahme eigenständig durchgeführt. Abschließend wurde die Versuchsanlage auf Basis einer bereits bei der Uhde GmbH bestehenden analogen Versuchsanlage mittels geeigneter Referenzversuche validiert.

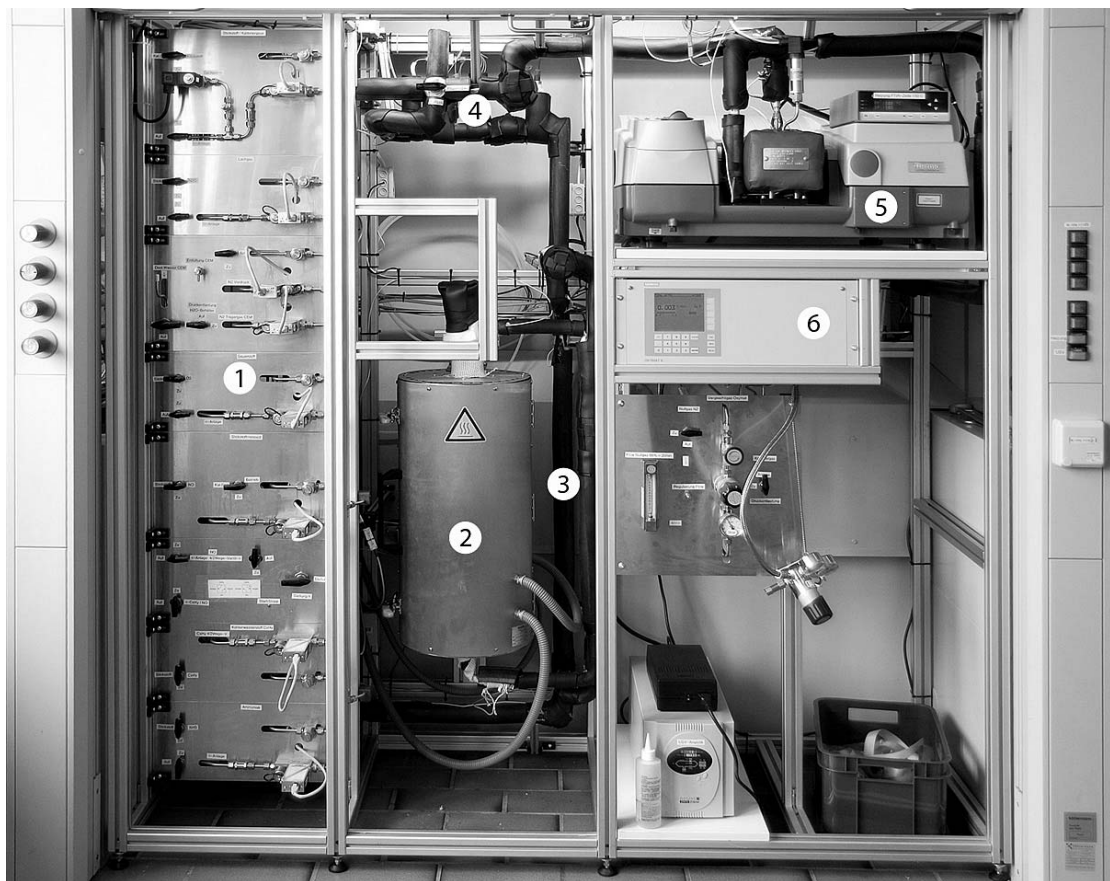


Abbildung 3: Versuchsanlage; 1 Dosierstrecke mit Massendurchflussreglern 2 Ofen mit Reaktor, 3 Reaktorbypass, 4 Druckregelung mit Filtern und Nullgasventil, 5 FTIR-Analytik, 6 Sauerstoffmessung

## 4.1 Beschreibung der Versuchsanlage

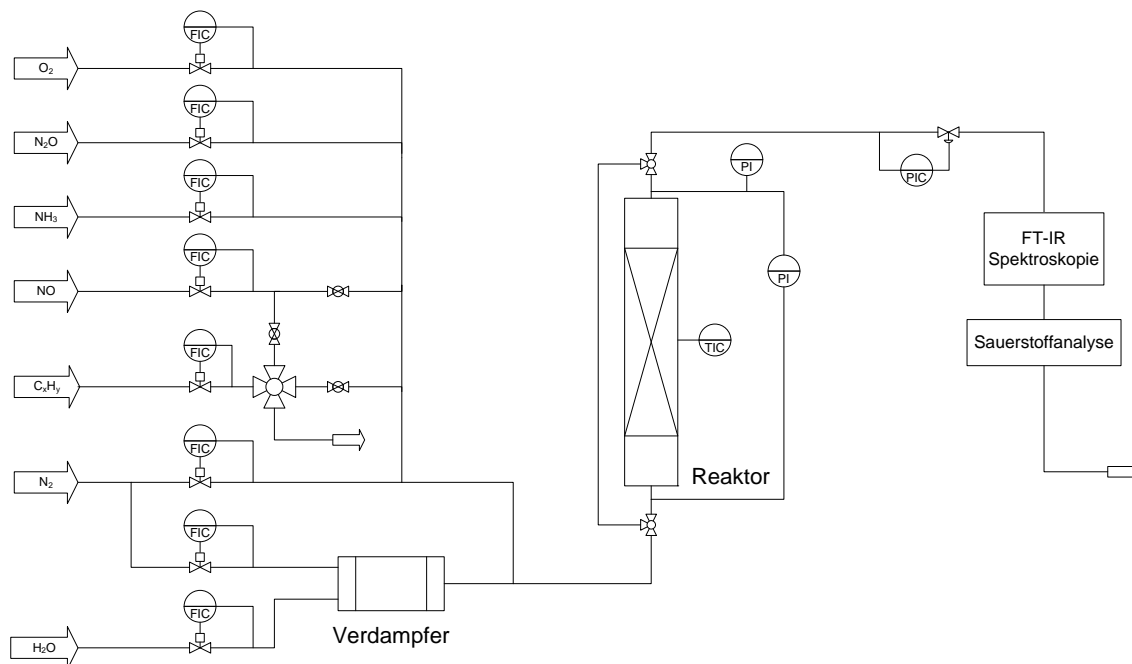


Abbildung 4: Fließschema der Versuchsanlage

### 4.1.1 Dosierstrecke

Die entwickelte Anlage ist so konzipiert, dass typische Abgasbedingungen von Salpetersäureanlagen (vgl. Kapitel 2.3) unter der Verwendung von Prüfgasen simuliert, d. h. synthetisch aus den Komponenten  $N_2O$ ,  $NO_x$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  und  $N_2$  gemischt werden können. Hierzu werden die Gase mit Massendurchflussreglern (MFCs) der Firma Bronkhorst High-Tech dosiert, welche in der Summe bezüglich des Regelbereiches auf einen Gesamtanlagenvolumenstrom von  $2 \text{ l}_N/\text{min}$  ausgelegt sind. Die Komponenten Sauerstoff ( $O_2$ ) und Distickstoffmonoxid ( $N_2O$ ) werden als Reingase verwendet. Die Komponenten Ammoniak ( $NH_3$ ), Stickstoffmonoxid ( $NO$ ) und Kohlenwasserstoffe (KW) werden jeweils als Gasmischungen eingesetzt. Auf diese Weise ist einerseits die Korrosivität der Gase ( $NO$  und  $NH_3$ ) reduziert und andererseits kann von einer Beheizung der Zuleitungen aufgrund der damit verbundenen Erhöhung der Dampfdrücke, insbesondere bei den KWs, abgesehen werden. Darüber hinaus wird ein Entmischungseffekt in den Gasflaschen, bedingt durch eine zu geringe Lagertemperatur bei der Gasentnahme sowie ein Auskondensieren der Gase in den Systemkomponenten (MFCs etc.) bei Störfällen mit Abschaltung der Begleitheizung ausgeschlossen.

Die Komponente Wasser wird als Flüssigkeit dosiert und mittels eines Verdampfersystems (Bronkhorst High-Tech) verdampft. Das Verdampfersystem CEM (*Controlled Evaporation and Mixing*) besteht aus einem Massendurchflussmesser für

die Komponente Wasser und einem entsprechenden Regelventil. Um eine konstante Wasserdosierung gewährleisten zu können, wurde in Vorversuchen eine Druckdifferenz von 0,4 bar zwischen dem H<sub>2</sub>O-Vordruck und dem Anlagendruck als geeignet ermittelt. Zur Bereitstellung des nötigen Wasservordrucks wird ein H<sub>2</sub>O-Vorratsbehälter mit Stickstoff beaufschlagt, dessen Druck über einen elektronischen Druckregler eingestellt wird. Auf diese Weise kann ein konstanter Vordruck auch bei einer Variation des Anlagendrucks sichergestellt werden. Zur Gewährleistung eines pulsationsfreien Verdampfungsprozesses wurde in Vorversuchen die günstigste Verdampfungstemperatur in Abhängigkeit vom Druck ermittelt. Dabei zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 10 K oberhalb des Taupunkts bestmögliche Verdampfungsergebnisse erreicht werden. Für den Betrieb der Anlage wird daher die Verdampfungstemperatur abhängig vom jeweiligen Dampfdruck automatisch mittels der Automatisierungssoftware berechnet und eingestellt. Im Anlagenbetrieb werden das Verdampfungssystem mit Hilfe der Software gesteuert sowie die Verdampfungstemperatur, der Vordruck und die Flussrate überwacht. Somit kann ein Störfall von der Software erkannt und die Wasserzufuhr mittels eines Magnetventils (Zufuhr CEM-System) unterbrochen werden. Die Integration dieser Sicherheitsroutine war notwendig, weil das verwendete Verdampfersystem im Betrieb vermehrt instabil wurde und zuviel Wasser dosiert hatte. Durch diese Vorgehensweise werden nachfolgende Anlagenkomponenten und eingesetzte Katalysatormaterialien vor einer Überdosierung von Wasser sicher geschützt. Aufgrund der im Rahmen der Arbeit erlangten Betriebserfahrung und der schwierigen Konfiguration des Verdampfersystems ist allerdings für zukünftige gleichartige Projekte von einer Verwendung dieser Bauart (CEM-System) abzuraten. Im Gegensatz dazu kann der Einsatz von Doppelkolbenpumpen empfohlen werden, weil die dosierte H<sub>2</sub>O-Menge ausschließlich durch den Kolbenvorschub bedingt ist und nicht separat gemessen werden muss. Das System ist dadurch deutlich unempfindlicher gegen Störungen (Gasblasen etc.).

Nach der Beimischung des verdampften Wassers werden die Rohrleitungen und Systemkomponenten mit einer Temperatur von 120 °C elektrisch beheizt, um ein Kondensieren von Wasser in der Versuchsanlage auszuschließen. Auf eine Anhebung der Begleitheiztemperatur auf ca. 180 °C zwecks Verhinderung der Bildung von Ammoniumsalzen (parallele Verwendung von Stickoxiden und Ammoniak) konnte verzichtet werden, weil im Rahmen dieser Arbeit keine Reaktionen untersucht wurden, die eine parallele Dosierung von Stickoxiden und Ammoniak erforderten.

#### **4.1.2 Reaktor**

Der für die Versuche verwendete Reaktor besteht aus einem Edelstahlrohr (Material 318L, DIN 14435) mit einem Innendurchmesser von 18 mm. Der Reaktor wird mit

einem Rohrofen der Firma Linn Typ FRHT-40/500/1100 mit einer Länge von 500 mm und einem Durchmesser von 40 mm beheizt. Der Rohrofen ist vertikal in der Versuchsanlage angeordnet und der Reaktor wird von oben nach unten (in vertikaler Richtung) durchströmt. In dem Edelstahlrohr ist von oben betrachtet nach zwei Dritteln der beheizten Zone eine Katalysator-Fritte zur Auflage des Katalysators installiert. Diese besteht aus einem querverschweißten Edelstahlnetz mit einer Maschenweite von 50  $\mu\text{m}$  (Material DIN 14435). Oberhalb der Katalysator-Fritte ist in einem Abstand von 20 mm ein Thermoelement mittels einer Swagelok<sup>®</sup>-Verschraubung radial in den Reaktor eingelassen. Die Einlasstiefe des Thermoelements ist so dimensioniert, dass die Temperatur in der Reaktormitte gemessen wird.

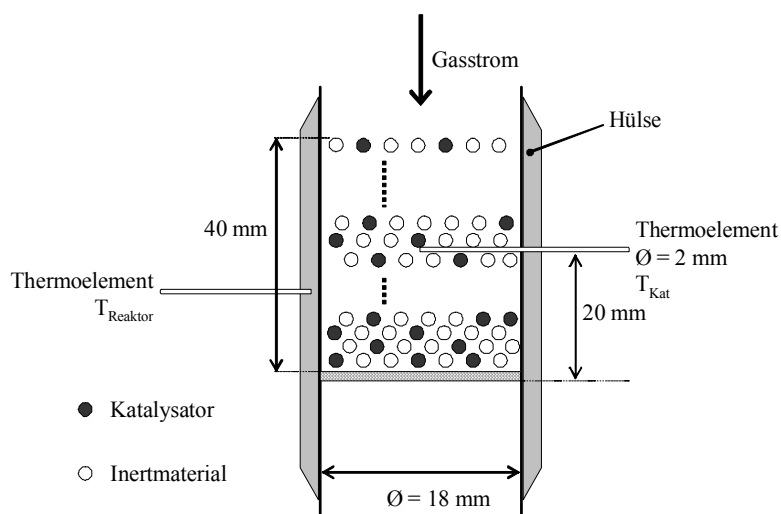


Abbildung 5: Schematische Reaktordarstellung

Die Regelung der Temperatur erfolgt über eine verwendete Kaskadenregelung, die es ermöglicht, die Temperatur in der Reaktormitte (Katalysatortemperatur) mit einer Genauigkeit von 0,1 K zu regeln. Die Führungsgröße der Regelung bildet das Thermoelement in der Reaktormitte (Master). Ein an der Reaktorauswand installiertes Thermoelement (Slave) dient zur Stabilisierung der Regelstrecke. Darüber hinaus bietet eine oberhalb des Katalysatorbodens axial installierte Thermohülse die Möglichkeit, die Temperatur über der Katalysatorschüttung entweder im Gasraum oder in der Katalysatorschüttung (Anfang der Schüttung) zu messen. Diese Temperaturmessung beeinflusst die Temperaturregelung nicht, sondern dient zur Beurteilung der axialen Wärmeverteilung in der Schüttung (vgl. Anhang C: Temperaturverteilung im Reaktor).

### 4.1.3 Druckregelung und Gasaufbereitung

Das Anlagendesign (Abbildung 4) bietet die Möglichkeit, das Reaktionsgas entweder über den Reaktor oder durch einen Bypass zu führen. Durch diese Versuchsanordnung kann zu jeder Zeit ein Bypassbetrieb mittels der installierten 3/2-Wegeventile gewählt und der Reaktor aus der Versuchsanlage ausgebaut werden.

Hinter dem Reaktor wird der Absolutdruck mit einem Präzisionsdrucktransmitter der Firma BD-Sensors (Modell DMP 331i) gemessen. Für die Bestimmung des über die Katalysatorschüttung anfallenden Druckverlusts wird ein Differenzdrucktransmitter (BD-Sensors; Modell DMD 331) verwendet. Der Anlagendruck wird über ein elektrisch betriebenes Druckregelventil gesteuert. Der Ventilsitz ist für einen Volumenstrom von  $2 \text{ l}_N/\text{min}$  bei Drücken von  $1,5 - 13 \text{ bar}_{\text{abs}}$  bezüglich der Durchflussraten ausgelegt (Medium Stickstoff). Vor dem Regelventil sind zwei Filter installiert, um das Ventil und folgende Anlagenteile vor möglichem Abrieb der zu untersuchenden Katalysatoren zu schützen. Der erste Filter besteht aus einem Partikelfilter der Baureihe SS-FCB-TR (Fa. Swagelok) und ist baulich so in die Anlage integriert, dass die Filtereinheit während des Bypassbetriebs ausgetauscht werden kann. Ein zweiter Sintermetallfilter ( $2 \mu\text{m}$ ; Fa. Swagelok), der unmittelbar vor dem Druckregelventil installiert ist, dient dem Schutz des Ventils.

Vor der Analytik im drucklosen Anlagenteil ist ein weiteres 3/2-Wegeventil installiert. Dieses ermöglicht ein unmittelbares Umschalten von Prozessgas- zum Nullgasbetrieb und dient dem Schutz der Analytik. Darüber hinaus kann zu jeder Zeit während des Versuchsbetriebs eine „Nullung“ (Durchströmung mit reinem Stickstoff) der Analytik (vgl. Kapitel 4.3) durchgeführt werden, ohne den Versuchsbetrieb zu unterbrechen.

## 4.2 Prozesssteuerung und Sicherheitskonzept

Zur Realisierung eines vollautomatisierten Versuchsbetriebs wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Prozesssteuerung in der Programmiersprache LabVIEW<sup>®</sup> (National Instruments, Version 8.5) programmiert. Bei der Auswahl der Programmiersprache wurde besonders darauf geachtet, dass diese den nötigen Freiraum für die Realisierung der notwendigen Module bietet und keine Einschränkungen bezüglich der Systemschnittstellen aufweist. Bei der Anschaffung der Systemkomponenten sind ausschließlich Produkte ausgewählt worden, bei denen seitens der Hersteller im Vorfeld die Kommunikationsfähigkeit mit LabVIEW<sup>®</sup> demonstriert werden konnte. Diese Verfahrensweise ermöglichte bereits in einem frühen Stadium des Aufbaus der Anlage ein paralleles Entwickeln der Software und stellte den vollautomatisierten Betrieb der Versuchsanlage sicher. Eine Übersicht der verwendeten Daten-Schnittstellen ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Verwendete Schnittstellen in der Steuerungssoftware

<b>Funktion</b>	<b>Schnittstelle</b>	<b>Protokoll</b>
Eurotherm Temperaturregler	RS232	Motbus RTU
Bronkhorst Flow Bus MFSs Druckregelung CEM	DDE DDE-Server von Bronkhorst	FlowDDE
Thermo Scientific FTIR Spektrometer	DDE	herstellerspezifisiertes Protokoll
Simens Oximat Messwert Messbereich	analog Logik	2 – 20 mA LabVIEW® digital
Temperaturmessung	Spannung	Thermoelement Typ K
Sicherheitstechnik	Logik	digital

Sämtliche durch das Leitsystem aufgenommenen Daten (Messwerte und Alarme) werden in einem Zeitintervall von 10 Sekunden in einer LOG-Datei gespeichert. Mittels dieser Informationen besteht zu jeder Zeit die Möglichkeit, die durchgeführten Versuche nachträglich auf Unstimmigkeiten innerhalb der Prozessabläufe zu untersuchen und den Versuchsablauf zu rekonstruieren. Auf diese Weise sind die Versuchsergebnisse stets schlüssig und können mit hoher Genauigkeit reproduziert werden.

Zur Auswertung der durchgeführten Versuchsreihen steht eine zweite, reduzierte und somit übersichtlichere Messdatendatei zur Verfügung. Diese wird jeweils im Abstand der FTIR-Analysen aktualisiert und enthält ausschließlich Informationen, die für die Auswertung der Versuchsreihen von Relevanz sind. Durch die somit singulär gespeicherten Analyseergebnisse kann eine nachträgliche statistische Datenauswertung ermöglicht und eine Verfälschung der ermittelten statistischen Kenngrößen ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 5.2.2).

Zur Bearbeitung der Aufgabenstellung war ein vollautomatisierter 24 h-Versuchsbetrieb notwendig, um in angemessener Versuchszeit die notwendige Anzahl an Versuchen durchführen zu können. Zu diesem Zweck ist ein entsprechendes Rezeptdateien-Modul in die Anlagensteuerung integriert, welches die Durchführung von automatisierten Reihenversuchen (z. B. Temperaturvariationen bei konstanten Eingangskonzentrationen) ermöglicht. Mittels dieses Moduls werden Rezepturen eingelesen, die



entsprechende Versuchsparameter enthalten und nach einer festgelegten Routine abgearbeitet werden.

Die Komponenten der Versuchsanlage sind in ein einheitliches Sicherheitskonzept integriert, welches einen unbeaufsichtigten Betrieb der Anlage ermöglicht. Auch das Sicherheitskonzept wurde im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet und entsprechend der für die Bundesrepublik Deutschland geltenden DIN-Vorschriften geprüft [DIN, 2003].

### 4.3 Analytik

Für die Gasanalyse wird ein FTIR Spektrometer (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) der Firma Thermo Scientific (Modell Nicolet 6700 FTIR Spectrometer) verwendet. Das Spektrometer ist mit einem DTGS Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) ausgestattet, der mittels mehrstufiger Peltier-Elemente gekühlt wird und somit wartungsfrei arbeitet. Das Gerät wird mit einer 2 m-Gaszelle (Firma Thermo Scientific, 2 m Strahlenlänge) betrieben, welche auf 150 °C temperiert ist. Diese Temperatur wurde deshalb gewählt, weil parallele Untersuchungen im Labor der Uhde GmbH ebenfalls auf einem baugleichen Gerät bei gleicher Gaszellentemperatur durchgeführt wurden. Somit ist ein Vergleich der aufgenommenen Spektren ohne Temperaturkorrektur möglich.

Als Fenstermaterial für die Gasmesszelle wird Barium-Fluorid verwendet, das im Wellenzahlbereich von 750 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  eine ausreichende Transmission bietet und gegen die verwendeten Gase eine gute Beständigkeit aufweist. Die optische Bank des Spektrometers wird mit aufbereiteter Druckluft (getrocknet und gefiltert) gespült. Zur Aufbereitung der Luft steht ein Adsorptionstrocknersystem der Firma Zander Aufbereitungstechnik (Modell K-MT 1) zur Verfügung. Dieses Gerät wurde gemäß den Herstellerangaben regelmäßig geprüft und gewartet. Bei zusätzlicher Verwendung von bereits im Vorfeld vorgetrockneter Pressluft (Verfahren der Taupunktniedrigung) kann mit dem verwendeten Adsorptionstrockner eine ausreichende Erniedrigung der Restgehalte an Kohlenstoffdioxid und Wasser erreicht werden, so dass selbst nach einer Betriebszeit von mehr als 24 h eine vernachlässigbare Nullpunktdrift am Spektrometer festgestellt wird.

Zur Bedienung des Spektrometers wird die Software OMNIC der Firma Thermo Scientific (2006) verwendet. In der Software sind Analysenroutinen angelegt, auf die mittels einer DDE-Schnittstelle vom Prozessleitsystem zugegriffen und entsprechende Routinen ausgeführt werden können. Nach Beendigung einer Einzelanalyse werden die Analyseergebnisse jeweils per Schnittstelle an das Prozessleitsystem übergeben und zentral für die Weiterverarbeitung gespeichert. Zur Quantifizierung (Konzentrationsermittlung) der aufgenommenen Spektren wird seitens OMNIC auf Analysenmethoden

zurückgegriffen, die mit der Software TQ-Analyst (Fa. Thermo Scientific) erstellt wurden. Die entsprechenden Analysenmethoden sind im Rahmen dieser Dissertation für die Aufgabenstellung erarbeitet und validiert worden. Die Analysenmethode beruht auf der Verwendung von Einzelkomponentenspektren und benutzt den „Classical Least Square“ (CLS) Algorithmus. Zur Aufnahme der Referenzspektren der Einzelkomponenten H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O in entsprechenden Konzentrationsabständen wurden entsprechende Verdünnungsreihen unter der Verwendung von Prüfgasen durchgeführt (vgl. Tabelle 3). Zur Herstellung der Gasverdünnungen wurden jeweils zwei MFCs verwendet, die im Vorfeld gesondert volumetrisch kalibriert (DryCal<sup>®</sup> DC-Lite Primary Flow Meter Kit) worden waren. Die für die Auswertungsmethode benutzten Wellenzahl-Bereiche und die kalibrierten Konzentrationsbereiche sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Kalibrationsbereiche und Wellenzahl-Bereiche der FTIR Analytik für die Komponenten Stickstoffdioxid, Wasser, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid.

<b>Komponente</b>	<b>kalibrierter Bereich</b>	<b>Auswertebanden in cm<sup>-1</sup></b>
Stickstoffdioxid (NO <sub>2</sub> )	0 – 500 ppm	1605,2 – 1585,0
		1633,7 – 1628,8
Wasser (H <sub>2</sub> O)	200 – 20000 ppm	1761,4 – 1665,2
		1505,9 – 1383,2
Stickstoffmonoxid (NO)	0 – 1000 ppm	1930,9 – 1925,1
		1906,8 – 1896,4
		1857,8 – 1849,6
Distickstoffmonoxid (N <sub>2</sub> O)	0 – 1000 ppm	2269,6 – 2145,9

Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, den Wasserdurchfluss für das Verdampfersystem volumetrisch zu kalibrieren, weil die Systemkomponenten des CEM-Systems nicht getrennt voneinander betrieben werden können. Aus diesem Grund wurde für die Erstellung der FTIR-Analysenmethode auf H<sub>2</sub>O-Kalibrierspektren zurückgegriffen, welche mit einem baugleichen Spektrometer bei der Uhde GmbH aufgenommen wurden. Mit der auf diese Weise erstellten Analysenmethode kann nachträglich dargestellt werden, dass die Dosierung der Wassermenge in der eigenen Versuchsanlage den Vorgaben im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit entspricht. Aus diesem Grund wurde die werksseitige Gerätekalibrierung der Herstellerfirma des CEM-Systems für die Versuche übernommen.

Darüber hinaus zeigt der Vergleich zwischen eigenen und fremden Kalibrierspektren (Uhde-Labor) ebenfalls sehr gute Übereinstimmungen bezüglich der kalibrierten absoluten Konzentrationen. Auf diese Weise kann die erstellte Analysenmethode validiert und die Kalibrierung der MFCs überprüft werden.

Für die Analyse der nicht Infrarot aktiven Komponente Sauerstoff steht ein Analysator der Firma Siemens (Modell Oximat 6) zur Verfügung. Dieser arbeitet nach dem paramagnetischen Messprinzip und ist baulich nach der FTIR-Analytik angeordnet (vgl. Abbildung 4). Der hier verwendete Analysator weist ein maximales Durchströmungsvolumen von 1 l<sub>N</sub>/min auf, so dass eine Teilung des Anlagenvolumenstroms notwendig ist. Dieses wird mittels eines T-Stücks und eines nachgeschalteten Faltenbalgventils realisiert, wodurch der Druckverlust in der direkten Abgasleitung so eingestellt wird, dass dieser der Rohrstrecke durch den Sauerstoffanalysator entspricht (vgl. Anhang A: Versuchsanlage V 31). Baulich bedingt stellt sich in dem O<sub>2</sub>-Analysator eine Temperatur von ca. 55 °C ein, so dass die Temperatur in der Rohrstrecke vor dem O<sub>2</sub>-Analysator von 120 °C auf 70 °C reduziert werden muss, damit das Gerät nicht übertemperiert wird. Für die Analysenanforderung wurden vier Messbereiche definiert (0 – 1,5, 0 – 3, 0 – 5 und 0 – 12 Vol%). Die gemessenen O<sub>2</sub>-Konzentrationswerte werden mittels einer analogen Stromschnittstelle an das Prozessleitsystem übergeben. Nach anfänglicher Einpunktkalibrierung bei einer Prüfgaskonzentration von 3 Vol% O<sub>2</sub>, konnten die übrigen Konzentrationen mit einer Genauigkeit von ± 125 ppm (absolut) bis zu einer Konzentration von 5 Vol% reproduzierbar nachgewiesen werden. Aufgrund der systembedingten Querempfindlichkeiten der paramagnetischen Sauerstoffmessung, die insbesondere bei den Komponenten Stickstoffdioxid und Lachgas auftreten, werden diese auf Grundlage der DIN-Normen [DIN, 2002/02a] entsprechend einer im Prozessleitsystem hinterlegten Korrekturfunktion korrigiert. Die dazu benötigten Konzentrationen der beeinflussenden Komponenten, werden gemäß der im Vorfeld durchgeführten FTIR-Analysen verwendet.



## **5 Vorgehen bei der Versuchsdurchführung und der Aufbereitung der Messergebnisse**

Das nachstehende Kapitel legt das experimentelle Vorgehen dar, welches für die kinetischen Untersuchungen der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung an einem ausgewählten Eisen-Zeolith-Katalysator angewendet wurde. Die hier beschriebenen Vorgehensweisen beziehen sich dabei sowohl auf die Vorversuche zur Katalysatoraktivierung (Kapitel 6) als auch auf die Versuche zur Entwicklung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungskinetik (Kapitel 7). Davon abweichende bzw. weiterführende methodische Ansätze werden an entsprechender Stelle detailliert wiedergegeben.

### **5.1 Verwendete Katalysatoren**

Der in dieser Arbeit verwendete Eisen-Zeolith-Katalysator wird kommerziell von der Süd-Chemie AG produziert [Tissler, 1999] und wird unter dem Produktnamen EnviCat<sup>®</sup>- $\text{N}_2\text{O}$  vertrieben [Süd-Chemie AG, 2010]. In Versuchen zur Qualitätssicherung, welche im Labor der Uhde GmbH in einem standardisierten Test durchgeführt wurden, konnten bereits im Vorfeld geringe produktionsbedingte Unterschiede in der Katalysatoraktivität nachgewiesen werden [Uhde, 2008]. Aufgrund dessen wurde vor Durchführung der Versuche ein Katalysatormuster mit einer mittleren repräsentativen Aktivität durch die Uhde GmbH übergeben, welches zuvor auf Basis von Versuchen zur Qualitätssicherung der Uhde GmbH und Süd-Chemie AG ausgewählt wurde. Das Katalysatormaterial lag in Form von Triloben (Extrudate) (vgl. Abbildung 20; Kapitel 7.2.2) vor und wird nachfolgend mit dem Namen VK-EZ bezeichnet.

### **5.2 Versuchsdurchführung**

#### **5.2.1 Reaktorbefüllung**

Zur Gewährleistung einer störungsfreien Durchführung der Versuche werden zwei baugleiche Reaktoren abwechselnd verwendet (vgl. Kapitel 4.1.2). Für die reaktionstechnischen Untersuchungen werden Katalysator-Pellets gebrochen und durch Sieben auf die benötigte Partikelgröße fraktioniert. Diese beträgt für den Standardversuch 0,3 bis 0,5 mm und für die Versuchsreihe zur Ermittlung der Stofftransportabhängigkeiten 0,3 mm bis zum Vollextrudat (vgl. Kapitel 7.2.2). Abweichend davon

werden für Vorversuche auch Granulatfraktionen von 0,5 – 1,25 mm verwendet. Technisch bedingt ist es nicht möglich, kleinere Partikel als 0,3 mm herzustellen, weil diese dann zu Katalysator-Staub zerfallen. Für die kinetischen Untersuchungen werden ca. 3 g des gebrochenen Katalysatormaterials mit Inertmaterial (Siliciumcarbid, SiC) auf ein Volumen von 11 ml aufgefüllt, so dass sich eine Länge der Katalysatorschüttung von ca. 40 mm ergibt. Dies entspricht einer volumetrischen Verdünnung von etwa 50 %. Die Vorgehensweise der Verdünnung und die Zulässigkeit der Übertragung der Ergebnisse auf den unverdünnten Reaktor wird für die betreffende Aufgabenstellung durch entsprechende Arbeiten belegt [Perez-Ramirez, 2002].

Das SiC-Inertmaterial wird von der Firma Wester Mineralien mit einem Reinheitsgrad von 98,44 % bezogen [Wester; 2004], in einer Stabmühle gemahlen und anschließend auf eine Partikelgröße von 0,5 – 1,25 mm fraktioniert. Im Anschluss wird das Material mit Wasser und Aceton gewaschen und im Ofen bei 900 °C für eine Stunde gegläht, um einen Restanteil organischer Substanz auszuschließen. In Blindversuchen (Verwendung von reinem SiC im Reaktor) konnte mit dem aufbereiteten Siliciumcarbid und den verwendeten Reaktoren bis zu einer Temperatur von 550 °C bezüglich der N<sub>2</sub>O-Zersetzung keine Blindreaktion nachgewiesen werden.

Das exakte Reaktorvolumen (Inertmaterial und Katalysator) wird vor jedem Versuch in einem Glasstandzylinder mit einem Durchmesser von 18 mm (Analogie zum Reaktor) nach manueller Ausrichtung bestimmt. Anschließend wird mittels eines Trichters das gemischte Material langsam in den Reaktor eingefüllt, um eine Entmischung des Materials während des Einfüllprozesses auszuschließen. Dabei wird stets darauf geachtet, dass Katalysator und Inertmaterial jeweils in der Mischung entsprechenden Anteilen synchron in den Reaktor geschüttet werden. Die Einfülltechnik wurde mit einem, dem Reaktordurchmesser entsprechenden, Glasrohr erarbeitet und wird über das gesamte Versuchsprogramm beibehalten. Zur Verdichtung des Katalysatormaterials im Reaktor wird abschließend ein geringer mechanischer Impuls mittels eines Schraubenschlüssels auf Höhe der Katalysatorschüttung eingetragen. Im Anschluss daran wird jede weitere mechanische Beanspruchung vermieden.

Bei der Versuchsauswertung wurde stets die in der Mitte der Katalysatorschüttung gemessene Temperatur (vgl. Kapitel 4.1.2) verwendet. Die an dieser Stelle gemessene Temperatur ist repräsentativ für die gesamte Katalysatorschüttung, was in Vorversuchen (vgl. Anhang C: Temperaturverteilung im Reaktor) mit dem verwendeten Inertmaterial und einem variabel in axialer Richtung verschiebbaren Thermoelement nachgewiesen werden konnte. Die bei der N<sub>2</sub>O-Zersetzung maximal zu erwartende adiabate Temperaturerhöhung ist für die verwendeten Versuchsbedingungen mit ca. 3 K (für 1000 ppm N<sub>2</sub>O am Eingang) gering (vgl. Anhang B: Thermodynamik). In Vorversuchen (vgl. Anhang C: Temperaturverteilung im Reaktor) konnte ebenfalls gezeigt werden,

dass aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Inertmaterials ein isothermer Temperaturverlauf in axialer Richtung erreicht werden konnte.

### 5.2.2 Durchführung der Messungen

Vor der Durchführung der eigentlichen Messungen wurden die Katalysatoren nach dem Einbau in den Versuchsreaktor fortlaufend mit Stickstoff durchströmt. Hierdurch sollten flüchtige Restbestandteile aus dem Katalysatoren ausgetrieben werden, welche sich möglicherweise aufgrund von Herstellung und Lagerung im Katalysator befinden bzw. auf deren Oberfläche adsorbiert sind. Auf diese Weise konnte eine einheitliche Konditionierung der verschiedenen Katalysator-Proben erreicht werden.

Des Weiteren wurden vor jedem Versuch die jeweiligen, durch entsprechende MFC-Einstellungen realisierten, Abgaskonzentrationen im kalten Zustand des Reaktors mittels Bypassmessungen ermittelt, um die Ausgangskalibrationen der verwendeten MFCs zu überprüfen. Die den Einstellungen entsprechenden Konzentrationen konnten dabei stets reproduziert werden. Zum Schutz der Analytik vor unerwünschten, flüchtigen Restbestandteilen wurde der Reaktor anschließend unter Stickstoffdurchfluss auf Versuchstemperatur von 350 – 550 °C aufgeheizt und die Versuchsgase erst beim Erreichen der Versuchstemperatur zugeschaltet. Für ein kinetisches Versuchsprogramm wurde jeweils bei konstanten Konzentrationen eine Temperaturvariation mit Hilfe der automatischen Prozesssteuerung (vgl. Kapitel 4.2) durchgeführt. Üblicherweise wurde bei der Temperaturvariation eine Schrittweite von 10 K gewählt und jede Temperaturstufe für mindestens 40 Minuten gehalten.

Aufgrund einer kontinuierlich durchgeführten Abgasanalyse beinhaltete die Datenaufzeichnung sowohl Analysen bei stationären als auch bei instationären Prozessbedingungen. Die kinetische Auswertung erfolgte nur anhand von Analysen, die unter stationären Bedingungen aufgezeichnet worden waren, so dass eine anschließende, automatisierte Separierung der Datensätze mittels eines Datenstatistikprogramms in der Programmiersprache LabVIEW<sup>®</sup> erfolgen konnte. Der dafür entwickelte Algorithmus bewertete die zu variierende Größe (Temperatur) und wählte lediglich Messwerte aus, welche bei konstanter (stationärer) Größe aufgenommen worden waren. Als Kriterium für die Stationarität wurde der Mittelwert aus drei vorangegangenen Analysen herangezogen. Als „stationärer Zustand“ wurde definiert, wenn die darauf folgende vierte Analyse weniger als 0,1 % von diesem Mittelwert abwich. Die so ermittelten Messwerte wurden extrahiert und gesondert in einem Array gespeichert. Für jeden Datensatz (Temperatur, Druck und Konzentrationen der Komponenten) wurden die statistischen Kenngrößen, Anzahl der stationären Analysen, Minima und Maxima, arithmetisches Mittel, Standardabweichung, Varianz sowie Median ausgegeben. Der Median ist als statistisches Mittel im Gegensatz zum

arithmetischen Mittelwert gegenüber von Ausreißern stabiler [Steland, 2007] und damit hinsichtlich der vorliegenden Fragestellung besser geeignet. Das im Anhang D: Statistik und Messwertaufbereitung dargestellte Beispiel ist repräsentativ für die durchgeführten Versuche und zeigt, dass die Messwerte durch die gewählte Methodik zuverlässig ermittelt werden und einen repräsentativen Wert pro stationärer Temperaturstufe errechnet wird. Dabei zeigt sich, dass die unter instationären Betriebsbedingungen aufgenommenen Messwerte (Anfahren der neuen Temperatur) und Anlagenstörungen sicher ignoriert werden.

Die Haltezeit von 40 Minuten für eine Temperaturstufe resultierte aus der Analysengeschwindigkeit des verwendeten Spektrometers. Im Rahmen der Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass bei erreichter konstanter Temperatur mindestens 8 FTIR-Messungen aufgenommen werden sollten, um einen konstanten Wert für die Standardabweichung der gemessenen Konzentrationen innerhalb einer Temperaturstufe zu erreichen (vgl. Anhang D: Statistik und Messwertaufbereitung).



## **6 Untersuchungen zum Katalysatorverhalten im Versuchsbetrieb**

Bereits im Vorfeld dieser Arbeit war das Betriebsverhalten der verwendeten, industriell hergestellten Eisen-Zeolith-Katalysatoren durch die Uhde GmbH untersucht worden. Dabei zeigt sich, dass die Katalysatoren bei ihrer erstmaligen Verwendung, d. h. bei der erstmaligen Durchströmung mit Abgas bei erhöhter Temperatur nur eine sehr geringe  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungsaktivität besitzen. Die Katalysatoraktivität steigt dann im Laufe des Betriebs stetig auf einen Maximalwert an, welcher nach ca. drei Tagen (ca. 72 h) erreicht wird (vgl. Kapitel 2.3.3). Anschließend wird bei gleichbleibend konstanten Prozessbedingungen ein leichter Rückgang des  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatzes registriert, welcher nach sechs Betriebswochen (Abfall ca. 3 % Umsatz pro Woche) ein konstantes Niveau erreicht [Uhde, 2006]. Offensichtlich unterliegen die verwendeten Eisen-Zeolith-Katalysatoren einer speziellen Aktivierung und Konditionierung.

Diese wurde nun Rahmen der vorliegenden Arbeit am Katalysatormuster VK-EZ hinsichtlich der Einflussgrößen Stickstoffmonoxid, Wasser, Sauerstoff, Ammoniak und Temperatur eingehend untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, den Katalysator für die Versuche zur Bestimmung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungs kinetik definiert zu konditionieren und eine Vorgehensweise für die Durchführung von reproduzierbaren Kinetikexperimenten zu entwickeln. Die Versuchsbedingungen wurden dabei stets an reale technische Verhältnisse angepasst, die bei Inbetriebnahmen von großtechnischen Salpetersäureanlagen auftreten. Der Einfluss des Aktivierungsprozesses auf die endgültige Katalysatoraktivität ist von besonderer Bedeutung, da bei der Inbetriebnahme einer Salpetersäureanlage nicht oder nur geringfügig von den Designbedingungen der jeweiligen Anlage abgewichen werden kann. Somit variiert die Aktivität, die unter den jeweiligen Abgasbedingungen einer Salpetersäureanlage erreicht werden kann und ist damit gegebenenfalls ein ausschlaggebender Faktor für die Auslegung der technischen Anlage.

### **6.1 Aktivierung**

Im Hinblick auf die Aktivierung der Katalysatoren wurde insbesondere der Einfluss der Temperatur und der Abgaszusammensetzung untersucht. Da für die Auswertung dieser Versuchsreihen zu Beginn der Arbeit naturgemäß noch keine Kinetik für die Beschreibung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung zur Verfügung stand, wurden in einem ersten Schritt

Standardbedingungen definiert (Tabelle 4), die einen einfachen Vergleich der Katalysatoraktivitäten anhand der gemessenen  $N_2O$ -Abbauraten zuließen. Die in dieser Arbeit als Standardbedingungen bezeichneten Prozessbedingungen leiten sich aus einem bei der Uhde GmbH entwickelten Performancetest ab, der für diesen Katalysator angewendet wird. Somit konnte ein Vergleich mit bestehenden, bei der Uhde GmbH durchgeführten, Aktivierungsversuchen unternommen werden, was der unabhängigen Validierung der Versuche diente.

Ausgehend von diesen Standardbedingungen wurde jeweils nur eine Einflussgröße (Konzentration oder Temperatur) geändert und eine Katalysatoraktivierung, d. h. ein Anfahren des Katalysators unter Beaufschlagung mit einem definierten Abgas und bei Anwendung einer festgelegten Temperaturrampe zur Erreichung einer bestimmten Endtemperatur, durchgeführt. Am Ende des Aktivierungsvorgangs nach 72 h wurden jeweils die Standardbedingungen eingestellt und der  $N_2O$ -Umsatz  $X_{N_2O}$  gemessen.

$$X_{N_2O} = \frac{c_{N_2O, \text{ein}} - c_{N_2O, \text{aus}}}{c_{N_2O, \text{ein}}} \quad (14)$$

Tabelle 4: Standardbedingungen für die  $N_2O$ -Zersetzungsversuche (Standardversuche)

Prozessparameter	Wert / Einheit
Druck	1,5 bar <sub>abs</sub>
Temperatur	425 °C
Raumgeschwindigkeit	10000 h <sup>-1</sup> (7,25 g aktives Material bei 2 l <sub>N</sub> /min Gas)
Wasser	3100 ppm
Stickstoffmonoxid	100 ppm
Lachgas	1000 ppm
Stickstoff	Trägergas

Die durchgeführten Versuche zeigten, dass mit einer Abnahme der Katalysatormasse nach den Versuchen im Reaktor von maximal 10 Massen-%, bezogen auf die Ausgangsmasse, zu rechnen war. Diese Massenabnahme wird auf ein Austreiben des im Zeolith befindlichen Wassers zurückgeführt und ist abhängig von der Vorbehandlung und Lagerung des Katalysatormaterials. Um einen späteren Vergleich der Versuche untereinander gewährleisten zu können, wurde jeweils nach dem Ausbau des Katalysators aus der Versuchsanlage die trockene Katalysatormasse bestimmt.

### 6.1.1 Aktivierung unter Standardbedingungen

Im Rahmen der ersten Versuchskampagne wurden 7,25 g des Katalysators ohne Inertmaterialverdünnung mit einer Partikelgrößenfraktion von 0,5 – 1,25 mm in den Reaktor eingefüllt und unter kontinuierlichem Prozessgasfluss (vgl. Tabelle 4) auf die Versuchstemperatur von 425 °C mit einer Rampe von 10 K/min aufgeheizt. Bis zum Erreichen der Aktivierungstemperatur (min. 400 °C) wurde das Versuchsgas nach dem Reaktordurchgang direkt ins Abgas geleitet, sodass keine Informationen über den Aktivierungsprozess im Temperaturbereich < 400 °C in Form von N<sub>2</sub>O-Abbauraten zur Verfügung stehen.

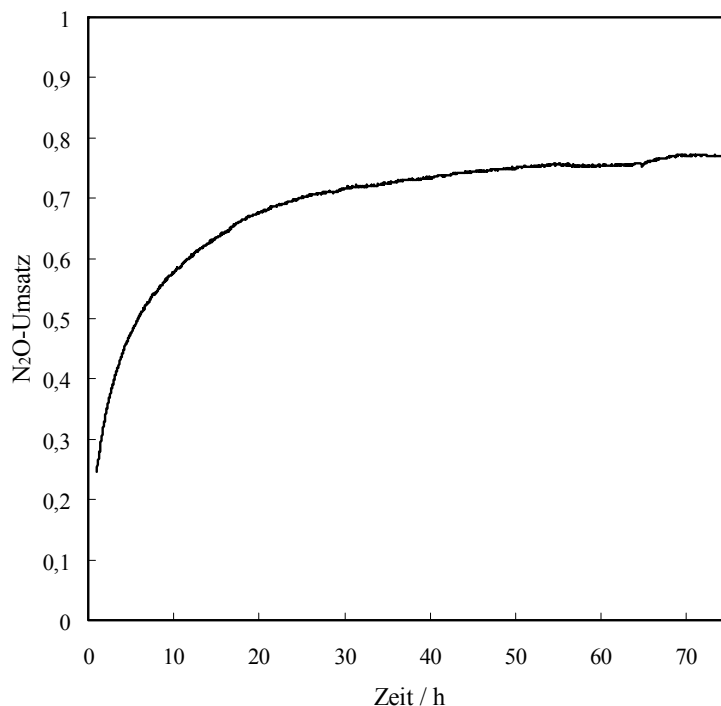


Abbildung 6: Katalysatoraktivierung definiert über den N<sub>2</sub>O-Umsatz bei konstanter Temperatur (425 °C) unter Standardbedingungen;  $t \leq 1$  h Aufheizphase ohne Messwerterfassung

In Abbildung 6 ist ein typischer Verlauf des N<sub>2</sub>O-Umsatzes während der Katalysatoraktivierung als Funktion der Zeit dargestellt. Unter den definierten Standardbedingungen ist die Katalysatoraktivierung nach 72 Stunden abgeschlossen und nähert sich asymptotisch einem Maximum. Charakteristisch für diesen Katalysator ist, dass zu Beginn der Aktivierung sehr geringe N<sub>2</sub>O-Umsatzraten gemessen werden und die Versuche mit guter Übereinstimmung mit neuem Katalysatormaterial reproduziert werden können, wenn der Katalysator zu Beginn der Aufheizphase mit Prozessgas (Tabelle 4) durchströmt wird. Wurde dagegen beim ersten Aufheizen im Aktivierungsprozess bis zu einer Temperatur von 180 °C der Katalysator

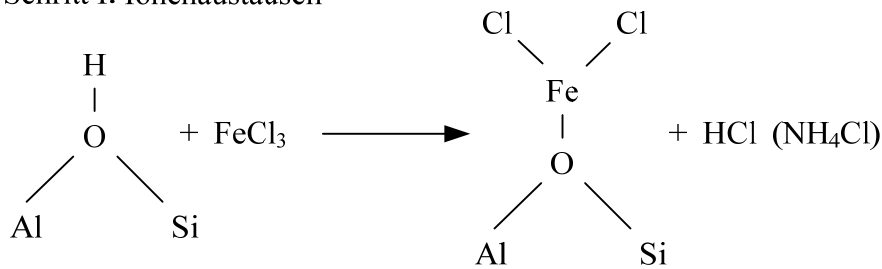
eingeschlossen und folglich nicht mit Prozessgas durchströmt (nicht graphisch dargestellt), liegt das Umsatzmaximum ca. 5 % unter dem in Abbildung 6 dargestellten. Der maximale Umsatz scheint nur dann erreichbar, wenn die Beaufschlagung mit Prozessgas zu Beginn der Aufheizphase erfolgt und der Einschluss des Katalysatormaterials ausbleibt. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine hohe Reproduzierbarkeit der Versuche, während eine abweichende Prozessführung (Einschluss des Katalysators bzw. spätere Beaufschlagung des Prozessgases) deutlich schlechter reproduzierbare Versuchsergebnisse generierte. Da eine Verminderung der Aktivität nicht erwünscht war und durch eine geeignete Prozessführung (kontinuierliches Durchströmen mit Prozessgas) ausgeschlossen werden kann, wurde dieser Effekt im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

Im Rahmen der Aktivierungsversuche kam es durch Anlagennotabschaltungen vereinzelt zu Unterbrechungen während des Aktivierungsprozesses. Bei solchen Notabschaltungen wurde die Versuchsanlage unter kontinuierlicher Stickstoffspülung entspannt und abgekühlt. Wurde der Versuch mit gleichem Katalysator anschließend erneut angefahren, waren am Ende der Aktivierung nach 72 h bis zu 5 % geringere Umsätze gemessen worden als in Abbildung 6 dargestellt. Der Umsatzrückgang scheint dabei vom Zeitpunkt der Unterbrechung abzuhängen, wobei sich eine Unterbrechung in den ersten 30 h stärker auswirkt. Nach Abschluss der Aktivierungsphase (72 h) konnte der Versuch an beliebiger Stelle unterbrochen werden, ohne dass ein Umsatzrückgang festgestellt wurde.

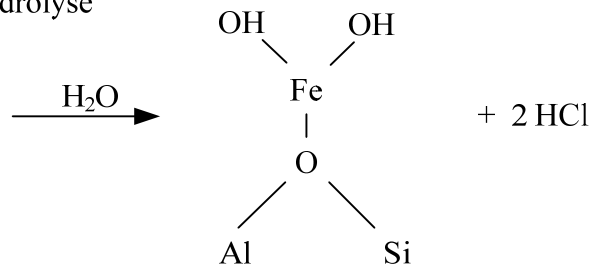
Hinweise auf mögliche Ursachen der Aktivierung können aus der Arbeit von El-Malki et al. [2000] gewonnen werden. Hier wird die Formierung aktiver Zentren eines Fe-ZSM-5-Katalysators, hergestellt durch „chemical vapor deposition“ (CVD) von  $\text{FeCl}_3$ , zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion beschrieben. Übertragen auf den vorliegenden Fe-Zeolith-Katalysator, welcher mittels des Festkörper-Ionenaustauschs ausgehend von der  $\text{NH}_4$ - bzw. H-Form des Zeolithen und Eisen-Salzen hergestellt wurde [Tissler, 1999], wird folgende, in Abbildung 7 dargestellte, chemisch-strukturelle Vorstellung der Formierung der aktiven Zentren und der damit verbundenen Aktivierung des Katalysators vorgeschlagen.

Der in dieser Form beobachtete Aktivierungsprozess wurde bisher in der wissenschaftlichen Literatur zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung über Fe-Zeolith-Katalysatoren nicht erwähnt, noch finden sich diesbezüglich qualitative oder quantitative Untersuchungen.

Schritt I: Ionenaustausch



Schritt II: Hydrolyse



Schritt III: Kondensation

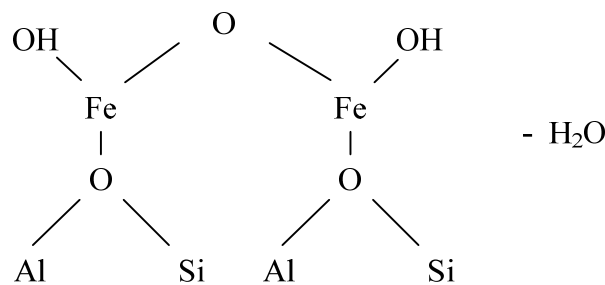


Abbildung 7: Schema der Katalysatoraktivierung und Konditionierung von Fe-Zeolith-Katalysatoren bei der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung.

Im ersten Schritt diffundiert bzw. migriert ein Molekül Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) in die Pore des Zeolith-Gitters und verbindet sich dort unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Ausbildung einer  $\text{Fe-OH(-Al)}$  Bindung. Die am Fe-Zentrum verbleibenden Chlor-Atome können in einem zweiten Schritt mit Wasser (Wasserdampf) hydrolysieren, wobei  $\text{HCl}$  abgespalten wird und  $\text{Fe-Hydroxy-Funktionen}$  gebildet werden. Diese Hydroxy-Funktionen können nun in einem dritten Schritt durch Hydroxyl-Gruppen am Fe (oder auch Al) anbinden. Auf diese Weise entstehen aus den singulären Fe-Zentren verbrückte mehrwertige Fe-Zentren.

Während Schritt I bestimmungsgemäß im eigentlichen Herstellungsprozess stattfinden sollte, können die Schritte II und III auch während des Betriebs des Katalysators, d.h. in dessen Aktivierungsphase stattfinden. Die Zunahme der Aktivität könnte damit durch die Hydrolyse und anschließende Kondensation unter Ausbildung di- und oligomerer Zentren erklärt werden. Diese Hypothese wird gestützt durch die notwendige

Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  während der Aktivierungsphase, wie entsprechende Aktivierungs-Versuche (Kapitel 6.1.3) mit und ohne Wasserdampf belegen. In der Konditionierungsphase des Katalysators mit fortschreitendem Betrieb erreicht die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungsaktivität einen stationären Punkt, wenn die Kondensation gemäß Schritt III erschöpft ist.

### **6.1.2 Einfluss der Komponente NO auf den Aktivierungsvorgang**

Zur Untersuchung des Einflusses der Komponente NO auf den Aktivierungsvorgang wurden, abweichend von den Standardbedingungen (Tabelle 4), Katalysatoren bei einer NO-Konzentration von 500 ppm und in Abwesenheit von NO aktiviert. Zur Beurteilung des Aktivierungsfortschritts wurde während der Versuchsdauer kurzzeitig die NO-Konzentration auf die Standardbedingungen (100 ppm) gestellt, damit ein Vergleich der Versuche untereinander anhand der gemessenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatzraten möglich ist. Dieses zeigt sich in Abbildung 8 durch einen sprunghaften Anstieg der  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatzrate der NO-freien Kurve. Auf diese Weise wird der NO-Effekt auf die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung (vgl. Kapitel 3.2) kurzzeitig eingeblendet.

Gemäß Abbildung 8 konnten bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen keine Abhängigkeiten von der Komponente NO auf den Aktivierungsvorgang festgestellt werden. Der am Ende der Aktivierungsphase (72 h) unter Standardbedingungen (100 ppm NO) gemessene  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz ist bei allen Versuchen gleich.

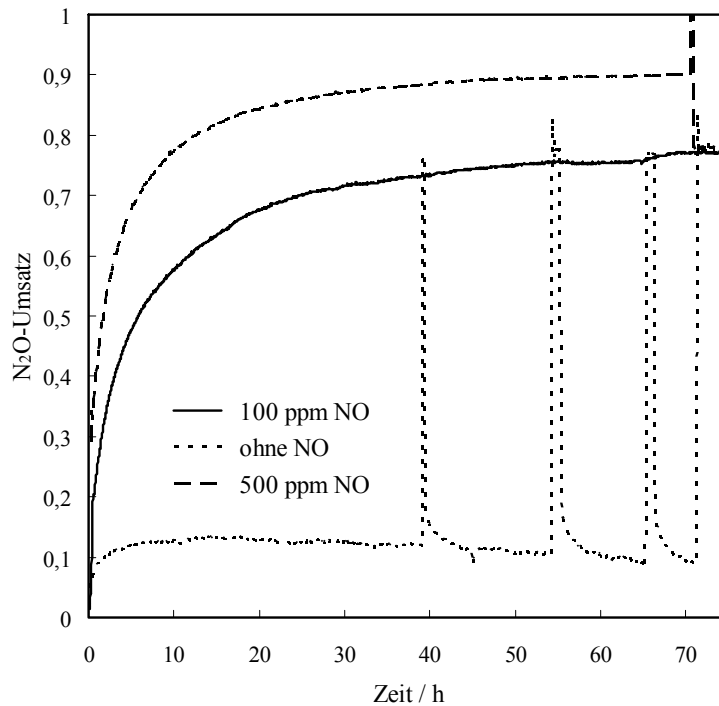


Abbildung 8: Einfluss der NO-Konzentration auf den Aktivierungsprozess; zum Vergleich wird die NO-Konzentration abschließend auf die Standardkonzentration (100 ppm) eingestellt; weitere Aktivierungsbedingungen gemäß Tabelle 4

### 6.1.3 Einfluss der Komponente H<sub>2</sub>O

Die Untersuchungen zum Einfluss der H<sub>2</sub>O-Konzentration wurden abweichend von den in Tabelle 4 dargestellten Standardbedingungen (0,31 Vol% H<sub>2</sub>O) bei H<sub>2</sub>O-Konzentrationen von 1 Vol% und 2,1 Vol% durchgeführt. Zur Beurteilung der Aktivität im stationären Zustand wurde jeweils eine H<sub>2</sub>O-Konzentration am Ende der Aktivierungsphase gemäß der definierten Standardbedingungen eingestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 9 dargestellt.

Im Gegensatz zu der Komponente NO hat H<sub>2</sub>O einen signifikanten Einfluss auf den Aktivierungsprozess. Abbildung 9 zeigt, dass bei einer H<sub>2</sub>O-Konzentration von 1 Vol% die Aktivierungsphase bereits nach 15 Stunden abgeschlossen ist. Die Konzentrationserhöhung auf 2,1 Vol% beschleunigt den Prozess nochmals und reduziert den Aktivierungsphase auf ca. 5 Stunden. Einheitlich wurden bei allen Versuchen zum H<sub>2</sub>O-Einfluss im stationären Zustand (Ende der Aktivierungsphase) gleiche N<sub>2</sub>O-Abbauraten gemessen, was auf identische Katalysatoraktivitäten im Endzustand schließen lässt. Folglich wird durch eine erhöhte H<sub>2</sub>O-Konzentration der Aktivierungsprozess

beschleunigt, ohne dass die maximal erreichbare Aktivität im untersuchten Konzentrationsbereich beeinflusst wird.

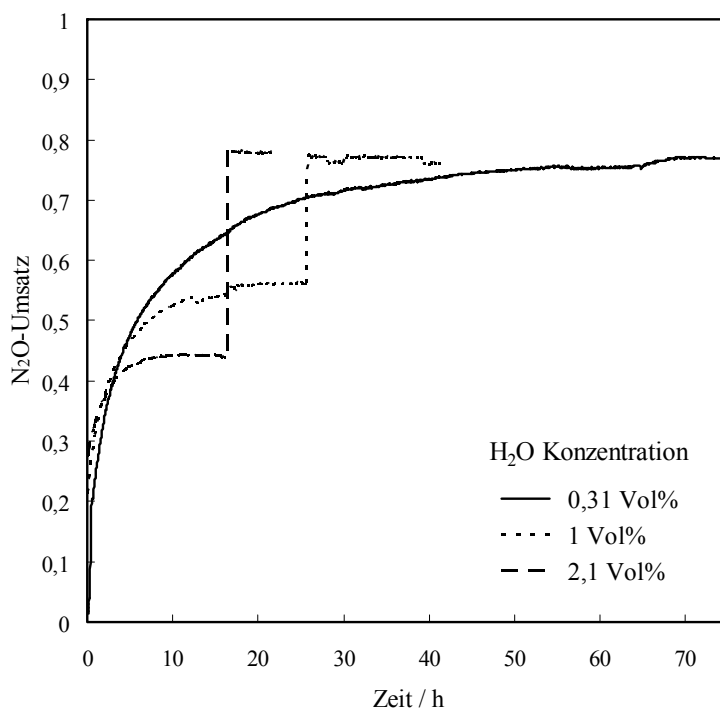


Abbildung 9: Einfluss von H<sub>2</sub>O auf den Aktivierungsprozess; zum Vergleich wird die H<sub>2</sub>O-Konzentration am Ende der Aktivierungsphase auf die Standardkonzentration (0,31 Vol%) gestellt; Aktivierungsbedingungen sonst gemäß Tabelle 4

#### 6.1.4 Einfluss der Temperatur

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Aktivierungstemperatur auf die Endaktivität untersucht. Hierzu wurden jeweils Aktivierungsversuche bei 400, 425 und 500 °C durchgeführt (sonstige Bedingungen wie in Tabelle 4). Weil diese Versuche zu einem späteren Zeitpunkt parallel zu den Versuchen zur Kinetikentwicklung (vgl. Kapitel 7) durchgeführt wurden, erfolgte hier im Gegensatz zu den bereits diskutierten Aktivierungsversuchen (Einfluss von NO und H<sub>2</sub>O) eine Reduzierung der Katalysator-einwaage auf 3,2 g. Dabei wurde das fehlende Katalysatorvolumen durch SiC der Korngrößenfraktion 0,5 – 1,25 mm auf ein Gesamtvolumen von 11 ml ergänzt (vgl. Kapitel 5.2.2). Somit war es möglich, im dargestellten Temperaturbereich zwischen 350 – 500 °C den N<sub>2</sub>O-Abbau zu messen und die Ergebnisse mit der in Kapitel 7 dargestellten Kinetik auszuwerten. Die Prozessbedingungen sind jeweils während der Aktivierungsphase (72 h) konstant gehalten worden. Ebenfalls abweichend zu den bereits diskutierten Versuchen zur Katalysatoraktivierung wurde während der



Aktivierungszeit von 72 h keine N<sub>2</sub>O-Umsatzbestimmung vorgenommen. Dafür ist nach Abschluss der Katalysatoraktivierung jeweils eine Temperaturvariation im Bereich zwischen 350 – 500 °C durchgeführt und der dabei resultierende N<sub>2</sub>O-Umsatz gemessen worden. Die in Abbildung 10 dargestellten Symbole repräsentieren die Messergebnisse.

Es zeigte sich, dass bei einer Aktivierungstemperatur von 500 °C ein signifikant erniedrigter N<sub>2</sub>O-Abbau gemessen wird, während bei 400 °C fast keine Änderung verglichen zur Standardtemperatur von 425 °C registriert werden kann.

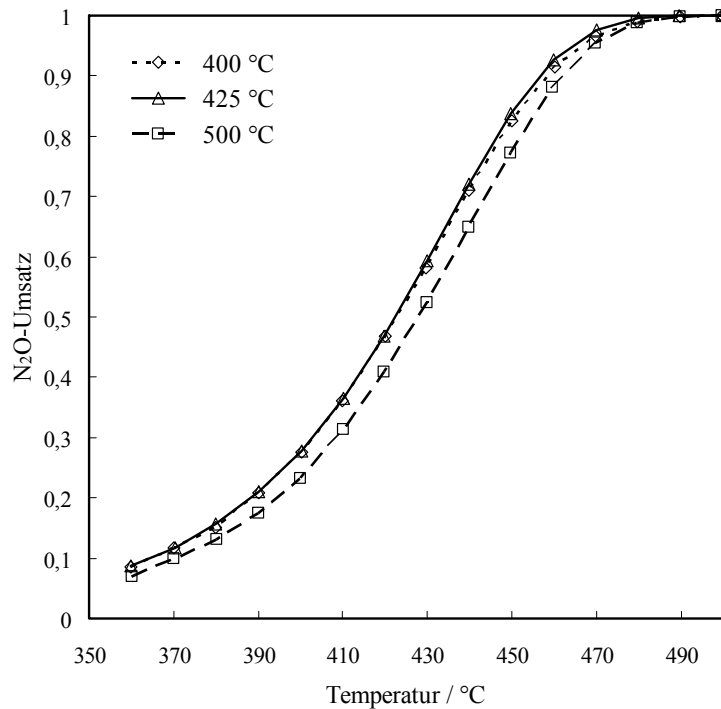


Abbildung 10: Einfluss der Aktivierungstemperatur auf die maximal erreichbare Aktivität; Temperaturvariation bei Standardbedingungen (Tabelle 4; Symbole); Katalysatoreinwaage 3,2 g; Simulation mit den Werten der Parameteranpassung gemäß Tabelle 5 (Linien)

Für eine quantitative Auswertung dieser Versuche wurde die Katalysatoraktivität im stationären Zustand (nach 72 h) bestimmt, indem die Versuchsdaten der Temperaturvariation jeweils an einen kinetischen Ansatz  $n$ -ter Ordnung bezüglich der N<sub>2</sub>O-Konzentration angepasst wurden. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wurde entsprechend Gleichung (15) ein Arrhenius-Ansatz verwendet.

$$r_m = k_{0,\text{glob}} \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}}^n \quad \left[ k_{0,\text{glob}} \right] = \frac{\text{mol}^{1-n} \cdot \text{m}_{\text{Gas}}^{3n}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}} \quad (15)$$

Bei der Anpassung wurden jeweils die Aktivierungsenergie ( $E_A = 133,7$  kJ/mol) und die Reaktionsordnung ( $n = 0,797$ ) bezüglich der Lachgaskonzentration auf Basis der in Kapitel 7.1.1 beschriebenen Kinetikexperimente festgelegt und der Frequenzfaktor  $k_{0,glob}$  bestimmt. Die Güte der Parameteranpassung wurde jeweils abschließend durch Simulation mit den ermittelten Parametern überprüft. Die Ergebnisse der Versuche und der entsprechenden Simulationen sind in Abbildung 10 gemeinsam dargestellt.

Tabelle 5: Kinetikanpassung für den VK-EZ Katalysator;  
Reaktionsordnung  $n = 0,797$ ; Aktivierungsenergie  $E_A = 133,7$  kJ/mol

Versuch	Frequenzfaktor $k_{0,Glob}$	Verhältnis
	$\frac{\text{mol}^{0,203} \cdot \text{m}^{2,391}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$	$\frac{k_{0,glob}}{k_{0,glob}(425^\circ\text{C})}$
400 °C	$3,204 \cdot 10^7$	0,989
425 °C	$3,241 \cdot 10^7$	1
500 °C	$2,837 \cdot 10^7$	0,875

Die Ergebnisse der Aktivitätsbestimmung bestätigen die in Abbildung 10 bereits erkennbare Verringerung der Zersetzungsaktivität um ca. 13 % bei 500 °C im Vergleich zur Standardtemperatur von 425 °C (Tabelle 5). Bei einer Aktivierungstemperatur von 400 °C wird ein Rückgang der Aktivität von ca. 1 % ermittelt, welcher sich im Rahmen der Reproduzierungsgenauigkeit der durchgeführten Einzelversuche befindet.

Die in Abbildung 10 dargestellten Umsatzkurven beschreiben prinzipiell den gleichen Verlauf, was auf gleiche Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung bezüglich der Komponente  $\text{N}_2\text{O}$  schließen lässt. Die Parallelverschiebung der gemessenen Umsatzraten der Teilversuche 400/425 und 500 °C sind somit durch eine Aktivitätsabnahme zu erklären. In der Reaktionskinetik ist der Frequenzfaktor im Arrhenius-Ansatz [Levenspiel, 1999] als Maß für die Beschreibung der Katalysatorkontakte (Stoßzahl) definiert und kann als Äquivalent für die Beschreibung der Anzahl der aktiven Zentren ( $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung) herangezogen werden. Übertragen auf den Versuch bedeutet dies, dass im Fall der erhöhten Aktivierungstemperatur nach Beendigung der Aktivierung weniger aktive Zentren für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung zur Verfügung stehen, als bei den unter niedrigerer Temperatur aktivierten Katalysatoren. Dabei kann die Verminderung zum einen in einer verminderten Bildung der aktiven Zentren oder auch in einer durch thermische Belastung bedingten Zerstörung der gebildeten Zentren begründet sein.

### 6.1.5 Einfluss der Komponente $\text{NH}_3$

In einer abschließenden Versuchsreihe wurde der Einfluss des Reduktionsmittels  $\text{NH}_3$  auf den Aktivierungsprozess untersucht. Abweichend von den Standardbedingungen (Tabelle 4) wurden diese Versuche, wie schon die Versuche zum Temperatureinfluss (Kapitel 6.1.4), ebenfalls mit einer Katalysatoreinwaage von 3,2 g und entsprechender Verdünnung mit Inertmaterial durchgeführt. Auf Basis der Standardbedingungen wurden dem Prozessgas zusätzlich 500 ppm  $\text{NH}_3$  bei den Temperaturen 425 °C und 500 °C zudosiert. Im Anschluss an die Aktivierungsphase von 72 h, wurde analog zu den bereits diskutierten Versuchen zum Temperatureinfluss, eine Temperaturvariation in Abwesenheit von  $\text{NH}_3$  unter Standardbedingungen durchgeführt.

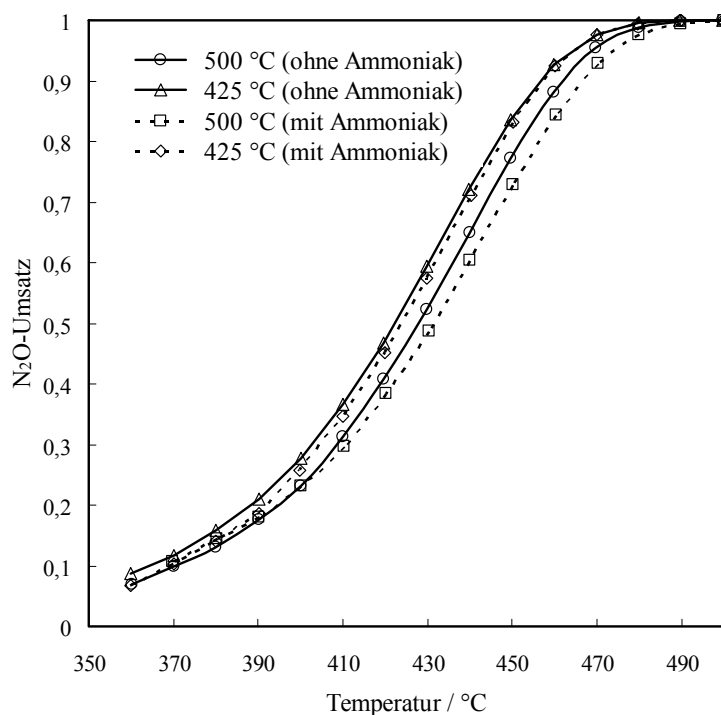


Abbildung 11: Einfluss von  $\text{NH}_3$  auf den Aktivierungsprozess; Temperaturvariation bei Standardbedingungen nach 72 h; Katalysatoreinwaage 3,2 g; Aktivierungsbedingungen gemäß Tabelle 4 mit Zugabe von 500 ppm  $\text{NH}_3$

In Abbildung 11 zeigt der bei einer Temperatur von 425 °C und unter  $\text{NH}_3$ -Zugabe aktivierte Katalysator geringfügig schlechtere  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbauraten, als der bei gleicher Temperatur und ohne  $\text{NH}_3$ -Zugabe aktivierte Katalysator. Dieser Effekt verstärkt sich allerdings, wenn der Katalysator bei 500 °C und gleichzeitiger  $\text{NH}_3$ -Zugabe aktiviert wird. Hier zeigen die gemessenen Temperatur-Umsatz-Verläufe signifikante Unterschiede zwischen einer Aktivierung in Anwesenheit und in Abwesenheit von  $\text{NH}_3$ . Bei einem ebenfalls durchgeführten kinetischen Vergleich (vgl. Kapitel 6.1.4), der unter 500 °C aktivierten Katalysatoren, ergab sich für den in Anwesenheit von  $\text{NH}_3$

aktivierten Katalysator eine um 15 % erniedrigte Aktivität. Darüber hinaus beschreibt der als Funktion der Temperatur dargestellte  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz einen geringfügig abweichenden Verlauf bei höheren Temperaturen ( $> 430\text{ °C}$ ). Verglichen mit den übrigen Versuchsreihen zum Einfluss des Ammoniaks ( $500\text{ °C}$  ohne  $\text{NH}_3$  sowie  $425\text{ °C}$  mit und ohne  $\text{NH}_3$ ) lässt der Versuch bei  $500\text{ °C}$  mit  $\text{NH}_3$  für das hier vorliegende Katalysatormaterial auf eine veränderte Aktivierungsenergie schließen.

Die Aktivierungsenergie wird durch die Art bzw. den Mechanismus der chemischen Reaktion bestimmt. Der Mechanismus der chemischen Umsetzung wiederum durch die Art der aktiven Zentren [Murzin, 2005]. Folglich weist die vermeintliche Änderung der Aktivierungsenergie, im Gegensatz zur Aktivierung ohne  $\text{NH}_3$ -Zugabe, auf die Bildung andersartiger aktiver Zentren hin, welche scheinbar nicht so gut für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung geeignet sind.

### **6.1.6 Einfluss der Komponente $\text{O}_2$**

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Aktivierungsversuchen konnte kein Einfluss der Komponente  $\text{O}_2$ , weder auf Aktivierungsverhalten noch auf die erreichbare Endaktivität festgestellt werden. Gegenstand der Untersuchungen waren sowohl Aktivierungsversuche, welche in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wurden, als auch Versuche bei einer maximalen  $\text{O}_2$ -Konzentration von 10 Vol% ( $1,5\text{ bar}_{\text{abs}}$ ). Auf eine Darstellung der Ergebnisse wird an dieser Stelle verzichtet, weil hierbei lediglich die  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsätze am Ende der Aktivierungsphase unter den definierten Standardbedingungen gemessen wurden und diese keine Unterschiede zeigten.

## **6.2 Katalysator-Konditionierung**

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, folgt direkt im Anschluss an die Aktivierungsphase eine Konditionierung, bei welcher die Katalysatoraktivität geringfügig wieder abnimmt. Dieses Verhalten wurde an einem in der Technikumsanlage betriebenen Eisen-Zeolith-Katalysator bei der Uhde GmbH beobachtet. Parallel zeigen die eigenen Versuche zum Einfluss der Aktivierungstemperatur, dass höhere Temperaturen zu geringeren Aktivitäten bezüglich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung führen. Mit Fokus auf die Verwendbarkeit des vorhandenen Katalysatormaterials für die kinetischen Untersuchungen wurde im Rahmen der Arbeit auch die Konditionierung untersucht. Dazu wurde Katalysatormaterial unter den in Kapitel 6.1.1 definierten Standardbedingungen aktiviert und zwecks Konditionierung bei wechselnden Prozessbedingungen betrieben. Bei einem Druck von  $1,5\text{ bar}_{\text{abs}}$  wurden Temperaturen zwischen  $350\text{ – }550\text{ °C}$  und Wasserkonzentrationen bis 2 Vol% eingestellt. Die Komponenten Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid wurden jeweils

zwischen 100 – 500 ppm und 250 – 1500 ppm variiert. Zur Überprüfung der Katalysatorstabilität wurde in regelmäßigen Abständen von ca. drei Wochen jeweils eine Temperaturvariation unter Standardbedingungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 12 dargestellt.

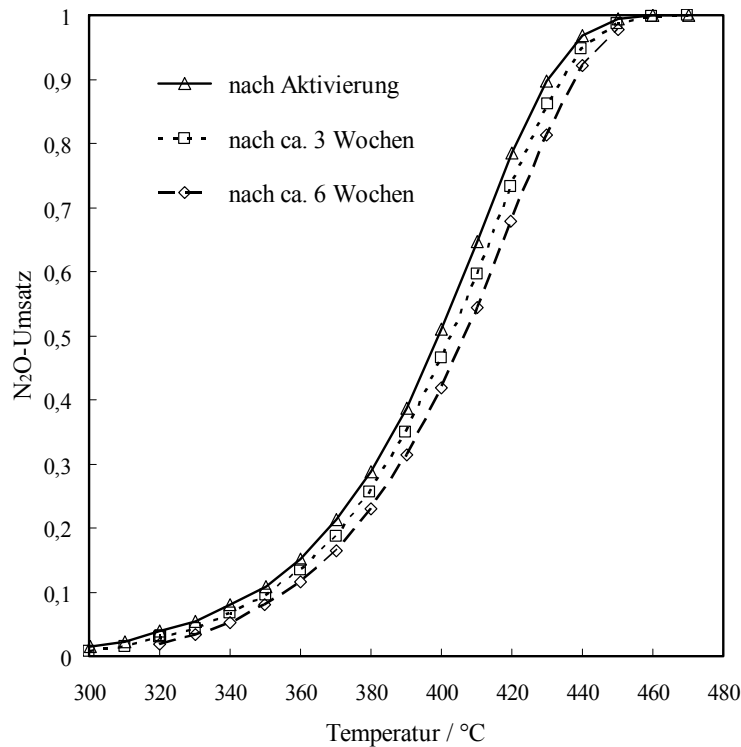


Abbildung 12: Katalysatoralterung; Temperaturvariationen unter Standardbedingungen nach einer Betriebszeit von ca. jeweils drei Wochen; zwischen dargestellten Variationen wechselnde Prozessbedingungen

Der Versatz der Temperatur-Umsatzverläufe zu höheren Temperaturen lässt auf eine fortschreitende Katalysatoralterung des frisch aktivierten Katalysators schließen. Aufgrund der wechselnden Betriebsbedingungen zwischen den in Abbildung 12 dargestellten Variationen kann die beobachtete Desaktivierung (Konditionierung) nicht eindeutig einem Wirkungsfaktor zugeordnet werden. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Desaktivierung, wie typisch für Zeolith-Katalysatoren, ursächlich in der thermischen bzw. hydrothermalen Belastung des Katalysators bedingt ist. Diese Annahme kann auch durch die Uhde GmbH bestätigt werden, die in exemplarischen Laborversuchen bei H<sub>2</sub>O-Konzentrationen von bis zu 7 Vol% und Temperaturen von bis zu 600 °C ebenfalls eine beschleunigte Desaktivierung feststellen konnte [Uhde, 2006].

Da die verwendeten Katalysatorgranulate hinsichtlich ihrer Aktivität ein ähnliches Betriebsverhalten wie die im Technikumsreaktor der Uhde GmbH eingesetzten Vollextrudate zeigten, erscheint eine Übertragung der im Rahmen dieser Arbeit

durchgeführten Versuche zur Desaktivierung auf den Einsatz des Katalysators im technischen Prozess möglich.

Charakteristisch für den verwendeten Katalysator ist somit die unmittelbar an den Aktivierungsprozess (vgl. Kapitel 6.1) folgende Katalysator-Desaktivierung bzw. Konditionierung, welche nach weiterem Betrieb in ein stabiles, je nach Betriebstemperatur mehr oder weniger hohes, Aktivitätsniveau einläuft.

### 6.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Mit Fokus auf die reproduzierbare und belastbare Durchführung von kinetischen Experimenten ist die Stabilität der katalytischen Aktivität von entscheidender Bedeutung. Aus den in den Kapiteln 6.1 und 6.2 gewonnenen Erkenntnissen lassen sich zusammenfassend Schlussfolgerungen für das weitere Vorgehen ableiten:

1. Ein neuer, d.h. unbenutzter, Katalysator besitzt anfänglich nur eine sehr geringe Aktivität bezüglich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung, aktiviert aber im Betrieb unter typischen Abgasbedingungen der Salpetersäureproduktion.
2. Die Komponente  $\text{NO}_x$  hat keinen Einfluss auf den Aktivierungsprozess, lediglich der  $\text{NO}_x$ -Effekt beeinflusst die Katalysatoraktivität hinsichtlich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung.
3. Die Komponente  $\text{O}_2$  beeinflusst im untersuchten Konzentrationsbereich nicht die Katalysatoraktivierung.
4. Die Komponente  $\text{H}_2\text{O}$  ist elementar für den Aktivierungsprozess. In Abwesenheit von Wasser findet keine Aktivierung statt, dagegen wird der Aktivierungsprozess bei höheren  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen (1,5 bar<sub>abs</sub> und max. 2,1 Vol%) deutlich beschleunigt. Die maximal erreichbare Aktivität wird dagegen nicht beeinflusst.
5. Die Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  wirkt sich besonders bei hohen Temperaturen (500 °C) negativ auf die maximal erreichbare Endaktivität der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung aus.
6. Höhere Aktivierungstemperaturen als 425 °C führen zu geringeren Maximalaktivitäten.
7. Direkt nach der Aktivierung wird bei weiterem Betrieb eine kontinuierliche Abnahme der Katalysatoraktivität beobachtet, welche nach ca. drei Monaten (Dauerbetrieb bei 425 °C) ein kinetisch stabiles Niveau erreicht.

Für die Durchführung von kinetischen Experimenten bedeutet dies, dass der zu verwendende Katalysator mindestens drei Monate unter typischen Abgasbedingungen „eingefahren“ werden muss, damit ein stabiles, kinetisches Niveau erreicht wird. Darüber hinaus sind Versuche bei der Entwicklung einer Kinetik nur reproduzierbar, wenn der Katalysator stets unter gleichen Bedingungen eingefahren worden ist.

Aus diesen Gründen wurde für die nachfolgend in Kapitel 7 beschriebene Entwicklung einer  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungskinetik ausschließlich Katalysatormaterial verwendet, welches zuvor in ausreichender Menge (ca. 500 ml) für mindestens drei Monate in einem realen Abgas einer Salpetersäureanlage betrieben („eingefahren“) wurde. Das Material entspricht dem in diesem Kapitel verwendeten Katalysatormuster VK-EZ und wird nachfolgend mit der Abkürzung VK-EZ-AK (aktiviert) beschrieben.





## 7 Entwicklung einer Kinetik zur N<sub>2</sub>O-Zersetzung

Um die N<sub>2</sub>O-Zersetzung an dem im EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren eingesetzten Eisen-Zeolith-Katalysator modellieren zu können, ist es erforderlich zwischen den eigentlichen Reaktionsabläufen auf der Katalysatoroberfläche, der so genannten „intrinsischen Kinetik“, und den vor bzw. nachgeschalteten Transportwiderständen, die ebenfalls Einfluss auf die N<sub>2</sub>O-Zersetzung nehmen können, zu unterscheiden. Als intrinsische Kinetik werden in diesem Zusammenhang die chemischen Reaktionen am Katalysator bezeichnet, die nicht durch andere Vorgänge wie beispielsweise Stoff- oder Wärmetransportlimitierung beeinflusst werden [Murzin, 2005].

- In einem ersten Schritt erfolgte die Untersuchung der intrinsischen Kinetik bei konstanter Partikelgrößenfraktion des verwendeten Katalysatorgranulates. Dazu wurden in einem umfangreichen Versuchsprogramm die Einflussparameter Konzentrationen, Temperatur und Druck variiert.
- In einem zweiten Schritt wurde die Partikelgröße des Katalysators unter konstanten Prozessbedingungen zwischen 0,3 mm und Vollextrudat gezielt variiert, um die Stofftransporteinflüsse zu untersuchen.
- Abschließend wurde an einem konkreten Beispiel die Übertragbarkeit des entwickelten Modells auf einen in einer Miniplant Anlage der Uhde GmbH durchgeführten Versuch geprüft, in der analog zum technischen Reaktor Vollextrudate des Katalysatormaterials eingesetzt werden.

Einheitlich wurde bei sämtlichen Versuchsreihen der gleiche Katalysator mit der Bezeichnung VK-EZ-AK eingesetzt, welcher zuvor für mindestens 3 Monate in der Miniplant unter N<sub>2</sub>O-Zersetzungsbedingungen konditioniert worden war (vgl. Kapitel 5.1 und 6.3).

### 7.1 Intrinsische Kinetik der N<sub>2</sub>O-Zersetzung

Aufgrund der geringen Wärmetönung der N<sub>2</sub>O-Zersetzung (vgl. Anhang Anhang B: Thermodynamik) können Wärmetransport-Effekte ausgeschlossen werden. Zur Ermittlung der intrinsischen Kinetik wurde die kleinste herstellbare Partikelgrößenfraktion von 0,3 – 0,5 mm verwendet, um ebenfalls Stofftransportlimitierung zu minimieren.

Das Versuchsprogramm zur Ermittlung der intrinsischen Kinetik wurde so ausgewählt, dass die Einflüsse der Komponenten NO, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>O auf die N<sub>2</sub>O-Zeretzungsreaktion durch eine Konzentrationsvariation der jeweiligen Komponente bestimmbar wurden (vgl. Kapitel 3.2). Die in allen Versuchen einheitlich verwendete Raumgeschwindigkeit (RG) von ca. 24000 h<sup>-1</sup>, definiert als der Quotient des normierten Volumenstroms (273,15 K und 1013 hPa) und des Katalysator-Schüttvolumens (aktives Granulat), wurde im Vorfeld auf Basis der in Kapitel 6 durchgeführten Untersuchungen ermittelt und in der Weise fixiert, dass in einem Temperaturbereich zwischen 350 – 550 °C messbare N<sub>2</sub>O-Abbauraten registriert werden konnten. Die Versuchsbedingungen sind im Anhang E: Versuchsbedingungen, Tabelle 10 dargestellt.

### **Versuchsprogramm zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik**

- N<sub>2</sub>O-Variation bei konstanter NO- und H<sub>2</sub>O-Konzentration (1,5 bar<sub>abs</sub>) im Bereich zwischen 300 – 1000 ppm (Schrittweite ca. 100 ppm)
- NO-Variation bei konstanter N<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O-Konzentration (1,5 bar<sub>abs</sub>) im Bereich zwischen 100 – 1000 ppm (Schrittweite ca. 100 ppm)
- H<sub>2</sub>O-Variation bei konstanter N<sub>2</sub>O- und NO-Konzentration (1,5 bar<sub>abs</sub>) im Bereich zwischen 2000 – 17.000 ppm (Schrittweite ca. 1000 ppm)
- Druckvariation; Versuche bei 1,5 und 6,5 bar<sub>abs</sub>
- Temperaturvariation im Bereich zwischen 360 bis ca. 520 °C (Schrittweite 10 K) bei jeder eingestellten Eingangskonzentration an N<sub>2</sub>O, NO und H<sub>2</sub>O
- Raumgeschwindigkeit RG ca. 24.000 h<sup>-1</sup> (bezogen auf aktives Material) in einer Verdünnung mit Inertmaterial (SiC) ca. 50 Vol%

Bei jeder Einstellung der Eingangskonzentrationen wurde jeweils eine Temperaturkurve in der Schrittweite von 10 K aufgenommen. In der Summe umfasste das Versuchsprogramm zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik über 1000 Einzelmessungen. Diese Messungen wurden, wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, automatisiert durchgeführt und im Anschluss statistisch ausgewertet. Innerhalb der durchgeführten Messungen konnte keine Abnahme der Katalysatoraktivität festgestellt werden.

### 7.1.1 Variation der N<sub>2</sub>O-Konzentration zur Bestimmung der Reaktionsordnung

#### Reaktionskinetischer Ansatz

Für die kinetische Versuchsauswertung wurde bezüglich der N<sub>2</sub>O-Zersetzung folgende vereinfachte Stöchiometrie als Bruttoreaktion angenommen:



Die auf das Reaktionsvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_V$  ist gemäß Gleichung (17) mittels der Reaktionslaufzahl  $\xi$  definiert. Bei einer homogenen Reaktion entspricht der Koeffizient  $V$  dem Reaktionsvolumen.

$$r_V \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (17)$$

In einem Rohrreaktor mit angenommener Pfropfenströmung gilt für die stationäre Stoffmengenbilanz der in Gleichung (18) dargestellte Ausdruck. Dieser ist zunächst mit der volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit  $r_V$  definiert.

$$U \frac{dc}{dz} = \nu \cdot r_V \quad [r_V] = \frac{\text{mol}}{\text{m}_{\text{Gas}}^3 \cdot \text{s}} \quad (18)$$

Die Variable  $\nu$  entspricht dem stöchiometrischen Koeffizienten von N<sub>2</sub>O. Die effektive Strömungsgeschwindigkeit  $U$  in der Katalysatorschüttung ist gemäß Gleichung (19) über den Hohlraumanteil der Schüttung der Katalysatorpartikel  $\varepsilon_{\text{Schütt}}$  definiert:

$$U = \frac{U_{\text{frei}}}{\varepsilon_{\text{Schütt}}} \quad (19)$$

Zur eindeutigen Beschreibung der Vorgänge werden folgende Variablen definiert:

$$\text{Hohlraumanteil der Schüttung} \quad \varepsilon_{\text{Schütt}} = \frac{V_{\text{frei}}}{V_{\text{Reaktor}}} \quad [\varepsilon_{\text{Schütt}}] = \frac{\text{m}_{\text{frei}}^3}{\text{m}_{\text{Reaktor}}^3}$$

$$\text{Feststoffanteil des Katalysators} \quad x_{\text{Kat}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{Reaktor}}} \quad [x_{\text{Kat}}] = \frac{\text{kg}_{\text{Kat}}}{\text{m}_{\text{Reaktor}}^3}$$

Durch Einsetzen der Porosität und des Feststoffanteils in Gleichung (18) ergibt sich die Stoffmengenbilanz im Rohrreaktor mit der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit  $r_m$  in Form von Gleichung (20):

$$\frac{U_{\text{frei}}}{x_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dc}{dz} = v \cdot r_m \quad [r_m] = \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}} \quad (20)$$

Für die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_m$  wird ein kinetischer Ansatz gemäß Gleichung (21) angenommen, der die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mittels der Arrhenius-Gleichung und die Konzentrationsabhängigkeit der Komponente N<sub>2</sub>O mit einem Potenzansatz beschreibt [Kögel, 2001] (vgl. Kapitel 3).

$$r_m = k_{0,\text{glob}} \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}}^n \quad [k_{0,\text{glob}}] = \frac{\text{mol}^{1-n} \cdot \text{m}_{\text{Gas}}^{3n}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}} \quad (21)$$

Gleichung (21) enthält als Modellparameter die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die Reaktionsordnung  $n$  bezüglich der N<sub>2</sub>O-Konzentration. Die Konstante  $k_{0,\text{glob}}$  entspricht dem Frequenzfaktor im Arrhenius-Ansatz und wird ausschließlich für die entsprechende Versuchsreihe bei konstanten Konzentrationen an Wasser und Stickstoffmonoxid bei der Parameteranpassung verwendet, weil in dieser der hemmende bzw. verstärkende Einfluss von H<sub>2</sub>O und NO zusammengefasst sind.

### Methodisches Vorgehen zur Ermittlung der intrinsischen Kinetik

Auf Basis der in Kapitel 6.1 definierten Standardbedingungen (2,5 Vol% O<sub>2</sub>, 3100 ppm H<sub>2</sub>O und 100 ppm NO) wurde die N<sub>2</sub>O-Eingangskonzentration zwischen 300 und 1000 ppm variiert und die N<sub>2</sub>O-Umsätze gemessen. Für jede Eingangskonzentration wurde dabei jeweils zusätzlich noch eine Variation der Temperatur durchgeführt und die N<sub>2</sub>O-Abbauraten gemessen. Nach statistischer Aufarbeitung (vgl. Kapitel 5.2.2) wurde die Kinetik (Gleichung (21)) mittels der Software Presto-Kinetics (Version 2.29.; CiT GmbH) an die Messdaten angepasst. Auf diese Weise wurde die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die Reaktionsordnung  $n$  ermittelt. Der Frequenzfaktor  $k_{0,\text{glob}}$ , der sich ebenfalls aus dieser Anpassung ergab, wird lediglich für die Simulation dieser Datensätze (N<sub>2</sub>O-Variation) verwendet. Der Vergleich zwischen Simulation und Versuch wird für die Beurteilung der Anpassungsgüte herangezogen.

### Ergebnisse zur Ermittlung der intrinsischen Kinetik

Abbildung 13 zeigt den Vergleich zwischen Messung und Simulation bei einer Variation der N<sub>2</sub>O-Konzentration für drei exemplarische Messreihen. Bei kleinen Umsätzen ergeben sich größere und systematisch bedingte Abweichungen zwischen Simulation und Messwert. Die Systematik bestätigte sich dahingehend, dass bei einer erneuten zweiten Anpassung (nicht dargestellt) jeweils die bei niedrigen Temperaturen bestimmten N<sub>2</sub>O-Umsätze stärker gewichtet wurden, was leicht abweichende Werte für die Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung und den globalen Frequenzfaktor zur Folge hatte. Allerdings können durch diese Anpassungsergebnisse nicht mehr die Abbauraten im höheren Temperaturbereich (> 430 °C) mit der dargestellten Genauigkeit beschrieben werden, die jedoch für die technische Anwendung von bevorzugtem Interesse sind. Im Hinblick auf die technische Anwendung wurden deshalb die N<sub>2</sub>O-Abbauraten im höheren Temperaturbereich (höhere Umsätze) bei der Anpassung bevorzugt und die geringere Anpassungsgenauigkeit im Bereich niedriger N<sub>2</sub>O-Umsätze akzeptiert.

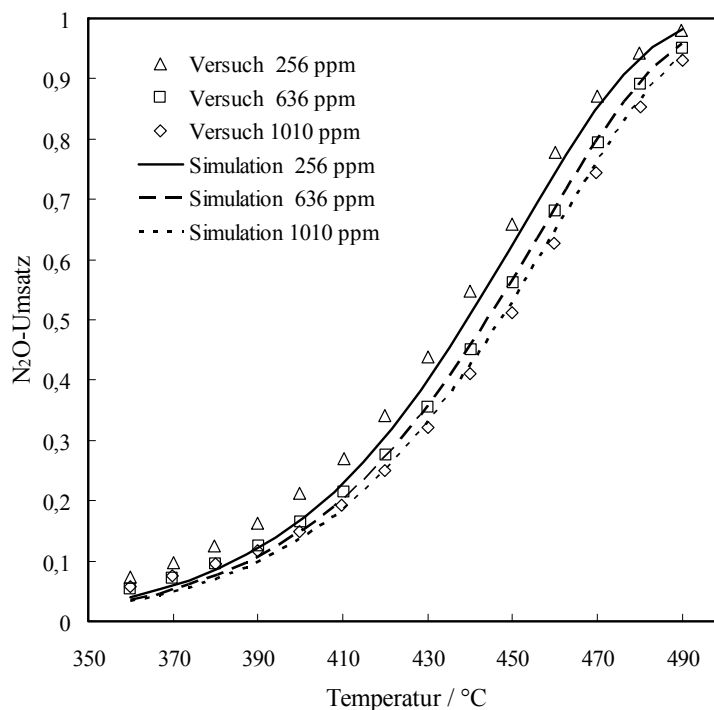


Abbildung 13: N<sub>2</sub>O-Umsatz als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen N<sub>2</sub>O-Konzentrationen. NO und H<sub>2</sub>O = konst; Vergleich zwischen Versuch und Simulation; Versuche bei Standardbedingungen (Tabelle 4);

$$E_A = 133,7 \text{ kJ/mol}, n = 0,797, k_{0,\text{glob}} = 1,507 \cdot 10^7 \text{ mol}^{0,203} \text{ m}^{2,391} / (\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s})$$

Anschließend wurden die Ergebnisse der Messung und Simulation im Paritätsdiagramm in Abbildung 14 gegenübergestellt. Aufgetragen ist jeweils der berechnete N<sub>2</sub>O-Umsatz

als Funktion des gemessenen Umsatzes bei gleicher Reaktionstemperatur. Ab Umsatzgraden von mehr als 0,6 ist die Abweichung stets kleiner als 5% über dem gesamten Bereich der N<sub>2</sub>O-Konzentrationsvariation. Da die Konzentrationsabhängigkeit der N<sub>2</sub>O-Zersetzungsreaktion lediglich durch die Reaktionsordnung  $n$  beschrieben wird, wurde die Gültigkeit des hier verwendeten Ansatzes bereits durch die Extrema der Variation der Eingangskonzentration nachgewiesen (vgl. Abbildung 13). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird deshalb auf die Darstellung der übrigen Messreihen (Zwischenkonzentrationen) verzichtet.

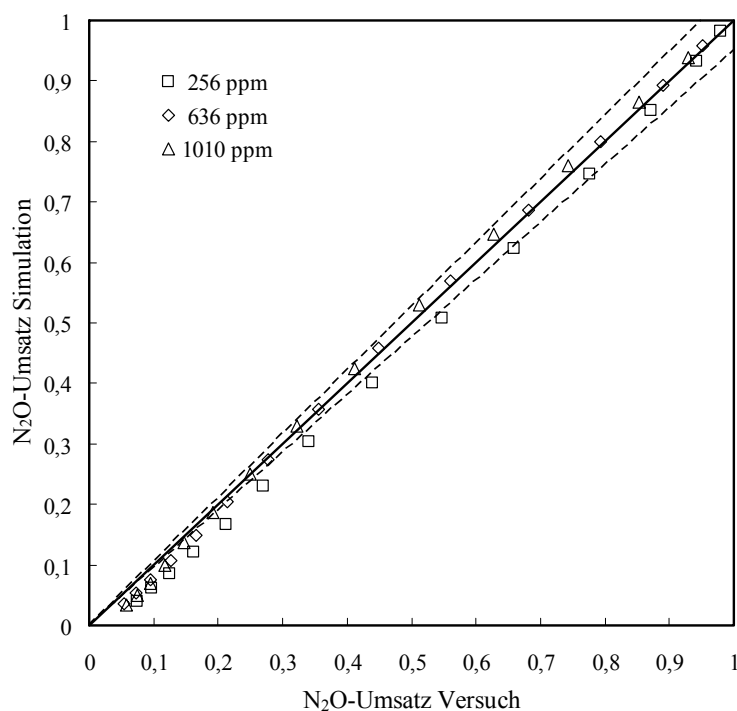


Abbildung 14: Paritätsdiagramm, berechneter N<sub>2</sub>O-Umsatz als Funktion des gemessenen Umsatzes; N<sub>2</sub>O-Variation bei Standardbedingungen (Tabelle 4); Simulation mit:  $E_A = 133,7 \text{ kJ/mol}$ ,  $n = 0,797$ ,  $k_{0,\text{glob}} = 1,507 \cdot 10^7 \text{ mol}^{0,203} \text{ m}^{2,391} / (\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s})$ ; Fehlerschranken 5 % relativ

## 7.1.2 Einfluss der NO- und H<sub>2</sub>O-Konzentration auf den N<sub>2</sub>O-Umsatz

### Reaktionskinetischer Ansatz

Aufbauend auf den Erkenntnissen von Kögel [2001], der erstmals versuchte, den Einfluss von NO und H<sub>2</sub>O auf die N<sub>2</sub>O-Zersetzung mit einem vereinfachten Langmuir-Hinshelwood-Ansatz [Ertl, 2008] kinetisch zu beschreiben, wurden im Rahmen dieser Arbeit systematische Konzentrationsvariationen der Komponenten NO und H<sub>2</sub>O durchgeführt. Bei der Auswertung stellte sich heraus, dass der von Kögel beschriebene

Ansatz für die Wasserabhängigkeit nicht ausreichend ist, um die Messwerte im betrachteten Temperaturbereich zu simulieren. Der bestehende Ansatz zur Beschreibung der Wasserabhängigkeit wurde aufgrund dessen um einen Koeffizienten für den Temperatureinfluss erweitert.

Ausgehend von der vorgestellten Bilanzgleichung und dem Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit (Gleichung(21)) wird der globale Frequenzfaktor  $k_{0,\text{glob}}$  durch einen Ansatz substituiert, der jeweils einen Term für die NO- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationsabhängigkeit enthält. Nach Einführung des allgemeinen Frequenzfaktors  $k_0$ , der Hemmkonstante für Stickstoffmonoxid  $K_{\text{NO}}$ , der Hemmkonstante für Wasser  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  und des Faktors  $E_{\text{H}_2\text{O}}$ , der gemäß der Langmuir–Hinshelwood-Kinetik eine Adsorptionsenergie beschreibt, ergibt sich ein Ausdruck in Form der Gleichung (22).

$$k_{0,\text{glob}} = k_0 \cdot \frac{c_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}}} \cdot \frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}}(T) \cdot \sqrt{c_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (22)$$

$$[k_0] = \frac{\text{mol}^{-n} \cdot \text{m}_{\text{Gas}}^{3(1+n)}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}} \quad [K_{\text{NO}}] = \frac{\text{m}_{\text{Gas}}^3}{\text{mol}}$$

Die Temperaturabhängigkeit für den Einfluss der Komponente H<sub>2</sub>O wird durch einen Exponentialansatz gemäß der Gleichung (23) beschrieben.

$$K_{\text{H}_2\text{O}}(T) = K_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot e^{\left(\frac{-E_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}\right)} \quad [K_{\text{H}_2\text{O}}] = \frac{\text{m}_{\text{Gas}}^{1,5}}{\text{mol}^{0,5}} \quad (23)$$

### Methodisches Vorgehen zur Ermittlung der intrinsischen Kinetik

Die Anpassung der Abhängigkeiten der NO- und H<sub>2</sub>O-Konzentration wurde simultan durchgeführt, weil innerhalb der durchgeführten Versuche zum H<sub>2</sub>O-Einfluss bereits die NO-Konzentration abweichend von den Standardbedingungen (vgl. Kapitel 6.1, NO = 100 ppm) variiert wurde. Um den negativen Effekt von hohen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen auf die Zersetzungskinetik durch die Anhebung der NO-Konzentration teilweise auszugleichen und höhere N<sub>2</sub>O-Abbauraten bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen, wurde die NO-Konzentration bei den Versuchen zur H<sub>2</sub>O-Abhängigkeit von 100 auf 200 ppm erhöht (vgl. Kapitel 3.2). Durch diese Verfahrensweise sollten Versuchstemperaturen von über 550 °C vermieden werden, um den Katalysator vor hydrothormaler Alterung zu schützen. Die Versuche bezüglich der Einflüsse von NO und H<sub>2</sub>O wurden analog zur der in Kapitel 7.1.1 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt und ausgewertet. Anschließend wurden die Ergebnisse der beiden

Versuchsreihen (NO und H<sub>2</sub>O) zunächst getrennt voneinander mittels Presto-Kinetics angepasst. Weil das anzupassende Gleichungssystem weniger Variablen enthält, kann die Parameterschätzung so gezielter und schneller erfolgen. Im Anschluss wurde eine Gesamtanpassung auf Grundlage der Ergebnisse der Einzelanpassung vorgenommen. Dabei wurden die Ergebnisse der Einzelanpassung als Startwerte für die simultane Parameteranpassung verwendet.

### Ergebnisse zur Ermittlung der intrinsischen Kinetik

Die im Folgenden dargestellten Abbildungen 15, 16 und 17 stellen die in den Versuchen gemessenen N<sub>2</sub>O-Umsätze im Vergleich zu den mit dem Modell berechneten dar. Für die Simulation sind stets die in Tabelle 6 zusammengestellten, angepassten Modellparameter verwendet worden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in diesem Zusammenhang nur ausgewählte Versuchsreihen dargestellt, die jeweils die Grenzen der Konzentrationsvariationen beschreiben. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Versuch ist bei den nicht dargestellten Versuchen stets besser.

Tabelle 6: Ergebnisse der Parameteranpassung ( $E_A$ ,  $n$ ,  $k_0$ ,  $K_{NO}$ ,  $K_{H_2O}^0$ ,  $E_{H_2O}$ ) zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik einer N<sub>2</sub>O-Zersetzung in Abhängigkeit der Komponenten NO und H<sub>2</sub>O

Aktivierungsenergie	$E_A$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	133,7
Reaktionsordnung bezüglich N <sub>2</sub> O	$n$	-	0,797
Frequenzfaktor	$k_0$	$\frac{\text{mol}^{-0,797} \cdot \text{m}^{3,391}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$	$3,05 \cdot 10^{10}$
Hemmkonstante NO	$K_{NO}$	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	324
Hemmkonstante H <sub>2</sub> O	$K_{H_2O}^0$	$\frac{\text{m}^{1,5}}{\text{mol}^{0,5}}$	16,5
Adsorptionsenergie	$E_{H_2O}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	4,38



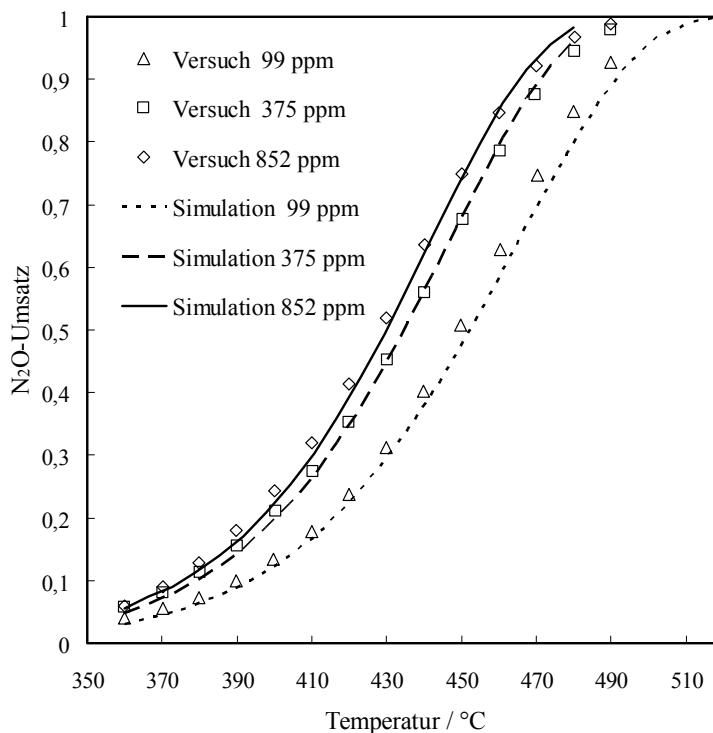


Abbildung 15: N<sub>2</sub>O-Umsatz als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen NO-Konzentrationen am Reaktoreingang; Vergleich zwischen Versuch und Simulation; Standard-Versuchsbedingungen; Parameter für die Simulation gemäß Tabelle 6

Gemäß Abbildung 15 kann die NO-Abhängigkeit des N<sub>2</sub>O-Umsatzes sehr gut mit dem gewählten Ansatz im Konzentrationsbereich von 375 und 872 ppm NO beschrieben werden. Hingegen ist eine Beschreibung der Versuche mit kleineren NO-Konzentrationen von unter 200 ppm nur bedingt möglich. Besonders bei hohen Temperaturen werden auf diese Weise zu geringe Umsatzgrade vorausberechnet. Aus der Arbeit von Kögel [2001] ist bekannt, dass die Geschwindigkeit der N<sub>2</sub>O-Zersetzung die größte NO-Abhängigkeit im Bereich kleiner NO-Konzentrationen (0 – 100 ppm, 1,5 bar<sub>abs</sub>) zeigt. Mit dem hier verwendeten Ansatz ist es vorläufig nicht möglich, diesen Konzentrationsbereich anzupassen. Nur durch die Erweiterung des kinetischen Ansatzes um mindestens einen Koeffizienten und durch weitere Versuche könnte die NO-Abhängigkeit auch für diesen Konzentrationsbereich beschrieben werden. Für die technische Anwendung wären auch zwei getrennte Ansätze denkbar, die jeweils nur in den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen gelten.

Ein weiterer im Rahmen dieser Arbeit beobachteter Effekt hinsichtlich der Beschreibung des NO-Einflusses zeigt, dass NO am Katalysator zu einem gewissen Anteil zu NO<sub>2</sub> reagiert (vgl. Kapitel 3.2, NO<sub>x</sub>-Gleichgewicht). Dabei konnte nicht geklärt werden, welche Wirkung NO<sub>2</sub> auf die N<sub>2</sub>O-Zersetzung hat. Eigene im Rahmen

dieser Arbeit durchgeführte Versuche (nicht dargestellt) mit reinem NO<sub>2</sub> deuten darauf hin, dass die katalytische Wirkung von NO<sub>2</sub> auf die N<sub>2</sub>O-Zersetzung schwächer ist als von reinem NO. Es wird vermutet, dass nur NO den eigentlichen Co-Katalysator bei der Zersetzung darstellt. Da sich bei Temperaturen oberhalb von ca. 400 °C das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO und NO<sub>2</sub> bei den relevanten Reaktionsbedingungen stets einstellt, ist diese Frage für die formalkinetische Beschreibung unerheblich, weil entsprechend immer NO für die Reaktion zur Verfügung steht. Für mögliche Reaktormodelle im Temperaturbereich unterhalb 400 °C sollte jedoch zukünftig eine quantitative Beschreibung der Gleichgewichtseinstellung erfolgen und diese in der Kinetik der N<sub>2</sub>O-Zersetzung berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zum NO hemmt Wasser die Zersetzungsreaktion. Wie Abbildung 16 für ausgewählte Versuchsreihen zeigt, ist eine Beschreibung der Versuche bis zu einer H<sub>2</sub>O-Konzentration von 16.000 ppm (1,5 bar<sub>abs</sub>) zumindest im Bereich hoher Umsätze mit guter Genauigkeit möglich. Die Versuche zur H<sub>2</sub>O-Abhängigkeit wurden bei einem Anlagendruck von 1,5 bar<sub>abs</sub> durchgeführt. Höhere Wasserkonzentrationen hätten mit der zur Verfügung stehenden Anlage nur bei höherem Anlagendruck realisiert werden können. Weil sich bei einer Erhöhung des Drucks alle Konzentrationen der im Reaktionsgemisch enthaltenen Komponenten simultan erhöhen, wäre für eine Auswertung entsprechender Versuche bei höherem Druck jedoch die Kenntnis der vollständigen Reaktionskinetik (Abhängigkeit aller beteiligten Komponenten) erforderlich gewesen. Diese wurde aber erst im Rahmen dieser Untersuchungen erstellt.

Aufbauend auf der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten intrinsischen Kinetik der N<sub>2</sub>O-Zersetzung kann nun zukünftig der Konzentrationsbereich der H<sub>2</sub>O- und NO-Konzentration mittels der Druckanhebung erweitert werden, um die bestehende Kinetik auch für diese Bereiche entweder zu validieren oder entsprechend zu ergänzen.

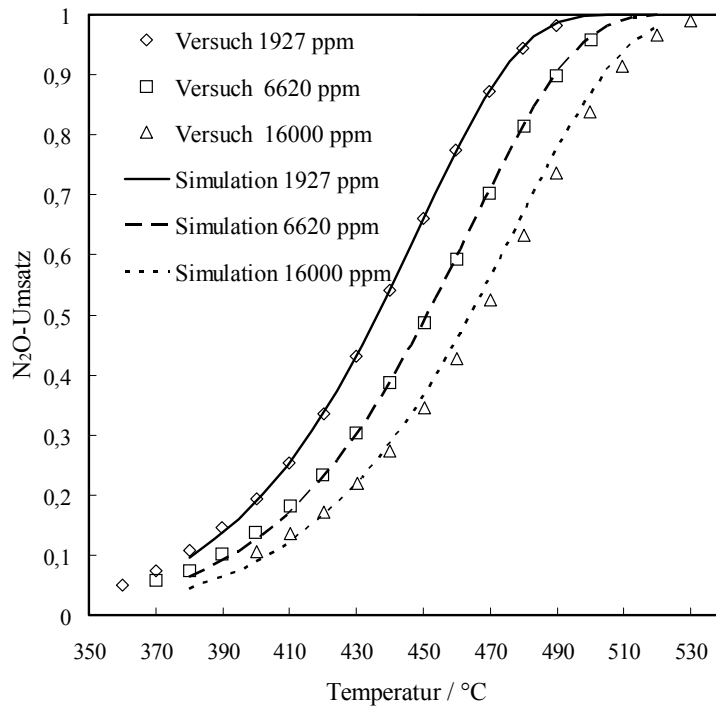


Abbildung 16: N<sub>2</sub>O-Umsatz als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen am Reaktoreingang; Vergleich zwischen Versuch und Simulation; Standard-Versuchsbedingungen; Parameteranpassung für die Simulation gemäß Tabelle 6

Die Ergebnisse zur Variation der NO- und H<sub>2</sub>O-Konzentration sind abschließend im Paritätsdiagramm in Abbildung 17 gegenübergestellt. Bis auf die Versuchsreihe mit einer NO-Konzentration von 99 ppm liegen alle Werte in einem Fehlerbereich < 5 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abbildung 17 nur ausgewählte Versuchsreihen dargestellt, die insbesondere die Extrema der Konzentrationen abdecken. Messreihen, die zwischen den dargestellten Extrema liegen, können mit dem gewählten kinetischen Ansatz ähnlich gut beschrieben werden.

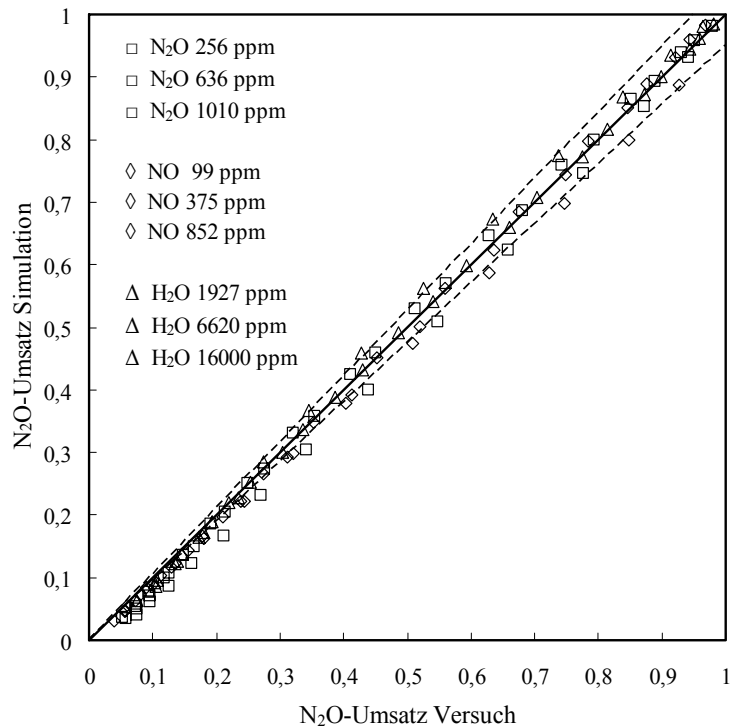


Abbildung 17: Berechneter Umsatz von N<sub>2</sub>O als Funktion des gemessenen bei gleicher Temperatur; N<sub>2</sub>O-, NO- und H<sub>2</sub>O-Variation bei Standardbedingungen; Parameter für Simulation gemäß Tabelle 6; Fehlerschranken 5 % relativ

### 7.1.3 Gültigkeitsbereiche der Anpassungsparameter für die Simulation

In Tabelle 7 sind die Gültigkeitsbereiche der Parameteranpassung für N<sub>2</sub>O, NO und H<sub>2</sub>O angegeben. Diese entsprechen den Abgasbedingungen von typischen HNO<sub>3</sub>-Produktionsanlagen nach dem „Zweidruck Prinzip“. Außerhalb dieser Prozessbedingungen ist im Rahmen der Simulation mit relativen Fehlern > 5 % zu rechnen.

Tabelle 7: Gültigkeitsbereiche der Anpassungsparameter

	<b>Einheit</b>	<b>min</b>	<b>max</b>
Temperatur	°C	360	520
N <sub>2</sub> O Eingangskonzentration	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$9,45 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$
NO Eingangskonzentration	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub> O Eingangskonzentration	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$6,29 \cdot 10^{-2}$	$5,04 \cdot 10^{-1}$

#### 7.1.4 Validierung mittels der Druckvariation

Zur Validierung der Konzentrationsabhängigkeit der N<sub>2</sub>O-Zersetzungskinetik wurde unter intrinsischen Reaktionsbedingungen zusätzlich ein Zersetzungsversuch bei 6,5 bar<sub>abs</sub> durchgeführt und mit dem Modell simuliert. Die Molenbrüche am Reaktoreingang unterscheiden sich bei diesem Versuch von den in Kapitel 6.1 definierten Standardbedingungen. Dabei zeigt sich, dass Reaktionen bei erhöhten Druckbedingungen ebenfalls gut durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte intrinsische Kinetik beschrieben werden können (Abbildung 18). Die ermittelte Kinetik ermöglicht somit eine Umsatzvorausberechnung für beliebige Druckstufen innerhalb der definierten Konzentrations- und Temperaturbereiche.

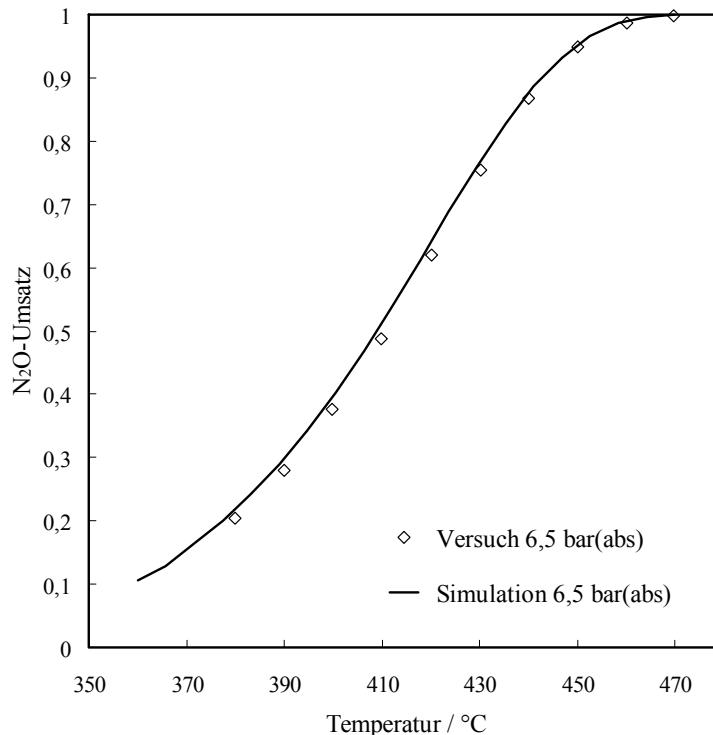


Abbildung 18: N<sub>2</sub>O-Umsatz als Funktion der Temperatur bei 6,5 bar<sub>abs</sub>, Vergleich zwischen Versuch und Simulation, Eingangskonzentrationen: 413 ppm NO, 902 ppm N<sub>2</sub>O, 5200 ppm O<sub>2</sub>, 3700 ppm H<sub>2</sub>O; Parameter für die Simulation gemäß Tabelle 6

## 7.2 Einfluss von Stofftransportvorgängen

Zur Übertragung der im Labor durchgeführten Experimente auf einen technischen Reaktor (vgl. Kapitel 7.3), der in der Regel mit größeren Katalysatorpartikeln betrieben wird, sind neben der intrinsischen Kinetik (Kapitel 7.1) auch Abhängigkeiten der Reaktion von Stofftransportlimitierungen von wesentlicher Bedeutung, da diese die Reaktionsgeschwindigkeit des N<sub>2</sub>O-Abbaus signifikant beeinträchtigen können.

### 7.2.1 Theoretische Grundlagen zum Einfluss des Stofftransportes

Nach dem Filmmodell (Abbildung 19) wird angenommen, dass sich bei Umströmung des Katalysatorpartikels mit einer fluiden Phase eine stagnierende Grenzschicht ausbildet [Levenspiel, 1999; Murzin, 2005], in welcher der Stofftransport gehemmt wird. Im Kern der Gasphase außerhalb der Grenzschicht findet Stofftransport sowohl durch Konvektion als auch durch Diffusion statt. Innerhalb dieser Grenzschicht (Film) wird der Stoff lediglich durch Diffusion transportiert. Die Dicke der Grenzschicht und die Geschwindigkeit der Diffusion werden durch die hydrodynamischen und

physikalischen Eigenschaften des Fluids, hier des Salpetersäureabgases, bestimmt. Ist der Diffusionsvorgang langsamer als die maximal mögliche Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im Katalysatorpartikel, so wird die Reaktion durch den *äußeren Stofftransport* gehemmt, weil nicht genug Edukt an die äußere Oberfläche des porösen Pellets nachgeführt werden kann [Levenspiel, 1999].

Im Gegensatz dazu entstehen Beeinflussungen durch den *inneren Stofftransport* durch das Zusammenwirken von Reaktion und Diffusion im Partikel selbst [Baerns, 1999]. Ist die reagierende Spezies auf der äußeren geometrischen Oberfläche des Katalysatorpartikels angekommen, muss diese zu den aktiven Zentren im Inneren des porösen Pellets transportiert werden. Dieser Diffusionsvorgang wird durch die physikalischen Eigenschaften des Fluids und die morphologischen Eigenschaften des Katalysators bestimmt. Die Morphologie wird dabei üblicherweise durch die Porosität des Katalysatormaterials als solches, insbesondere durch den mittleren Radius der Katalysatorporen, beschrieben, während die Größe der Katalysatorpartikel die Länge des Diffusionswegs bestimmt [Ertl, 2008]. Bei sehr schnellen Reaktionen und langen Diffusionswegen kommt es zu einer starken Verarmung der reagierenden Spezies im Porensystem, so dass große Bereiche im Innern des Katalysatorkorns nicht für die Reaktion genutzt werden [Baerns, 1999]. Dadurch bildet sich, wie in Abbildung 19 exemplarisch beschrieben, ein parabolisches Konzentrationsprofil im Katalysator-Pellet aus.

Der Einfluss des Stofftransports wird durch die Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_{ov}$  beschrieben [Levenspiel, 1999], der eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen ist und innere und äußere Stofftransporthemmungen zusammenfasst. Der Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_{ov}$  ist definiert als Quotient aus tatsächlicher (stofftransportbeeinflusster,  $r_{eff}$ ) und intrinsischer (maximal möglicher;  $r_{int}$ ) Reaktionsgeschwindigkeit [Levenspiel, 1999].

$$\eta_{ov} = \frac{r_{eff}}{r_{int}} \quad (24)$$

Ist die Konzentration des Edukts überall im Katalysatorpartikel maximal und verläuft die Reaktion mit intrinsischer Geschwindigkeit, wird von einer Reaktion gesprochen, die keine Hemmung durch Stofftransportvorgänge aufweist (Abbildung 19, Kurve a). Fällt die Konzentration der reagierenden Spezies sowohl im Film als auch im Korn deutlich unter die Konzentration im Kern der Gasphase, wird die Reaktionsgeschwindigkeit verringert (mäßiger Stofftransporteinfluss; Abbildung 19, Kurve b). Von einem starken Einfluss des Stofftransportes wird dann ausgegangen, wenn die Konzentration der reagierenden Spezies im Partikel fast Null erreicht und

somit nahezu keine Reaktion an den aktiven Zentren im Inneren des Katalysators stattfinden kann (Abbildung 19, Kurve c). Dies ist üblicherweise der Fall bei hohen Temperaturen, da die Reaktionsgeschwindigkeit stärker mit der Temperatur zunimmt als die Diffusionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle in dem porösen Katalysator-Pellet [Baerns, 1999].

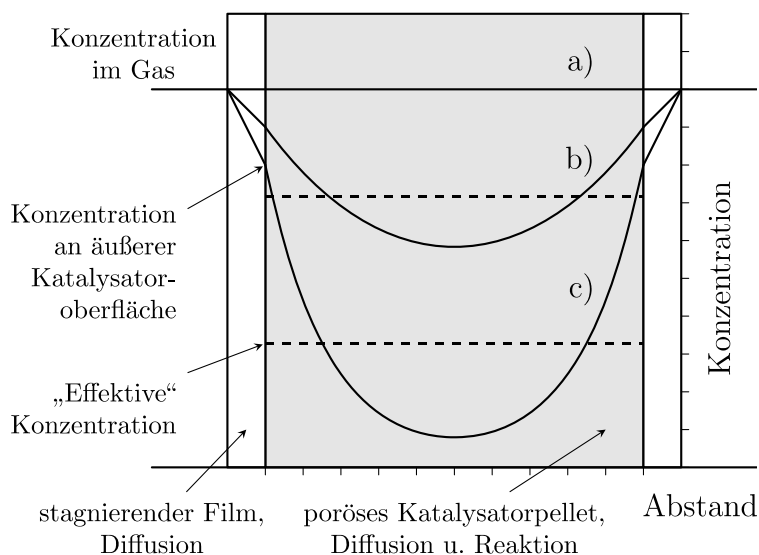


Abbildung 19: Filmmodell zum Einfluss des Stofftransports; a) kein Einfluss, b) mäßiger Einfluss, c) starker Einfluss

### 7.2.1.1 Äußerer Stofftransporteinfluss bei der N<sub>2</sub>O-Zersetzung

Im stationären Zustand ist die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung von N<sub>2</sub>O gleich der Geschwindigkeit des N<sub>2</sub>O-Transports vom Kern der Gasphase an die äußere Oberfläche des Katalysators. Die pro Zeiteinheit transportierte Stoffmenge lässt sich nach dem ersten Fick'schen Gesetz beschreiben. Die umgesetzte Stoffmenge wird durch die Reaktionskinetik unter Berücksichtigung des Porennutzungsgrades  $\eta_{\text{Kat}}$  (Gleichung (35)) bestimmt. Durch Gleichsetzen der genannten Abhängigkeiten und Korrektur der Einheiten wird der in Gleichung (25) dargestellte Ausdruck für die N<sub>2</sub>O-Konzentration an der Katalysatoroberfläche  $c_{\text{N}_2\text{O},s}$  erhalten. Auf eine detaillierte Herleitung wird an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit auf weiterführende Literatur verwiesen [Baerns, 1999].

$$c_{\text{N}_2\text{O}} - \frac{v \cdot r_m(c_{\text{N}_2\text{O},s}) \cdot \eta_{\text{Kat}} \cdot m_{\text{Kat}}}{F \cdot \beta} = c_{\text{N}_2\text{O},s} \quad (25)$$



Die Ermittlung dieser Oberflächenkonzentration  $c_{\text{N}_2\text{O},s}$  ist jedoch nur indirekt möglich, weil die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_m$  (vgl. Gleichung (21)) ihrerseits eine Funktion der Oberflächenkonzentration  $c_{\text{N}_2\text{O},s}$  ist. Das sich ergebende implizite Gleichungssystem ist nur numerisch zu lösen.

Die Katalysatoroberfläche  $F$  errechnet sich über das spezifische Volumen der Partikel und ist gemäß Gleichung (26) definiert. Die Größen der Katalysatoroberfläche  $A_{\text{Korn}}$  und des Katalysatorvolumens  $V_{\text{Korn}}$  ergeben sich aus der Katalysatorkorngeometrie, dem Hohlraumanteil und dem Schüttvolumen.

$$F = A_{\text{spez,Korn}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{Schütt}}) \cdot V_{\text{Kat}} \quad (26)$$

$$A_{\text{spez,Korn}} = \frac{A_{\text{Korn}}}{V_{\text{Korn}}} \quad \text{für Kugeln:} \quad A_{\text{spez,Korn}} = \frac{6}{d_{\text{Korn}}}$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  wird mittels der Sherwood-Zahl  $Sh$  mit dem binären Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  von N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> berechnet [VDI, 1994].

$$\beta = Sh \cdot \frac{D_{12}}{d_K} \quad (27)$$

$$d_K = \sqrt{\frac{A_{\text{Korn}}}{\pi}} \quad (28)$$

Die Sherwood-Zahl wird für den vorliegenden Fall des gasdurchströmten Festbettes in Analogie zur Nusselt-Zahl (Wärmeübergang) bestimmt. Die Berechnung wird aus dem VDI-Wärmeatlas Kapitel Gh1 übernommen [VDI, 1994]. Die für die Wärmeübertragung dargestellten Zusammenhänge werden auf den Stoffübergang durch die Einführung der Sherwood-Zahl übertragen.

$$Sh = 1,5 \cdot (1 - \varepsilon_{\text{Schütt}}) \cdot Sh_K \quad (29)$$

$$Sh_K = \min Sh + \sqrt{Sh_{\text{lam}}^2 + Sh_{\text{turb}}^2} \quad (30)$$

$$\min Sh \approx 2$$

$$Sh_{\text{lam}} = 0,664 \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{2}}$$

$$Sh_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot Sc \cdot Re^{\frac{4}{5}}}{1 + 2,44 \cdot \left( Sc^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \cdot Re^{-\frac{1}{10}}}$$

Die dimensionslosen Kennzahlen Reynolds ( $Re$ )- und Schmidt ( $Sc$ )-Zahl sind definiert als:

$$Re = \frac{U \cdot d_K}{\nu_{\text{fluid}}} \quad (31)$$

$$Sc = \frac{\nu_{\text{fluid}}}{D_{12}} \quad (32)$$

Für die kinematische Viskosität  $\nu_{\text{fluid}}$  kann vereinfachend Stickstoff als Medium angenommen werden, weil die Anteile der übrigen Komponenten vernachlässigbar klein sind. Diese wird mittels der dynamischen Viskosität über die Dichte berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität kann durch eine Polynomregression aus Literaturwerten im Bereich zwischen 200 – 600 °C angenähert werden. Die dafür benötigten Werte werden für die spätere Simulation dem Kapitel Db38 des VDI-Wärmeatlasses für 5 bar entnommen [VDI, 1994], weil die Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität im betrachteten Anwendungsbereich vernachlässigbar ist und die gewählte Druckstufe innerhalb der Bandbreite der untersuchten Prozessdrücke liegt.

$$\frac{\eta_{\text{Gas}}(T)}{10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}} = \left( -0,0001 \cdot \left( \frac{T}{\text{K}} - 273,15 \right)^2 + 0,040541 \cdot \left( \frac{T}{\text{K}} - 273,15 \right) + 17,382 \right) \quad (33)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient  $D_{12}$  wird nach der in Kapitel Da35 beschriebenen Korrelation nach Fuller et al. aus dem VDI-Wärmeatlas berechnet.

$$D_{12} = \frac{10^{-7} \cdot T^{1,75} \left( \frac{M_{\text{N}_2\text{O}} + M_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2\text{O}} \cdot M_{\text{N}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 1,013}{p \left( v_{\text{N}_2\text{O}}^{\frac{1}{3}} + v_{\text{N}_2}^{\frac{1}{3}} \right)^2} \quad [D_{12}] = \frac{1}{\text{m}} \quad (34)$$

$$v_{\text{N}_2\text{O}} = 35,9 \quad M_{\text{N}_2\text{O}} = 44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$v_{\text{N}_2} = 17,9 \quad M_{\text{N}_2} = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

### 7.2.1.2 Innerer Stofftransporteinfluss

Bei porösen Katalysatoren schließt sich dem äußeren Stofftransport die Diffusion der Reaktanten in den Poren des Katalysators an. Ist der Einfluss der Porendiffusion auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu vernachlässigen, so stellen sich Konzentrationsgradienten im Inneren des porösen Katalysatorkorns ein. Der Einfluss des inneren Stofftransports auf das Reaktionsgeschehen wird mit Hilfe des Porennutzungsgrads  $\eta_{\text{Kat}}$  beschrieben. Der Porennutzungsgrad ist eine Funktion des Thielemoduls  $\Phi$  und kann in allgemeingültiger Form durch Gleichung (35) berechnet werden.

$$\eta_{\text{Kat}} = \frac{\tanh(\Phi)}{\Phi} \quad (35)$$

Für die ausführliche Herleitung des Thielemoduls wird an dieser Stelle auf das Lehrbuch Technische Chemie [Baerns, 1999] verwiesen. Der Thielemodul ist für eine Reaktion  $n$ -ter Ordnung gemäß Gleichung (36) definiert. Die charakteristische Diffusionslänge  $L$  beschreibt dabei den Abstand zwischen der Oberfläche des Katalysatorpartikels und dem Kern, welchen die Moleküle durch Diffusion zu den aktiven Zentren im Inneren des porösen Katalysator-Pellets durchschnittlich zurücklegen müssen.

$$\Phi = L \cdot \sqrt{\frac{\frac{n+1}{2} \cdot v \cdot k_{0,\text{glob}} \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \cdot c_{\text{N}_2\text{O},s}^{n-1} \cdot \rho_{\text{Kat}}}{D_{\text{eff}}}} \quad (36)$$

$$L = \frac{V_{\text{Korn}}}{A_{\text{Korn}}}$$

Zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  wurde zunächst der Poren-Diffusionskoeffizient  $D_p$  aus dem Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Kn}}$  und dem binären Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  mittels der Bosanquet-Gleichung berechnet.

$$D_p = \left( \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{\text{Kn}}} \right)^{-1} \quad (37)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Kn}}$  berücksichtigt, dass bei kleinen Porenradien oder geringen Gasdrücken die diffundierenden Moleküle häufiger gegen die Porenwand stoßen als gegen benachbarte Moleküle. Zur Berechnung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten dient Gleichung (38).

$$D_{\text{Kn}} = 97 \cdot \frac{r_p}{\text{m}} \cdot \left( \frac{\frac{T}{\text{K}}}{\frac{M_{\text{N}_2\text{O}}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [D_{\text{Kn}}] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (38)$$

Für die Anwendung von Gleichung (38) wird der mittlere Porenradius  $r_p$  und die Molmasse  $M_{\text{N}_2\text{O}}$  benötigt. Weil für den Katalysator VK-EZ-AK der Porenradius nicht zur Verfügung stand, wird für die Simulation der mittlere Porenradius einer ähnlichen Katalysatorprobe (Muster VK-EZ-Uhde) verwendet, von der entsprechende Untersuchungen vorliegen. Diese Analysen wurden von der Bundesanstalt für Materialprüfung und -prüfung (BAM) im Auftrag der Uhde GmbH durchgeführt [BAM, 2004].

Der effektive Diffusionskoeffizient ( $D_{\text{eff}}$ ) für das Katalysatorkorn errechnet sich aus der Multiplikation des Porendiffusionskoeffizienten mit der Porosität des Korns und dem Kehrwert der Tortuosität  $\tau$  (Gleichung (39)) [Baerns, 1999]. Der in dieser Arbeit verwendete Wert für die Katalysatorporosität  $\varepsilon_{\text{Korn}}$  wird ebenfalls aus den Analysen der BAM übernommen und hat den Wert 0,38.

$$D_{\text{eff}} = D_p \cdot \varepsilon_{\text{Korn}} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (39)$$

Die Tortuosität ist kennzeichnend für die Katalysatormorphologie und beschreibt die Abweichungen einer Katalysatorpore von einer idealen Röhre. Der Idealfall gerader, paralleler Poren entspräche einer Tortuosität von 1. [Levenspiel, 1999]. Da die

Tortuosität des verwendeten Katalysatormaterials nicht bekannt ist, wird diese Größe bei den nachfolgend beschriebenen Simulationen als Anpassungsparameter geführt.

### 7.2.1.3 Modellierung der Laborversuche an dem Extrudat

Im Gegensatz zu den Laborversuchen, welche an den Katalysatorgranulaten durchgeführt wurden, führt der Einsatz von unzerkleinerten Extrudaten im Laborreaktor zu einer Veränderung des Strömungsregimes im Reaktor. Als Folge davon kann der Reaktor nicht mehr als ideales Strömungsrohr betrachtet werden und es ist mit Rückvermischung der Komponenten im Versuchsbetrieb zu rechnen. Diese wird als axiale Dispersion bezeichnet [Baerns, 1999] und kann bezüglich des Einflusses auf das Reaktionsgeschehen mittels der in Gleichung (44) dargestellten Bodenstein-Zahl  $Bo$  abgeschätzt werden. Die Bodenstein-Zahl beschreibt das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Konvektion und Dispersion im Reaktor und gilt als Maß für die Abweichung der Strömung in einem realen Reaktor vom idealisierten Strömungsverhalten. Gemäß der Literatur sollte in chemischen Reaktoren, bei denen die Bodenstein-Zahl einen Wert von kleiner als 100 annimmt, mit Dispersionseinflüssen gerechnet und der Einfluss bei der Versuchsauswertung entsprechend berücksichtigen werden.

Für die Modellierung der am Vollextrudat durchgeführten Versuche wird nun die Massenbilanz gemäß Gleichung (40) angesetzt. Diese enthält den axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}$ , welcher mittels axialen Peclet-Zahl  $Pe_{ax}$  berechnet werden kann.

$$0 = U \frac{dc_{N_2O}}{dz} - D_{ax} \frac{d^2c_{N_2O}}{dz^2} - R_{N_2O} \quad (40)$$

Randbedingungen

$$\text{Reaktoreingang} \quad U \cdot c_{N_2O}^{\text{ein}} = U \cdot c_{N_2O}(0) - D_{ax} \left[ \frac{dc_{N_2O}}{dz} \right]_0$$

$$\text{Rektorausgang} \quad \left[ \frac{dc_{N_2O}}{dz} \right]_L = 0$$

Bei Gasströmungen kann die axiale Peclet-Zahl  $Pe_{ax}$  in Festbettreaktoren durch die in Gleichung (41) dargestellte Korrelation beschrieben werden. Diese ist für den Bereich von  $0,008 < Re_p < 400$  und  $0,28 < Sc < 2,2$  gültig. Für höhere  $Re$ -Zahlen nähert sich die axiale Peclet-Zahl einem Grenzwert von 2 an.

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,3}{Re_p \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_p \cdot Sc}} \quad (41)$$

Die in Gleichung (41) verwendeten dimensionslosen Kennzahlen sind auf das Partikel bezogen und werden mit der Leerrohrgeschwindigkeit  $U_{frei}$  gebildet.

$$Re_p = \frac{U_{frei} \cdot d_K}{\nu_{fluid}} \quad (42)$$

$$Pe_{ax} = \frac{U_{frei} \cdot d_K}{D_{ax}} \quad (43)$$

Die Bodenstein-Zahl (Bo) wird gemäß Gleichung (44) berechnet.

$$Bo = Pe_{ax} \frac{L}{d_K} \quad (44)$$

Nach Integration der Dispersion in das bestehende Reaktormodell und anschließender Sensitivitätsanalyse (Ergebnisse nicht dargestellt) bezüglich des Einflusses der Größe des Dispersionskoeffizienten auf die N<sub>2</sub>O-Abbauraten wurde festgestellt, dass etwa ab einem Dispersionskoeffizienten von  $6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  mit merklichem Dispersionseinfluss zu rechnen ist. Dies entspricht einer Bodenstein-Zahl von kleiner als 50 und tritt nur bei den Versuchen am unzerkleinerten Katalysator-Extrudat auf.

### 7.2.2 Versuche zur experimentellen Bestimmung des Stofftransporteinflusses

Die Grundlage zur experimentellen Bestimmung des Stofftransporteinflusses ist die Messung des jeweiligen N<sub>2</sub>O-Abbaus bei Variation der Partikelgröße. Hierzu wurden vier verschiedene Korngrößenfraktionen des verwendeten Katalysatormaterials mit unterschiedlichen Durchmesserbereichen unter gleichen Reaktionsbedingungen vermessen. Dafür wurde das in Form von Extrudaten vorliegende Katalysatorausgangsmaterial der Spezifikation VK-EZ-AK geschnitten bzw. gemörsert und anschließend mittels Sieben fraktioniert. Es wurden die im Folgenden angegebenen Fraktionen hergestellt. Die Angabe des Durchmessers entspricht den Maschenweiten der verwendeten Siebe:

- 0,3 – 0,5 mm
- 1 – 1,6 mm
- 2 – 2,5 mm
- Extrudate mit den Abmessungen gemäß Abbildung 20

Für die kinetische Modellierung wurde anschließend vereinfachend angenommen, dass die gebrochenen Katalysatorstücke kugelhähnlich sind. Im Fall des Extrudats ist bezüglich der Geometriedaten der Durchschnitt aus über 100 zufällig ausgewählten Einzelstücken gebildet worden. Die Extrudate wurden mit einem Messschieber per Hand einzeln vermessen. Die dabei bestimmten Geometriedaten sind Abbildung 20 zu entnehmen.

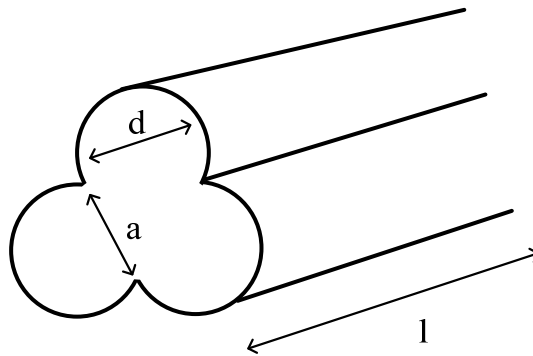


Abbildung 20: Ermittelte Geometriedaten des Katalysator-Extrudats VK-EZ-AK, Mittelwert aus über 100 zufällig ausgewählten Einzelpartikeln:  $l = 5,78 \text{ mm}$ ,  $d = 1,63 \text{ mm}$ ,  $a = 1,56 \text{ mm}$

Die Versuche zum Stofftransporteinfluss wurden bei Standardbedingungen ( $1,5 \text{ bar}_{\text{abs}}$ ,  $1000 \text{ ppm N}_2\text{O}$ ,  $100 \text{ ppm NO}$ ,  $3100 \text{ ppm H}_2\text{O}$  und  $2,5 \text{ Vol\% O}_2$ ) im Temperaturbereich zwischen  $360 - 520 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $10 \text{ K}$ -Schritten durchgeführt. Die Raumgeschwindigkeit betrug bezogen auf das aktive Katalysatormaterial bei jedem Versuch ca.  $24000 \text{ h}^{-1}$ . Zur Verdünnung wurde jeweils Inertmaterial (SiC) mit einem Volumenanteil von ca.  $50 \text{ Vol\%}$  eingesetzt (vgl. Kapitel 5.2.2 und Kapitel 6.1.1). In Abbildung 21 sind Aufnahmen der Mischungen dargestellt. Zur Bestimmung der Hohlraumanteile der Schüttungen wurde das Schüttungsvolumen der entsprechenden Korngrößenfraktion vor den Versuchen bestimmt. Dazu wurde das Schüttungsvolumen des mit Inertmaterial verdünnten Katalysatormaterials jeder Größenfraktion in einem Standzylinder gemessen, der in seinem Querschnitt dem Reaktordurchmesser entsprach. Der Hohlraumanteil wurde anschließend mittels der Feststoffdichten des Katalysator- und des Inertmaterials berechnet. Für die Hohlraumanteile der gebrochenen Katalysatorfraktionen ergab sich dabei ein Wert von  $0,46$  und für die verdünnte Schüttung der

Extrudate ein Wert von 0,44. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 22 dargestellt.

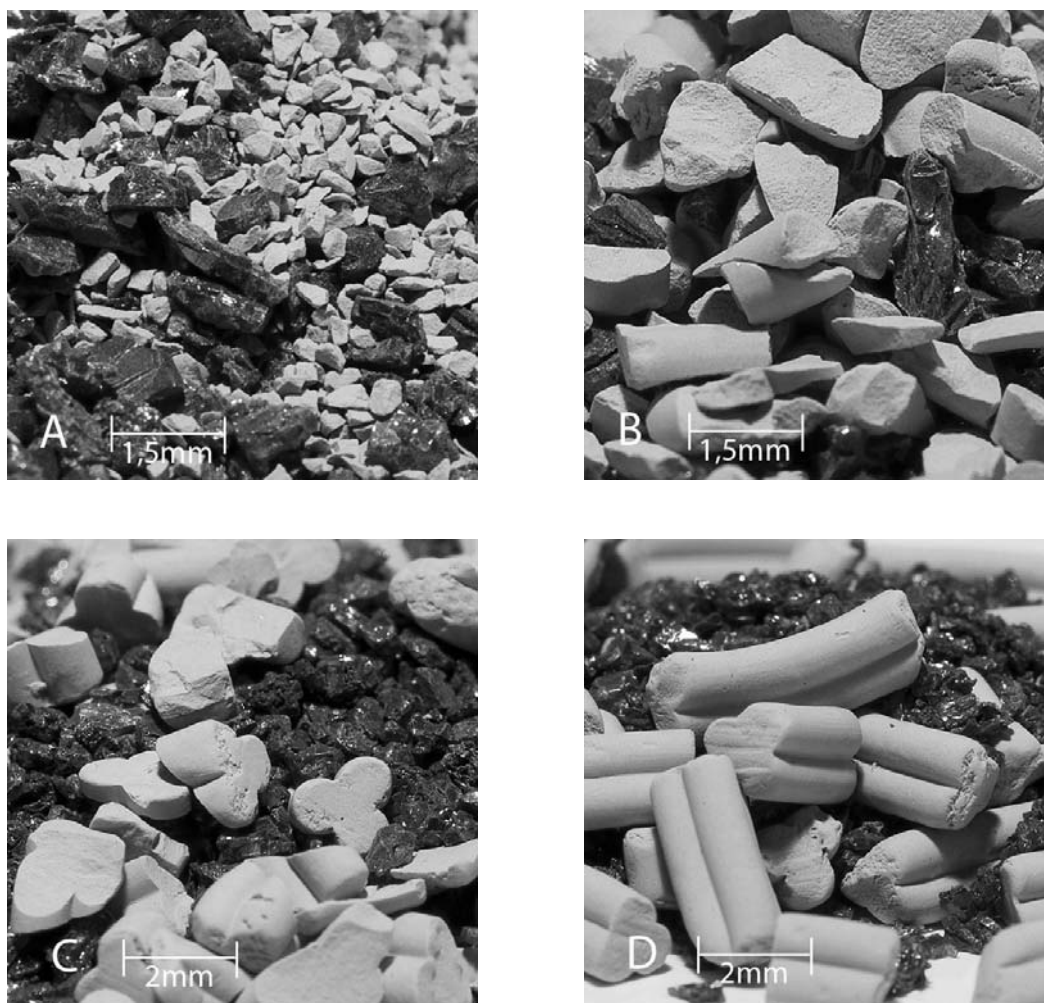


Abbildung 21: Katalysatorgrößenfraktionen; A: 0,3 – 0,5 mm, B: 1 – 1,6 mm, C: 2 – 2,5 mm und D: Vollextrudat; Inertmaterial (SiC) jeweils 0,5 – 1,25 mm



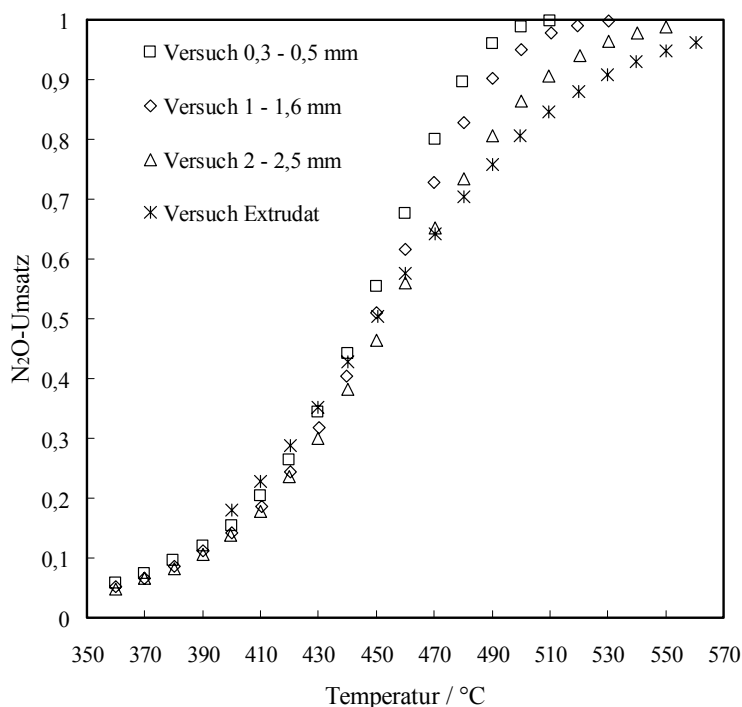


Abbildung 22: N<sub>2</sub>O-Umsatz als Funktion der Temperatur bei Variation der Partikelgröße; Versuchsbedingungen gemäß Tabelle 4

Abbildung 22 zeigt die gemessenen N<sub>2</sub>O-Umsätze als Funktion der Temperatur für die vier unterschiedlichen Partikelgrößen bei jeweils konstanten Versuchsbedingungen. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die gemessenen Umsätze im unteren Temperaturbereich (< 400 °C) unwesentlich, weil die Reaktion der N<sub>2</sub>O-Zersetzung noch nicht oder nur geringfügig durch Stofftransport beeinflusst wird. Auffällig ist zunächst der erstmals bei einer Temperatur von 400 °C gemessene N<sub>2</sub>O-Umsatz bei der am Extrudat durchgeführten Versuchsreihe, der zu hoch erscheint. Gemäß Tabelle 12 (vgl. Anhang E: Versuchsbedingungen) hatten die Proben der zerkleinerten Extrudate (Fraktionen) etwa die gleiche Masse. Folglich sind die Versuchsergebnisse in der Darstellung der berechneten N<sub>2</sub>O-Umsätze direkt miteinander vergleichbar. Zur Gewährleistung der statistischen Größenverteilung der Katalysatorprobe, war es bei dem Versuch mit dem Extrudat technisch nicht möglich, die gleiche Katalysatormasse zu verwenden. Die Katalysator-Trockenmasse war in diesem Fall geringfügig um ca. 16 % erhöht. Somit erhöht sich der Anteil an aktivem Material, was in dem nicht durch Stofftransport beeinflussten Temperaturbereich (410 – 430 °C) zu vergleichsweise höheren Umsätzen (vgl. Abbildung 23) führte.

Diese Ergebnisse wurden zur mathematischen Beschreibung der Stofftransportlimitierungen herangezogen. Dazu wurde die bereits in Kapitel 7.1 ermittelte intrinsische Kinetik mit den in Tabelle 6 dargestellten Parametern verwendet. Die

Messwerte der Versuche zum Stofftransport wurden jeweils analog zu der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Verfahrensweise statistisch ausgewertet und für die Parameteranpassung vorbereitet. Die Anpassung des Modells an die Versuchsergebnisse erfolgte für jede Partikelgrößenfraktion zunächst getrennt voneinander. Angepasst wurde jeweils ausschließlich die Tortuosität. In Tabelle 12 (Anhang E: Versuchsbedingungen) sind sämtliche Parameter aufgeführt, die für die Anpassungsrechnung verwendet wurden. Der Referenzdurchmesser  $d_K$  wurde jeweils gemäß Gleichung (28) aus der Katalysatorkornoberfläche berechnet. Für die mittlere Katalysatorkornoberfläche wurde sowohl das Katalysatormaterial als auch das Inertmaterial im verwendeten Mischungsverhältnis von 1:1 berücksichtigt. Der Referenzdurchmesser  $d_K$  wird bei der Abschätzung des äußeren Stofftransporteinflusses benötigt und bestimmt die sich im Haufwerk ausbildende Hydrodynamik. Weil das Inertmaterial gleichermaßen die Hydrodynamik beeinflusst, ist die Verwendung der mittleren Korngröße für die Berechnungen sinnvoll.

Abweichend von den übrigen am Granulat durchgeführten Versuchen war es notwendig bei den am Extrudat durchgeführten Versuchen den Einfluss der axialen Dispersion mit bei der Auswertung zu berücksichtigen. Dazu wurde zunächst überprüft, ob über den Temperaturbereich mit einem gemittelten konstanten Dispersionskoeffizienten gerechnet werden konnte. Es war festzustellen, dass der Dispersionskoeffizient innerhalb des im Versuch verwendeten Temperaturbereich den zuvor definierten Grenzwert von  $6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  durchschreitet (vgl. Kapitel 7.2.1.3), oberhalb dessen mit messbaren Dispersions-Einflüssen zu rechnen ist. Aus diesem Grund wurde der Dispersionskoeffizient im Modell in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet und bei der Simulation entsprechend berücksichtigt.

Da die auf diese Weise für die Einzelversuche ermittelten Tortuositäten übereinstimmend nah bei einem Wert von 3 lagen, wurde in einer abschließenden Anpassung nochmals der Tortuositäts-Wert für alle Versuche gleichzeitig angepasst. Dabei wurde ein Wert von 2,9 ermittelt, welcher gut mit den in der Literatur beschriebenen Werten für poröse Katalysator-Pellets korreliert [Wang, 1983]. Dieser Wert wurde für die abschließenden Simulationen nicht mehr verändert.

### 7.2.3 Ergebnisse

Durch die Bestimmung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Auftragung im Arrhenius-Diagramm (nicht dargestellt) konnte bei dem Versuch der Größenfraktion 0,3 – 0,5 mm nachgewiesen werden, dass im betrachteten Temperaturbereich der Einfluss von Stofftransportvorgängen ausgeschlossen werden kann. Dagegen ist beim Extrudat ein starker Stofftransporteinfluss zu beobachten. Der Katalysatorwirkungsgrad liegt in diesem Fall im Temperaturbereich von über 550 °C

bei unter 20 %, was tendenziell bereits bei dem Vergleich der N<sub>2</sub>O-Abbauraten zwischen dem Versuch mit dem 0,3 – 0,5 mm Granulat und dem Extrudat-Versuch bei einer Temperatur von 510 °C deutlich wird.

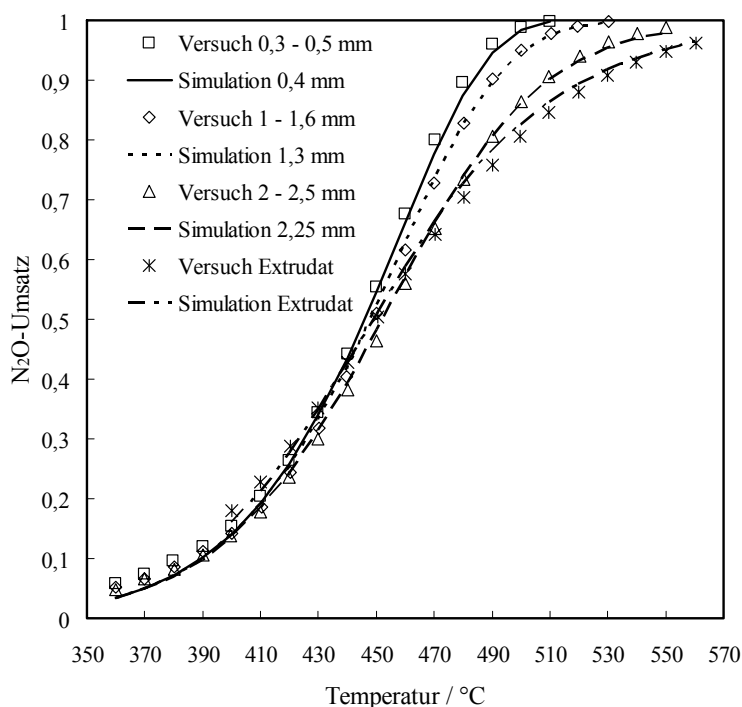


Abbildung 23: N<sub>2</sub>O-Umsatz als Funktion der Temperatur bei Variation der Partikelgröße; Versuchsbedingungen gemäß Tabelle 4; kinetische Parameter gemäß Tabelle 6; Parameter für die Simulation Tabelle 12; Tortuosität  $\tau = 2,9$

Abbildung 23 zeigt, dass die Partikelgrößenfraktionen 0,3 – 0,5, 1 – 1,6 und 2 – 2,5 mm mit einer Tortuosität von 2,9 gut zu beschreiben sind. Darüber hinaus können auch die Versuche mit den Extrudaten gut beschrieben werden, wenn zusätzlich der Einfluss der axialen Dispersion berücksichtigt wird und somit die ungünstig gewählten Versuchsbedingungen in der Simulation einbezogen werden. Aufgrund der Versuchsdurchführung ergab sich für den Versuch mit den Extrudaten eine Bodenstein-Zahl von ca. 44, weil die Länge der Katalysatorschüttung aufgrund der geforderten Isothermie nicht ausreichend lang gewählt werden konnte (vgl. Anhang C: Temperaturverteilung im Reaktor). In der Fraktion 2 – 2,5 mm lag die Bodenstein-Zahl bereits bei einem Wert von 75. Allerdings ist der Dispersionseinfluss in diesem Fall so gering, dass dieser im Rahmen der Messungenauigkeit vernachlässigt werden konnte. Dies konnte auch durch die Simulations-Rechnungen bestätigt werden (nicht dargestellt).

Bei den diskutierten Versuchen konnte erst ab einer Bo-Zahl  $< 50$  ein merklicher Unterschied bezüglich der erreichbaren N<sub>2</sub>O-Abbauraten mit und ohne Dispersions-einfluss nachgewiesen werden. Da die Katalysatorschüttungen in allen Versuchen zum

Stofftransport etwa die gleiche Länge besaßen (ca. 40 mm), wird die *Bo*-Zahl maßgeblich durch den Partikeldurchmesser der Katalysatorkörner beeinflusst, weil die axiale Peclet-Zahl in diesem Anwendungsfall gegen ihren Grenzwert von zwei strebt. Für die Berechnung der Peclet-Zahl wurde der Referenzdurchmesser  $d_k$ , wie bereits im Vorfeld diskutiert, auch als durchschnittlicher Partikeldurchmesser der einheitlich betrachteten Reaktorschüttung (Inertmaterial und aktives Material) angenommen.

Abschließend werden die durchgeführten Versuche zum Stofftransport mit den entsprechenden Simulationsergebnissen im Paritätsdiagramm miteinander verglichen (Abbildung 24). Erwartungsgemäß sind in diesem Fall die Abweichungen zwischen Simulation und Versuch im Umsatzbereich größer 30 % kleiner als fünf Prozent (relativ auf den Umsatzwert bezogen). Durch die zusätzliche Berücksichtigung der axialen Dispersion können selbst die im Labor durchgeführten Versuche am Katalysator-Extrudat mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden.

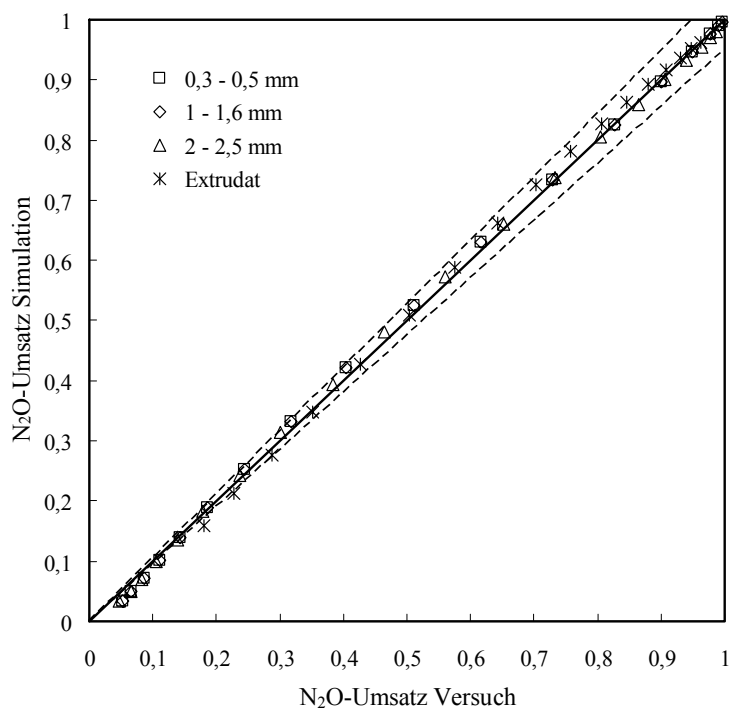


Abbildung 24: Berechneter Umsatz als Funktion des gemessenen bei gleicher Temperatur; Versuchsbedingungen gemäß Tabelle 4; kinetische Parameter gemäß Tabelle 6; Geometriedaten gemäß Tabelle 12; Tortuosität  $\tau = 2,9$ ; Fehlerschranken 5 % relativ

### 7.3 Übertragung auf den technischen Reaktor

Die Versuche zur experimentellen Bestimmung der Stofftransportlimitierung wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Übertragung der im Labor an Katalysator-Granulaten ermittelten N<sub>2</sub>O-Zersetzungskinetik auf den technischen Reaktor mit Vollpellet-Katalysatoren zu ermöglichen. Hier ist zu berücksichtigen, dass die im Labor durchgeführten Versuche zum Stofftransporteinfluss unter Verwendung von Inertmaterial zur Strömungsstabilisierung durchgeführt wurden. Im Gegensatz dazu wird der technische Reaktor ausschließlich mit Vollpellet-Katalysatoren betrieben. Zur Validierung der im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten N<sub>2</sub>O-Zersetzungskinetik für den Einsatz im technischen Reaktor sind folglich entsprechende Versuche ohne Inertmaterial notwendig. Weil diese Versuche aus den bereits diskutierten Gründen im Rahmen der Laboruntersuchungen nicht möglich waren, wurden entsprechende Versuche in der Miniplant bei der Uhde GmbH durchgeführt.

Die verwendete Miniplant bezieht das Versuchsgas aus dem Abgasstrom einer HNO<sub>3</sub>-Anlage und kann daher im Gegensatz zum Labor deutlich erhöhte Abgasvolumenströme realisieren. Das temperierte Abgas wird über ein Regelventil entspannt und somit ein vorgegebener Volumenstrom eingestellt. Vor dem Eintritt in den Versuchsreaktor wird das Versuchsgas mittels eines Gaserhitzers auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht und in den Reaktor geleitet. Der Reaktor besitzt einen Durchmesser von 55,4 mm und wird ebenfalls in zwei Zonen elektrisch beheizt. Für die Temperaturregelung ist jeweils ein Thermoelement am Anfang und am Ende der Schüttung installiert. Vor und hinter dem Reaktor wird ein Probenstrom des Versuchsgases abgezweigt und mittels eines FITR-Spektrometers bezüglich deren Zusammensetzung analysiert. Die Druckregelung erfolgt über ein elektrisches Regelventil am Ende des Prozessstroms.

Bei den Versuchen in der Miniplant wurde ein identisches Katalysatormaterial (VK-EZ-AK) verwendet. Dabei wurden ca. 300 g Extrudate eingesetzt, was einer Schüttungslänge von ca. 250 mm im Reaktor entspricht. Das Versuchsgas wurde direkt aus dem Abgas der HNO<sub>3</sub>-Anlage entnommen und entsprach mit den Komponenten NO<sub>x</sub> = 520 ppm, H<sub>2</sub>O = 3800 ppm und N<sub>2</sub>O = 900 ppm einem typischen Salpetersäureabgas (vgl. Tabelle 11). Als Versuchsprogramm wurde eine Temperaturkurve bei einem Druck von 6,5 bar<sub>abs</sub> mit einer Schrittweite von ca. 10 K abgefahren und der N<sub>2</sub>O-Umsatz gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 als Symbole dargestellt.

Für die Simulation des in der Miniplant durchgeführten Versuchs wird zunächst eine Vereinfachung bezüglich der Berechnung des Referenzdurchmessers  $d_k$  vorgenommen, weil dieser bei den Extrudaten sonst nicht eindeutig zu bestimmen wäre. Die

Vereinfachung wird möglich, weil nun die Katalysator-Extrudate ohne Inertmaterial-Verdünnung eingesetzt werden und die Schüttung aus nur einer Fraktion besteht. Aus diesem Grund wird die in Kapitel 7.2.1 bereits vorgestellte Vorgehensweise zur Beschreibung der Katalysatorgeometrie, welche die Diffusionslänge  $L$  (inneren Stofftransport) und den Referenzdurchmesser zunächst unabhängig voneinander berechnen, zusammengefasst.

Ein beliebiger Katalysatorformkörper ist durch sein Verhältnis von Volumen zu Oberfläche definiert [Baerns, 1999]. Aus diesem Verhältnis leitet sich auch die charakteristische Diffusionslänge ab. Der Referenzdurchmesser, der maßgeblich in die Beschreibung der äußeren Stofftransportkorrelationen einfließt, wird für eine beliebige Partikelform durch den Vergleich mit einer Kugel vorgenommen. Dabei wird für den Referenzdurchmesser jener Kugeldurchmesser angenommen, der einer Kugel mit gleichem Volumen entspricht. Die Bestimmung der Geometriedaten der Extrudate erfolgte analog zu der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Vorgehensweise.

$$d_K = \left( \frac{6}{\pi \cdot V_p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (45)$$

Die oben genannte Gaszusammensetzung liegt für einen Druck von 6,5 bar<sub>abs</sub> in dem in Tabelle 7 definierten Gültigkeitsbereich des Modells. Weil innerhalb des Modells nicht zwischen den NO<sub>x</sub>-Oxidationsstufen unterschieden wird, wurde vereinfachend die NO<sub>x</sub>-Menge bei der Simulation als NO angenommen. Die Ergebnisse des Versuchs und der Simulation sind vergleichend in Abbildung 25 dargestellt.

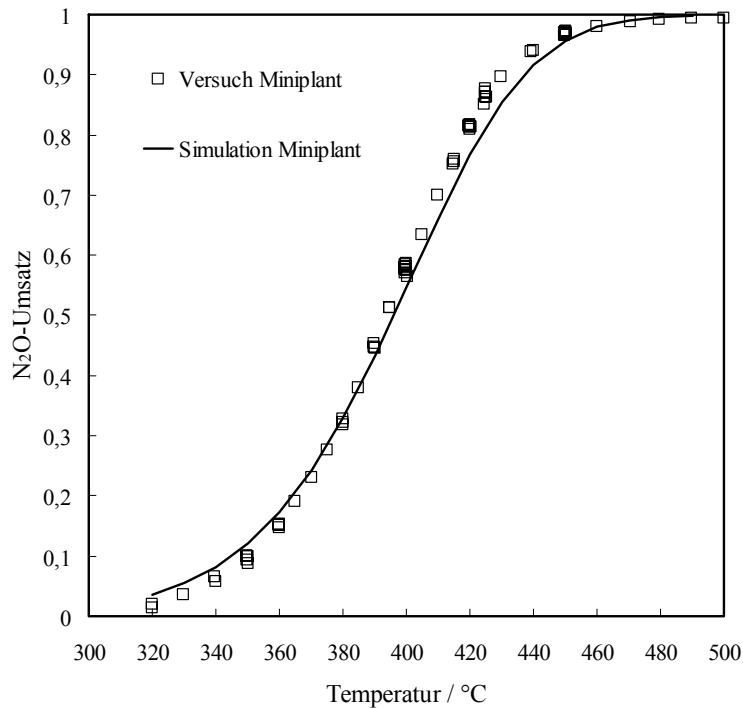


Abbildung 25: Vergleich zwischen Miniplant-Versuch und Simulation;  
Versuchsbedingungen gemäß Tabelle 11; kinetische Parameter gemäß  
Tabelle 6

Die unter Laborbedingungen erarbeitete Kinetik der N<sub>2</sub>O-Zersetzung beschreibt mit guter Genauigkeit die Versuche aus der Miniplant. Dabei wurde ein Scale-up Faktor von ca. 100 im Vergleich zu den Laborversuchen realisiert. Die sich ergebenden geringen Abweichungen zwischen der Simulation und dem Versuch werden darauf zurückgeführt, dass aufgrund des Reaktor-Designs und der damit verbundenen Temperaturregelung, welche jeweils auf den Anfang und das Ende der Schüttung regelt, keine isotherme Temperaturführung bei dem Versuch möglich war. Es wird deshalb empfohlen, bei zukünftigen Untersuchungen mindestens noch ein weiteres Thermoelement in der Mitte der Schüttung zu installieren. Ein weiterer Einflussfaktor besteht in der Verwendung eines realen Abgases einer HNO<sub>3</sub>-Anlage, welches aus dem Abgasstrom entnommen wird. Dieses unterliegt produktionsbedingt Schwankungen bezüglich der Abgaszusammensetzung. Für die Simulation der Temperaturvariation wurde dagegen eine gemittelte Abgaszusammensetzung angenommen. Dafür wurde je eine Messung der Abgaszusammensetzung der HNO<sub>3</sub>-Anlage (Versuchsgas) am Anfang und am Ende der Versuchsreihe durchgeführt.

Weiterhin könnte als möglichen Grund für bestehende Abweichungen noch ein Einfluss des NO<sub>x</sub>-Oxidationsgrades auf die N<sub>2</sub>O-Zersetzung vorliegen. In Vorversuchen wurde bei Temperaturen von über 400 °C in diesem Zusammenhang kein Einfluss auf die

N<sub>2</sub>O-Zersetzung nachgewiesen. Bei tieferen Temperaturen (< 400 °C) konnte die Unabhängigkeit der N<sub>2</sub>O-Zersetzung vom Oxidationsgrad nicht ausgeschlossen werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell zu N<sub>2</sub>O-Zersetzung wurde an diversen Versuchen in der Miniplant, welche an einem ähnlichen Katalysator durchgeführt wurden, bei unterschiedlichen Prozessbedingungen verifiziert (Ergebnisse nicht dargestellt). Dabei sind Änderungen in der Gaszusammensetzung, der Katalysatorform und den hydrodynamischen Bedingungen vorgenommen worden. Auch diese Versuche können mit guter Genauigkeit durch das Modell beschrieben werden. Dabei bestätigen die in diesem Zusammenhang durchgeführten Versuche bei veränderten hydrodynamischen Bedingungen (Variation der Strömungsgeschwindigkeit) ebenfalls die Gültigkeit der verwendeten Stofftransportkorrelation.



## 8 Reaktorsimulation

In diesem Teil der Arbeit wird die in Kapitel 7 entwickelte Kinetik für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung herangezogen, um zwei verschiedene Reaktortypen miteinander zu vergleichen. Gegenübergestellt werden der bisher für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung in Abgasen der Salpetersäureproduktion verwendete Festbett-Reaktor und ein Monolith-Reaktor. Als Monolith-Reaktor wird in diesem Zusammenhang ein mit Katalysator-Waben bestückter Reaktor verstanden, wie diese in der industriellen Abgasreinigung bereits etabliert sind [Heck, 2009]. Monolith-Katalysatoren können dabei entweder vollständig aus aktivem Material hergestellt (Voll-Waben) oder mit aktivem Material beschichtet werden [Güttel, 2009].

Eine Vielzahl von Untersuchungen zeigt, dass der Monolith-Reaktor deutliche Vorteile gegenüber einem Festbettreaktor aufweist, insbesondere hinsichtlich Anströmgeschwindigkeit und Druckverlust, Katalysatorwirkungsgrad, technischer Ausführung des Reaktordesigns sowie bei den Einsatzmengen für das aktive Material [Cybulski, 2006; Ertl, 2008]. Im Rahmen dieser Arbeit gilt es zu prüfen, ob diese bekannten Vorteile auch auf die Reinigung von Abgasen aus der Salpetersäureproduktion übertragen werden können. Als Vergleichsgröße wird hierbei die minimierte Katalysatoreinsatzmenge bei vorgegebenem  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz von 0,9, definierter Abgaszusammensetzung (vgl. Kapitel 2.3) und einem Anlagendruck von 7 bar herangezogen. Der über der Katalysatorschüttung bzw. über dem Monolith entstehende Druckverlust  $\Delta p_{\max}$  wird auf einen Maximalwert von 40 mbar begrenzt, was erfahrungsgemäß einem typischen Wert für Abgasreinigungssysteme entspricht. Beide Reaktoren werden im Rahmen der Simulation als isotherm angenommen, weil bei der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung von einer geringen Wärmetönung auszugehen ist (vgl. Anhang B: Thermodynamik).

### 8.1 Simulation des Festbett-Reaktors

Für die Simulation eines Festbett-Reaktors wird ein Strömungsrohr mit einer regellosen Schüttung aus Katalysator-Extrudaten angenommen, welches in axialer Richtung durchströmt wird. Dazu wird die bestehende Kinetik der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung um die Beschreibung des Druckverlusts erweitert.

### 8.1.1 Modelltheoretischer Ansatz

Der Druckverlust im Festbett-Reaktor kann nach dem Ansatz von Ergun [Baerns, 1999] in der in Gleichung (46) dargestellten Form beschrieben werden. Für die Strömungsgeschwindigkeit  $U_{\text{frei}}$  wird in diesem Fall die Geschwindigkeit des ungefüllten Rohrs verwendet. Für die Viskosität  $\eta_{\text{Gas}}$  und die Dichte  $\rho_{\text{Gas}}$  des Abgases werden jeweils die Werte von Stickstoff verwendet, weil die Einflüsse der Nebenbestandteile in diesem Zusammenhang zu vernachlässigen sind. Die örtliche Längenangabe  $l$  entspricht der axialen Position im Reaktor.

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{\text{schütt}})^2}{\varepsilon_{\text{schütt}}^3} \cdot \frac{\eta_{\text{Gas}} \cdot U_{\text{frei}}}{(d_{\text{K}} \cdot \Psi)^2} + \frac{1,75 \cdot (1 - \varepsilon_{\text{schütt}})}{\varepsilon_{\text{schütt}}^3} \cdot \frac{\rho_{\text{Gas}} \cdot U_{\text{frei}}^2}{d_{\text{K}} \cdot \Psi} \quad (46)$$

mit  $\Psi = \frac{\pi}{S_{\text{P}}} \cdot \frac{6}{(\pi \cdot V_{\text{P}})^{\frac{2}{3}}}$

Die spezifische Katalysatormasse  $m_{\text{Kat,spez}}$  wird gemäß Gleichung (47) definiert und bezieht sich auf den normierten Abgasvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{N}}$ . Auf diese Weise kann auf die Angabe des Abgasvolumenstroms verzichtet und ein späterer Vergleich mit dem Monolith-Reaktor durchgeführt werden.

$$m_{\text{Kat,spez}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}_{\text{N}}} \quad [m_{\text{Kat}}] = \frac{\text{kg} \cdot \text{s}}{\text{m}_{\text{N}}^3} \quad (47)$$

Im Rahmen der Simulation wird die spezifische Katalysatormasse im Temperaturbereich zwischen 400 und 650 °C bei einer Schrittweite von 50 K jeweils durch eine Variation der Reaktorabmessungen minimiert, indem Länge und Durchmesser des Reaktors bei einem konstanten Abgasstrom variiert werden.

Die Optimierungsrechnungen werden an den Temperaturpunkten 400, 450, 500, 550, 600 und 650 °C durchgeführt. Die Kurvenverläufe zwischen diesen Punkten sind interpoliert. Die in Abbildung 26 dargestellte Anströmfläche beschreibt die Kreisfläche des zylindrischen Rohrs und ist ebenfalls mit dem angenommenen Abgasvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{N}}$  skaliert. Dies erlaubt eine Umrechnung auf beliebige Einsatzfälle und kann als Kenngröße für den benötigten Apparatedurchmesser angesehen werden.

### 8.1.2 Ergebnisse der Simulation „Festbett-Reaktor“

Bei der Simulation zeigte sich, dass bei konstanter Temperatur die eingesetzte spezifische Katalysatormasse minimal ist, wenn der Katalysator mit maximaler Strömungsgeschwindigkeit angeströmt wird. Dies ist bei dem maximal zulässigen Druckverlust von 40 mbar der Fall. In Abbildung 26 ist dieser Effekt durch die mit steigender Temperatur stetig abnehmende, benötigte spezifische Katalysatormasse zu erkennen. Gleichzeitig wird eine Verringerung der Anströmfläche bei gleichem Druckverlust ermöglicht, weil das Katalysatorbett entsprechend kürzer ausgeführt werden kann. Diese Eigenschaft kann durch den verbesserten äußeren Stoffübergang (Maximierung der Sherwood-Zahl) bei hohen Anströmgeschwindigkeiten erklärt werden.

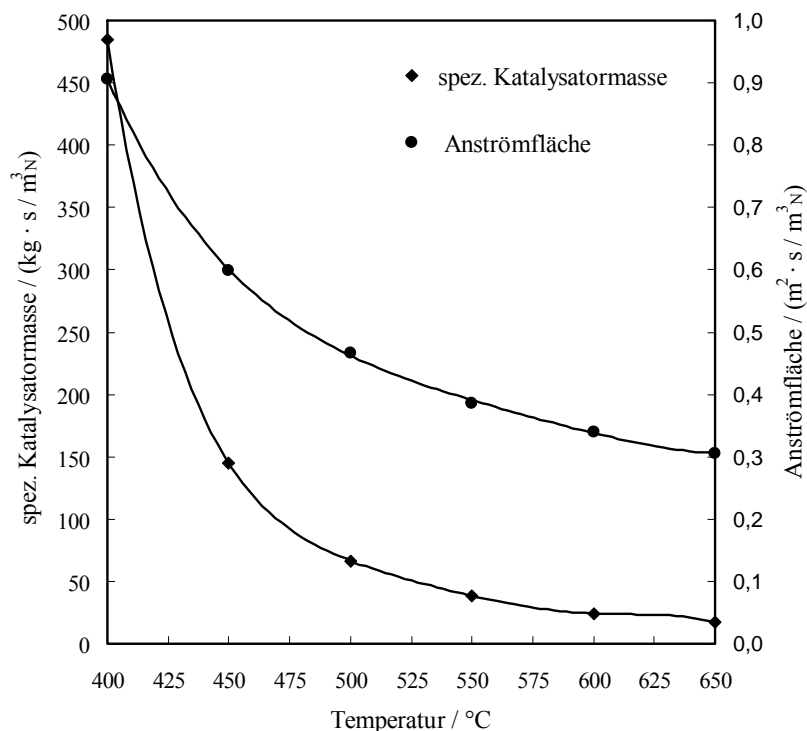


Abbildung 26: Optimierte spezifische Katalysatormasse (Rauten) und Katalysatoranströmfläche (Punkte) im Festbettreaktor als Funktion der Temperatur für einen  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz von 0,9 bei  $\Delta p_{\max} = 40$  mbar; Größen auf den Abgasvolumenstrom  $\dot{V}_N$  bezogen

Absolut nimmt somit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu, was durch den Rückgang der benötigten spezifischen Katalysatormasse um bis zu 96 % zum Ausdruck kommt. Parallel dazu steigt die in Abbildung 27

dargestellte Anströmgeschwindigkeit. Zu erklären ist dies durch die stetige Abnahme der Katalysatormenge mit steigender Temperatur, was zu einer Reduzierung der Anströmfläche unter Ausnutzung des maximalen Druckverlusts von 40 mbar führt. Gleichzeitig erniedrigt sich der Katalysatorwirkungsgrad (Abbildung 27). Dieser beschreibt in Summe die durch äußeren und inneren Stofftransport hervorgerufenen Limitierungen (Kapitel 7.2.1.2) und wird bei der Hälfte der Reaktorlänge angegeben. Diese vereinheitlichende Vorgehensweise wird gewählt, weil der Porennutzungsgrad wiederum von der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration abhängt, welche über der Länge abnimmt. Der Katalysatorwirkungsgrad läuft somit bei gegebener Katalysatorgeometrie gegen den Grenzwert von Null, weil in diesem Fall der hemmende Einfluss des Porennutzungsgrades dominiert. Bei hohen Temperaturen kommt die Reaktion der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung im Inneren des Katalysators fast vollständig zum Erliegen und das Reaktionsgeschehen ist nahezu durch die Reaktion auf der äußeren Oberfläche bestimmt.

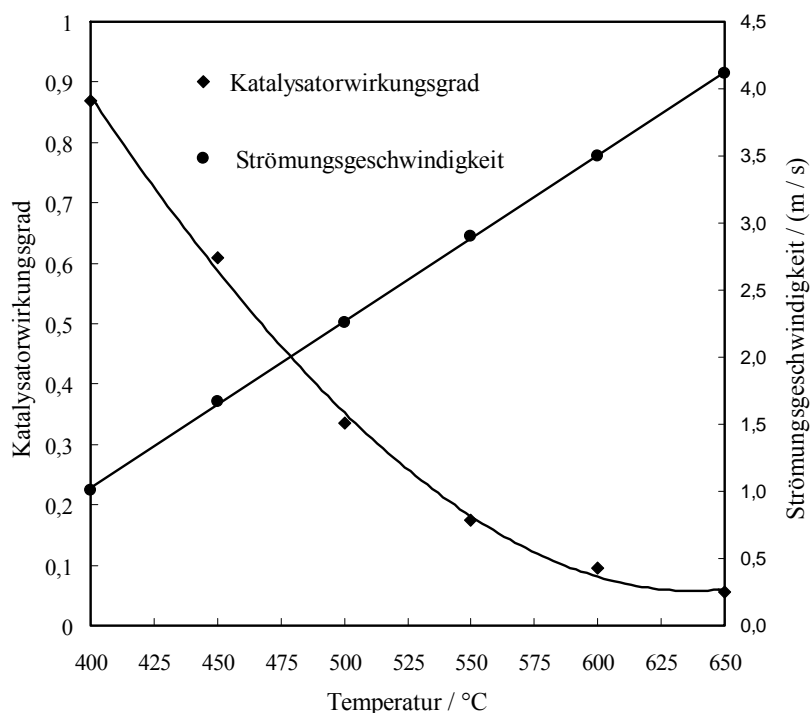


Abbildung 27: Katalysatorwirkungsgrad und Leerrohrgeschwindigkeit im Festbettreaktor als Funktion der Temperatur für einen  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz von 0,9 und  $\Delta p_{\text{max}} = 40$  mbar

Die Regulierung des äußeren Stoffübergangs durch eine weitere Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit ist aufgrund ihrer Limitierung durch den maximalen

Druckverlust nicht möglich. Stattdessen könnte durch die Verwendung kleinerer Katalysatorpartikel die Katalysatoroberfläche im Vergleich zum aktiven Material erhöht und gleichzeitig die Diffusionslänge reduziert werden, wodurch ein erhöhter Katalysatorwirkungsgrad resultieren würde. Allerdings ist dieser Ansatz aus technischer Sicht nicht sinnvoll, weil deutlich höhere Druckverluste zu erwarten wären [Baerns, 1999].

## 8.2 Simulation des Monolith-Reaktors

Zur Simulation des Monolith-Reaktors wird angenommen, dass ein entsprechender Waben-Katalysator in beliebiger Bauform aus dem untersuchten Eisen-Zeolith-Katalysator verfügbar ist.

### 8.2.1 Modelltheoretischer Ansatz

Zur Definition und geometrischen Beschreibung des Monoliths werden die in Tabelle 8 dargestellten Begriffe eingeführt [Güttel, 2009].

Tabelle 8: Begrifflichkeiten für die Beschreibung von Monolithen

CPSI	Zellendichte	Cells Per Square inch
OFA	offene freie Fläche ( <b>Open Frontal Area</b> )	$\frac{\text{Freiraumvolumen}}{\text{Reaktorvolumen}}$
$x_{wc}$	Feststoffanteil des Katalysators im Reaktor	$\frac{\text{Volumen aktives Material}}{\text{Reaktorvolumen}}$
$d_c$	Kanaldurchmesser	m
$d_h$	hydraulischer Durchmesser	m
$d_{\text{Träger}}$	Stegdurchmesser (Inertmaterial)	m
$A_{\text{spez}}$	spezifische Oberfläche	$\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$

Der bei der Simulation angenommene Monolith ist durch die Angabe der **Open Frontal Area** (OFA), der Zelldichte CPSI und durch die Feststoffbeladung  $x_{wc}$  definiert. Dabei gelten die in Abbildung 28 dargestellten geometrischen Zusammenhänge. Die OFA beschreibt den Anteil der Fläche, der bei stirnseitiger Betrachtung durch den Freiraum (Kanäle) als Anteil der Gesamtfläche eingenommen wird. Aufgrund des symmetrischen



$$d_c = \frac{0,0254}{\sqrt{\text{CPSI}}} \quad (48)$$

$$d_h = \sqrt{\text{OFA}} \cdot d_c \quad (49)$$

$$A_{\text{spez}} = \frac{4 \cdot d_h}{d_c^2} \quad (50)$$

Die charakteristische Diffusionslänge  $L$  und der Katalysatorfeststoffanteil  $x_{\text{Kat}}$  im Reaktor ergeben sich aus den geometrischen Beziehungen und sind wie folgt definiert.

$$L = \frac{d_c \cdot x_{\text{wc}}}{4 \cdot \sqrt{\text{OFA}}} \quad (51)$$

$$x_{\text{Kat}} = x_{\text{wc}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \quad (52)$$

Dabei entspricht der Parameter  $\rho_{\text{Kat}}$  aus Gleichung (52) der Feststoffdichte des aktiven Katalysatormaterials. Im Gegensatz zu dem bereits in Kapitel 8.1 diskutierten Festbett-Reaktor ist ein veränderter Stoffübergang bei der Modellierung des Monolith-Reaktors zu erwarten, wodurch eine Modifikation der Sherwood-Funktion nötig wird. Im Rahmen dieser Untersuchungen wird der in Gleichung (53) dargestellte Ansatz nach Ullah [1992] verwendet, weil dieser im Vergleich zur anderen Korrelationen realistische Stoffübergänge vorhersagt [Santos, 1998].

$$Sh = 0,766 \cdot \left( \frac{d_h}{L} \cdot Re \cdot Sc \right)^{0,483} \quad (53)$$

Der sich bei Gasdurchströmung einstellende Druckverlust kann für den Monolith-Reaktor gemäß Gleichung (54) am Beispiel des einzelnen Kanals berechnet werden. Dabei wird hier vereinfachend davon ausgegangen, dass der Druckverlust nur durch die Strömung innerhalb des Kanals hervorgerufen wird und der Einlauf/Auslaufprozess keine Auswirkungen hat. Für die Dichte des Gases  $\rho_{\text{Gas}}$  wird analog zur Simulation des Festbett-Reaktors ebenfalls der Wert von Stickstoff angenommen. Die Gesamtlänge  $L_{\text{Mon}}$  des Monolithen und die örtliche Länge  $l$  werden bei der Simulation berücksichtigt.

$$\Delta p = \frac{2 \cdot f \cdot l \cdot \rho_{\text{Gas}} \cdot U_{\text{frei}}^2}{d_h} \quad (54)$$

$$f = \frac{64 \cdot \left( 1 + 0,0445 \cdot Re \cdot \frac{d_h}{L_{\text{Mon}}} \right)^{0,5}}{Re}$$

In analoger Vorgehensweise zum Festbett-Reaktor wird bei den betrachteten Temperaturen die benötigte spezifische Katalysatormasse für eine vorgegebene  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbaurate von 0,9 und einem maximalen Druckverlust von 40 mbar bei gleichen Abgasbedingungen minimiert. Dazu wird die Feststoffbeladung  $x_{\text{wc}}$  und die Monolith-Länge (Reaktorlänge) entsprechend variiert. Eine OFA von 0,75 und eine Zelldichte von 400 CPSI führen dabei zu günstigen spezifischen Katalysatormassen. Die Werte für die OFA und die Zelldichte werden bei den nachfolgenden Simulationen nicht mehr verändert, weil diese einem typischen Monolithen in der Abgastechnik entsprechen [Heck, 2009].

Exemplarisch wird die Simulation am Beispiel einer Kanalaröhre durchgeführt, welche aus Gründen der Symmetrie als repräsentativ für den Reaktor angesehen werden kann.

### 8.2.2 Ergebnisse der Simulation des Monolith-Reaktor

Gemäß der Abbildung 29 erniedrigt sich die benötigte spezifische Katalysatormasse deutlich zwischen Temperaturen von 400 – 450 °C und erreicht bei 600 °C einen Wert von  $7 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ . Die Verminderung der eingesetzten spezifischen Katalysatormasse bedingt eine Reduzierung der benötigten Reaktorlänge, wodurch bei gleichem Druckverlust höhere Gasgeschwindigkeiten möglich sind und somit eine Verringerung der benötigten Anströmfläche erreicht wird. Sowohl die in Abbildung 29 dargestellte spezifische Katalysatormasse als auch die Anströmfläche nähern sich einem Grenzwert, weil aufgrund der Druckverlustlimitierung höhere Gasströmungsgeschwindigkeiten nicht möglich sind.



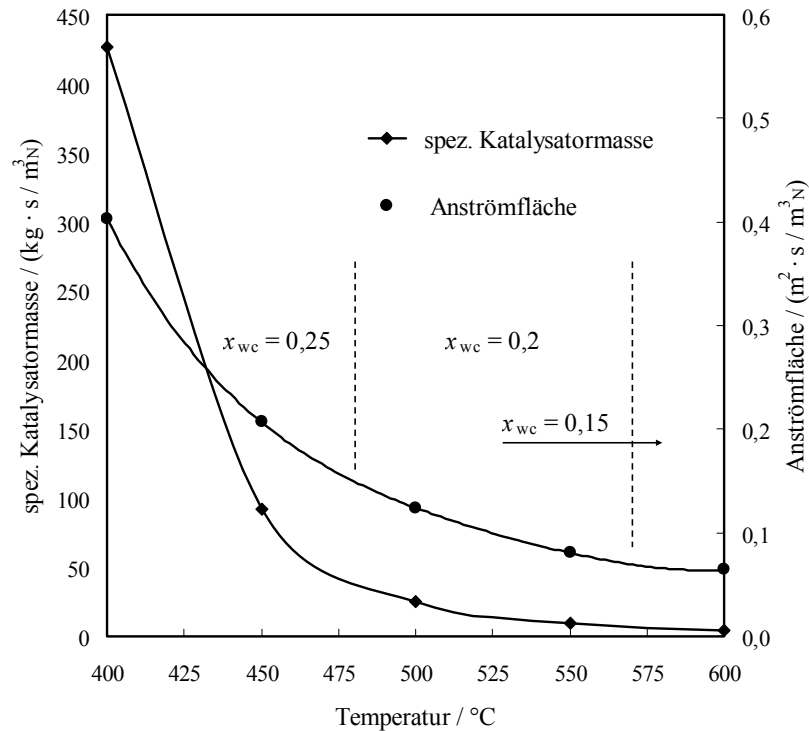


Abbildung 29: Optimierte spezifische Katalysatormasse und Katalysatoranströmfläche im Monolith-Reaktor als Funktion der Temperatur für einen Zielumsatz an  $\text{N}_2\text{O}$  von 0,9 bei  $\Delta p_{\max} = 40$  mbar; Größen auf den Abgasvolumenstrom  $\dot{V}_N$  bezogen

Bei dem in Abbildung 29 dargestellten abnehmenden Verlauf der spezifischen Katalysatormasse ist zu berücksichtigen, dass parallel dazu im Rahmen der Optimierungsrechnung die Feststoffbeladung  $x_{\text{we}}$  von 0,25 auf 0,15 mit einer Schrittweite von 0,05 reduziert wurde (nicht dargestellt). Eine Reduzierung der Feststoffbeladung bei höheren Temperaturen ist deshalb sinnvoll, weil dadurch das Oberfläche-/Volumenverhältnis des Katalysators vergrößert wird und somit die Stofftransportlimitierungen reduziert werden (Abbildung 30).

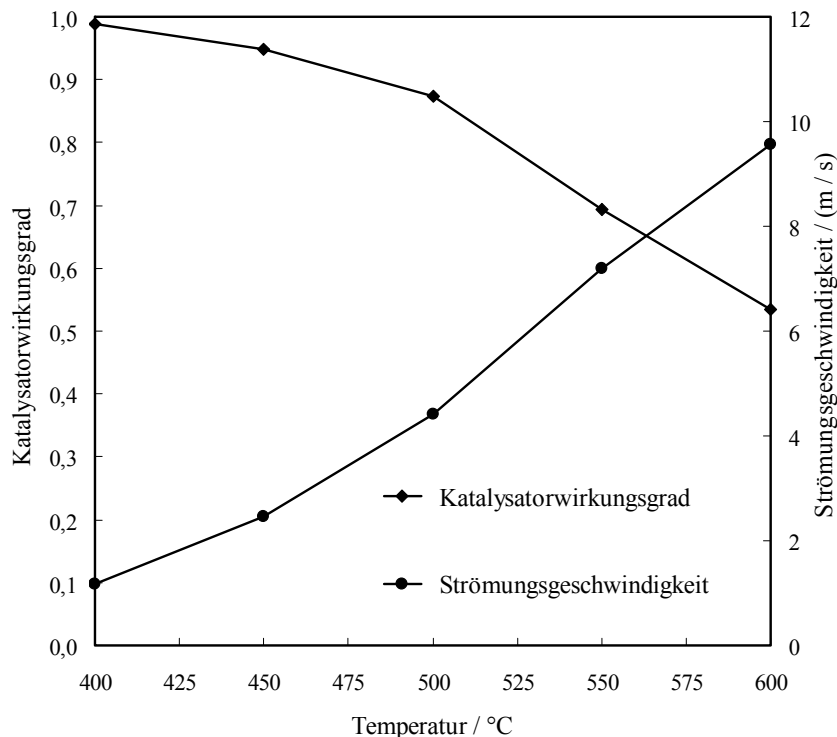


Abbildung 30: Katalysatorwirkungsgrad und Strömungsgeschwindigkeit im Monolith-Reaktor als Funktion der Temperatur für einen Zielumsatz an  $\text{N}_2\text{O}$  von 0,9 und  $\Delta p_{\max} = 40$  mbar

Nachträglich kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, ob ein Zwischenwert von  $x_{\text{wc}}$  zu einem geringfügig besseren Ergebnis führen würde. Eine Reduktion der Feststoffbeladung bedingt eine Verringerung der Schichtdicke von aktivem Katalysator auf dem Monolithen. Dadurch erhöht sich der Porennutzungsgrad, weil die charakteristische Diffusionslänge verkürzt wird. Gleichzeitig erhöht sich die auf die aktive Katalysatormasse bezogene Oberfläche, wodurch der Einfluss des äußeren Stofftransports vermindert wird. Zusätzlich begünstigt die in Abbildung 30 dargestellte zunehmende Anströmgeschwindigkeit eine Verbesserung des äußeren Stoffübergangs durch eine Erhöhung der Sherwood-Zahl. Eine weitere Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit könnte, analog zum Festbett-Reaktor, nur durch eine Modifikation der Monolith-Geometrie erzielt werden. In stichprobenartig durchgeführten Simulationsrechnungen (nicht dargestellt), bei denen alternative Zelldichten angenommen wurden, konnten im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch keine Verbesserungen bezüglich der spezifischen Katalysatormasse erreicht werden.

### 8.3 Vergleich der Reaktoren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der zuvor durchgeführten Reaktor-Optimierungen für den Festbett- und den Monolith-Reaktor dazu verwendet, Unterschiede bezüglich der untersuchten Einflussgrößen herauszustellen sowie Vor- und Nachteile dieser Reaktoren bei der Anwendung in Abgasen der Salpetersäureproduktion zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung zu diskutieren.

#### 8.3.1 Spezifische Katalysatormasse und Katalysatorwirkungsgrad

Im direkten Vergleich Festbett- zu Monolith-Reaktor zeigt sich, dass der Monolith stets weniger Katalysator zum Erreichen des geforderten Zielumsatzes benötigt (Abbildung 31). Dies ist mit dem höheren Katalysatorwirkungsgrad beim Monolith-Reaktor zu erklären, der bei einer Temperatur von  $400\text{ °C}$  fast dem Maximalwert von eins erreicht (Abbildung 32). Dies bedeutet für den Monolith-Reaktor, dass nahezu die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung erreicht wird.

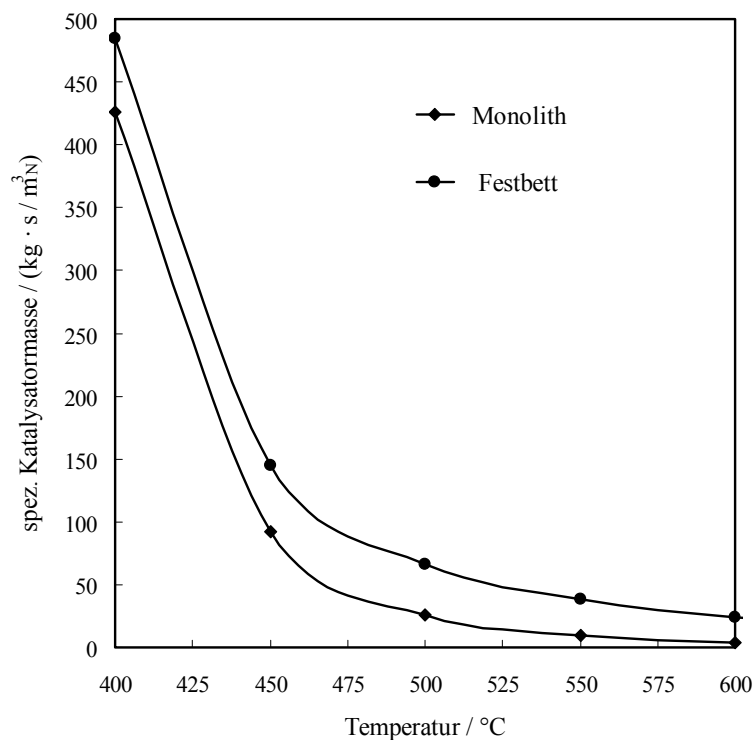


Abbildung 31: Vergleich der optimierten spezifischen Katalysatormassen für den Festbett- und Monolith-Reaktor bei einem  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz von 0,9 und  $\Delta p_{\max} = 40\text{ mbar}$  in Abhängigkeit der Temperatur

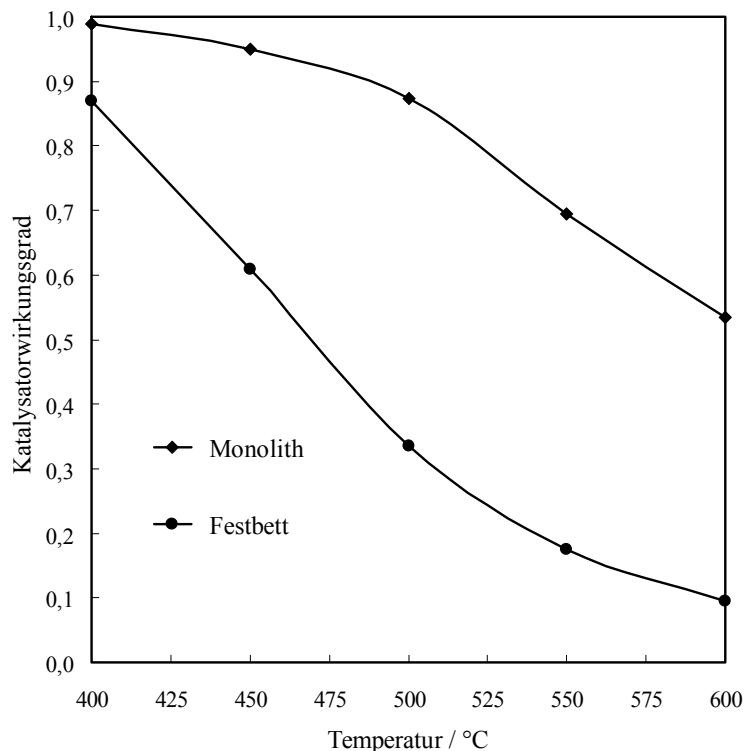


Abbildung 32: Vergleich des Katalysatorwirkungsgrads beim Festbett- und Monolith-Reaktor bei einem  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz von 0,9 und  $\Delta p_{\max} = 40$  mbar in Abhängigkeit der Temperatur

Im Gegensatz dazu ist die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung beim Festbett-Reaktor bei 400 °C bereits mäßig durch Stofftransportvorgänge beeinflusst, was durch einen Katalysatorwirkungsgrad von  $< 0,9$  zum Ausdruck kommt und durch den Einfluss des Porennutzungsgrades (innerer Stofftransport) aufgrund deutlich erhöhter Diffusionslängen bei der Verwendung von Katalysator-Extrudaten im Festbett-Reaktor zu erklären ist. Da eine Reduzierung des Durchmessers der verwendeten Extrudate nicht mehr möglich ist (vgl. Kapitel 8.1), ergibt sich hinsichtlich des Katalysatorwirkungsgrads für den Monolith-Reaktor ein weiterer Vorteil, weil hierbei eine schrittweise Reduzierung der Feststoffbeladung von aktivem Material möglich ist. Dadurch kann die charakteristische Diffusionslänge reduziert und der Porennutzungsgrad erhöht werden. Der Monolith-Reaktor ist somit maßgeblich durch den Einfluss des äußeren Stoffübergangs beeinflusst. Bedingt durch die größere Anzahl an Freiheitsgraden kann beim Monolith-Reaktor der Stoffübergang optimiert werden, ohne die technische Einsatzfähigkeit zu beeinträchtigen.

### 8.3.2 Strömungsgeschwindigkeit und Anströmfläche

Die Optimierungsrechnungen zeigen, dass im Monolith-Reaktor höhere Strömungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig geringen Druckverlusten realisiert werden können als im Festbett-Reaktor (Abbildung 33).

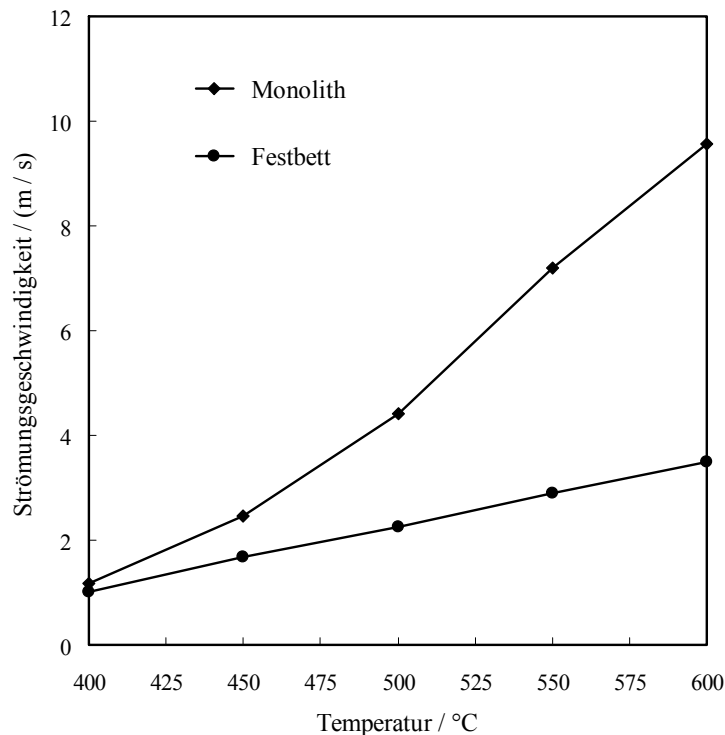


Abbildung 33: Vergleich der maximalen Strömungsgeschwindigkeit beim Festbett- und Monolith-Reaktor als Funktion der Temperatur bei einem  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz von 0,9 und  $\Delta p_{\text{max}} = 40$  mbar

Um den Druckverlust im technischen Einsatz von Festbett-Reaktoren zu minimieren, wird das Gas in entsprechenden Radialstrom- oder Kassetten-Reaktoren teilweise oder ausschließlich horizontal durch die Schüttung geleitet. Dadurch besteht bei zu schnellen Anströmgeschwindigkeiten die Gefahr eines Aufwirbelns von Katalysatormaterial, wodurch es zu einer mechanischen Zerstörung des Katalysators kommen kann. Zur Vermeidung dieses Effekts wird in der technischen Anwendung die maximale Anströmgeschwindigkeit limitiert, was im Rahmen dieser Simulation allerdings vernachlässigt wurde. Bei der technischen Anwendung ergibt sich die maximal zulässige Anströmgeschwindigkeit als Funktion der Dichte und der geometrischen Größe des Katalysatormaterials [Schubert, 2002]. Bei Monolith-Reaktoren sind dagegen bezüglich der Anströmgeschwindigkeit keine Einschränkungen gegeben, weil das Katalysatormaterial im Reaktor fixiert ist und ein Aufwirbeln somit ausgeschlossen

werden kann. In diesem Fall ist bei der technischen Anwendung lediglich der resultierende Druckverlust als limitierende Größe zu betrachten.

Die Anströmfläche entspricht beim axial durchströmten Reaktor der Querschnittsfläche des Reaktors oder beim Monolith der Frontfläche der Katalysator-Wabe. Gemäß Abbildung 34 ist die benötigte Anströmfläche bei der Verwendung eines Monolithen gegenüber der des Festbett-Reaktors reduziert. Die Möglichkeit, den Monolith-Reaktor bei gleichem Druckverlust mit deutlich höherer Gasgeschwindigkeit anzuströmen, bietet somit bezüglich des Reaktordesigns aufgrund der möglichen Reduzierung der benötigten Anströmfläche Vorteile. Die Reaktoren werden länger und dünner. Generell beeinflussen Druck und Temperatur die Wandstärke von technischen Apparaten und führen zu größeren Wandstärken [Grote, 2007]. Gemäß der Auslegungsvorschriften (DIN / ASME) [AD, 2004] kann die Wandstärke bei kleinen Apparatedurchmessern reduziert werden, was zu einem geringeren Materialverbrauch führen würde.

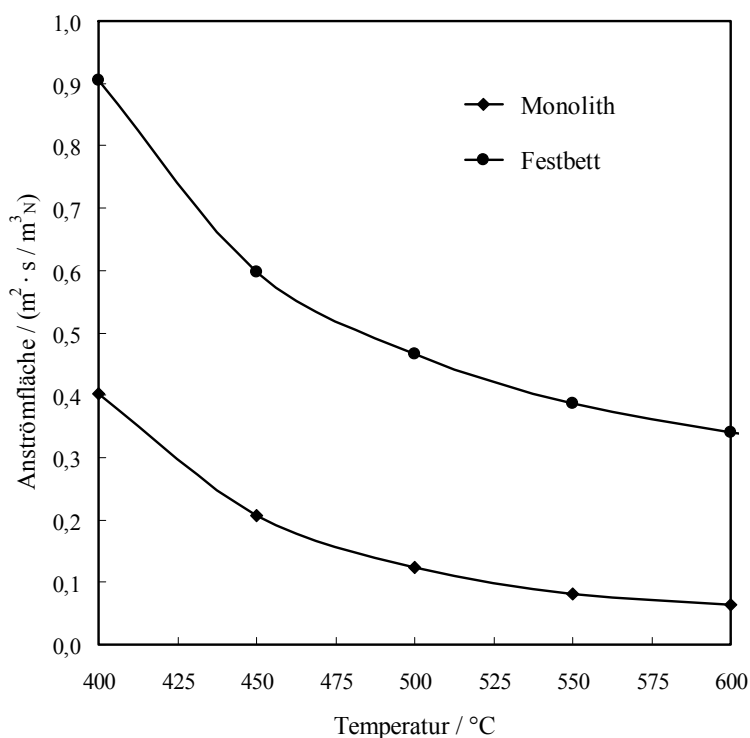


Abbildung 34: Vergleich der Anströmfläche beim Festbett- und Monolith-Reaktor als Funktion der Temperatur bei einem  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz von 0,9 und  $\Delta p_{\text{max}} = 40$  mbar

### 8.3.3 Alterungsreserven

Katalysatoren desaktivieren (altern) im Allgemeinen während des Betriebs und sind abhängig vom verwendeten Katalysatormaterial und den jeweiligen Prozessbedingungen in regelmäßigen Abständen zu ersetzen. Zur Beurteilung des Einflusses einer möglichen Katalysator-desaktivierung auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau, wurden die Reaktoren bei jeder Temperaturstufe mit halbiertes Katalysatoraktivität simuliert. Dabei sind die übrigen Reaktoreinstellungen, welche zuvor bei der Optimierung ermittelt wurden, beibehalten worden. In Abbildung 35 sind die resultierenden  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbauraten als Funktion der Temperatur für beide Reaktortypen dargestellt. Dabei zeigt sich, dass eine angenommene Desaktivierung des Katalysators im Monolith-Reaktor deutlich stärkere Auswirkungen auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau hat, als beim Festbett-Reaktor.

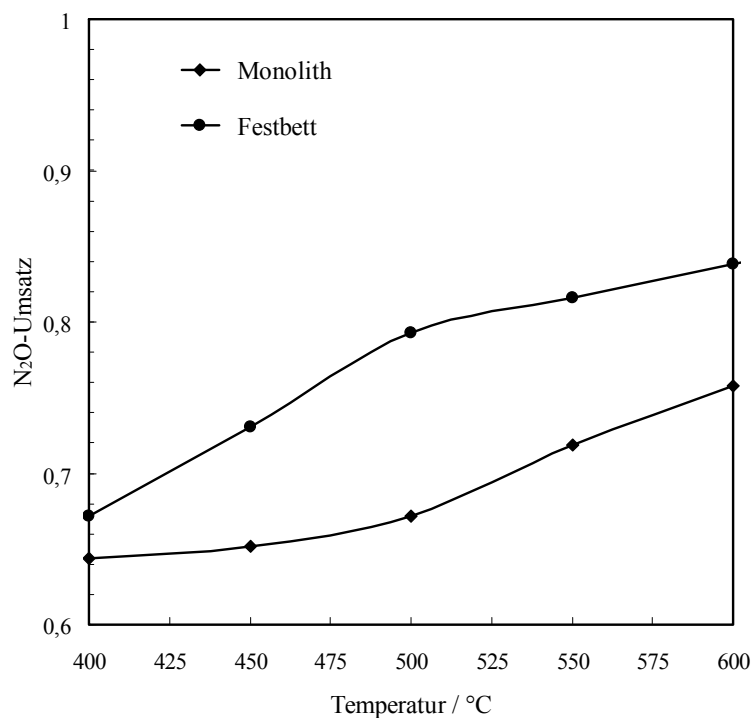


Abbildung 35:  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz als Funktion der Temperatur bei halbiertes Katalysatoraktivität nach erfolgter Reaktor-Optimierung bei  $\Delta p_{\max} = 40$  mbar

Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass im Festbett-Reaktor bei der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung geringere Katalysatorwirkungsgrade erreicht werden als im Monolith-Reaktor. Dadurch weist der Festbett-Reaktor zusätzliches Katalysatormaterial auf, welches im ungealterten Zustand des Katalysators nicht benötigt wird. Mit voranschreitender Desaktivierung des Katalysators nimmt der Katalysatorwirkungsgrad stetig aufgrund der langsameren intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{N}_2\text{O}$ -

Zersetzung zu, wodurch das verbliebene Katalysatormaterial für die Reaktion genutzt werden kann. Dabei sind die Alterungsreserven umso größer, je geringer der Katalysatorwirkungsgrad im Fall des ungealterten Katalysators ist.

Eine Möglichkeit, die Alterungsreserven beim Monolith-Reaktor mit dem verwendeten Katalysator zu erhöhen, wäre der alternative Einsatz von vollextrudierten Monolithen (Voll-Waben). Diese Maßnahme würde dem Vorteil eines geringeren Verbrauchs an aktivem Material beim Monolith-Reaktor entgegenstehen. Jedoch könnte mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Reaktormodell der Effekt einer Katalysatordeaktivierung auf den  $N_2O$ -Umsatz im technischen Einsatz genau vorhergesagt werden, wenn zusätzlich die Kinetik der Katalysatoralterung bei den jeweiligen Prozessbedingungen bekannt wäre.

### **8.3.4 Abschließende Bewertung**

Als Ergebnis der Simulation kann generell festgehalten werden, dass die eingesetzte Menge an aktivem Katalysatormaterial im Monolith-Reaktor durch die chemische Reaktion der  $N_2O$ -Zersetzung deutlich besser ausgenutzt wird, als dies im Festbett-Reaktor der Fall ist. Dies führt bei der Verwendung von Monolith-Reaktoren zu geringeren Katalysatoreinsatzmengen bei gleicher  $N_2O$ -Abbauleistung. Darüber hinaus ergeben sich aufgrund der veränderten Hydrodynamik im Monolith-Reaktor weitere Vorteile, die bei der technischen Umsetzung des Reaktors zu konstruktiven Vorteilen führen könnten.

Die Vorteile bei der konstruktiven Umsetzung des Monolith-Reaktors sind besonders darin begründet, dass der Festbett-Reaktor im technischen Einsatz nicht, wie bei der Simulation angenommen, als axial durchströmtes Rohr, sondern wie in Abbildung 36 als Radialstrom-Reaktor umgesetzt wird. Diese Vorgehensweise erlaubt eine Reduzierung des Apparatedurchmessers bei konstanter Anströmfläche. Dies wirkt sich bei Druckbehältern positiv auf die zu verwendenden Materialstärken aus und führt letztlich zu einem geringeren Materialverbrauch [AD, 2004]. Wie aus Abbildung 36 ebenfalls ersichtlich, führt diese Vorgehensweise beim Festbett-Reaktor konstruktiv bedingt zu größeren Freiräumen im Apparateinneren. Im Gegensatz dazu ist es möglich den Monolith-Reaktor volumenbezogen aufgrund der axialen Strömungsführung deutlich besser auszunutzen, wodurch sich die benannten konstruktiven Vorteile ergeben.



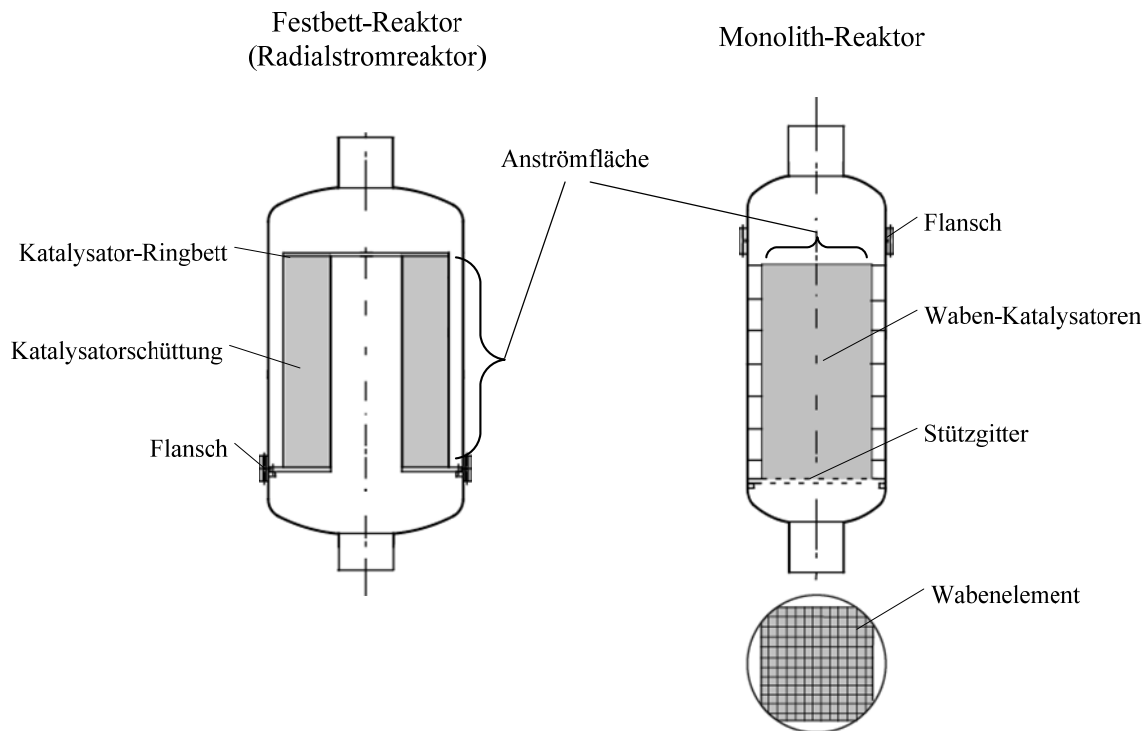


Abbildung 36: Konstruktiver Vergleich zwischen Festbett- und Monolith-Reaktor

Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Abschätzung (nicht dargestellt) des Apparategewichts auf Basis der bestimmten Reaktorlängen und Durchmesser ergab, dass ab einer Temperatur von 500 °C nur noch die Hälfte an Material (Stahl) bei der konstruktiven Umsetzung des Monolith-Reaktors nötig ist im Vergleich zu einem Festbett-Reaktor. Diese genannten konstruktiven Vorteile sind jedoch mit geringeren Reserven an aktivem Material im Hinblick auf eine mögliche Katalysatordeaktivierung abzuwägen. Aufgrund der hier genannten Vorteile beim Einsatz von Monolith-Reaktoren wäre es daher sinnvoll, die theoretischen Untersuchungen durch entsprechende Labor- und Miniplant-Versuche zu validieren.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kinetik der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung an einem industriell hergestellten Eisen-Zeolith-Katalysator bei der Anwendung in Abgasen der Salpetersäureproduktion untersucht. Dazu wurde auf Basis von systematisch durchgeführten Laborversuchen ein Reaktormodell erarbeitet, welches die Abhängigkeit der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungsreaktion unter Berücksichtigung relevanter Prozessparameter beschreibt.

Zu Beginn der Arbeiten wurde eine vollautomatisierte Versuchsanlage zur Untersuchung heterogen katalysierter Gasreaktionen geplant und aufgebaut. Nach der Inbetriebnahme und Validierung der Anlage anhand von standardisierten Referenzversuchen, welche auf einer baugleichen Versuchsanlagen bei der Uhde GmbH durchgeführt wurden, konnte ein umfangreiches Versuchsprogramm zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung absolviert werden. Durch die Verwendung einer hinreichend kleinen Partikelgröße in den Laborversuchen war es möglich, den Einfluss von Stofftransportvorgängen im untersuchten Temperaturbereich zunächst weitgehend auszuschließen. Dies konnte sowohl anhand der Versuchsauswertungen als auch der am Ende dieser Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen nachgewiesen werden.

Die Bestimmung der intrinsischen Kinetik erfolgte im Anschluss an die Laborversuche mittels der kinetischen Parameteranpassung auf Basis eines von Kögel et al. [2001] vorgeschlagenen Modellansatzes. Zunächst wurden dabei die Versuche mit konstanter  $\text{NO}$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung bezüglich der Komponente  $\text{N}_2\text{O}$  zur Parameteranpassung verwendet. Dabei können die Temperaturabhängigkeit der Reaktion mittels der Arrheniusgleichung und die Konzentrationsabhängigkeit der Komponente  $\text{N}_2\text{O}$  mit einem kinetischen Ansatz  $n$ -ter Ordnung sehr gut beschrieben werden. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurden die Abhängigkeiten der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung von den Einflüssen der Komponenten  $\text{NO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  unter Verwendung eines Langmuir–Hinschelwood-Ansatzes vorgenommen. Auch diese Einflüsse werden mit dem entwickelten Modellansatz gut beschrieben.

Im Anschluss an die Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik wurden Versuche mit unterschiedlichen Katalysatorabmessungen durchgeführt. Dabei zeigte sich oberhalb von  $400\text{ °C}$  ein signifikanter Stofftransporteinfluss. Durch die Verwendung des Film-Modells zur Beschreibung des äußeren Stofftransports und des Porennutzungsgrades für

den inneren Stofftransport konnten die Versuche zur Variation der Katalysatorabmessungen ebenfalls in guter Näherung mathematisch beschrieben werden. Dabei wird mit der Tortuosität, die ein Maß für die Unregelmäßigkeiten des porösen Katalysatorporensystems darstellt und von der Morphologie des verwendeten Katalysators abhängt, lediglich ein weiterer Anpassungsparameter für die mathematische Beschreibung benötigt.

Die Übertragung der somit ermittelten vollständigen Zersetzungskinetik auf Versuche, die mit dem gleichen Katalysator in einer Miniplant-Anlage bei der Firma Uhde durchgeführt worden, zeigte eine gute Vorhersagegenauigkeit auch bei einem Scale-up Faktor von ca. 100.

Abschließend wurde auf Basis der erarbeiteten Kinetik zur  $N_2O$ -Zersetzung ein Reaktormodell unter Berücksichtigung des Druckverlusts erarbeitet, mit welchem die  $N_2O$ -Zersetzung in unterschiedlichen Reaktortypen untersucht wurde. Durch den systematischen Vergleich der Reaktortypen Festbett (regellose Schüttung) und Monolith (strukturierte Packung) im technisch relevanten Einsatzbereich und der Verwendung des gleichen aktiven Materials konnten Vor- und Nachteile der Reaktoren herausgearbeitet werden. Bei Verwendung eines Monolith-Reaktors ergeben sich bei höheren Temperaturen ( $> 450\text{ °C}$ ) günstigere massenbezogene Katalysator-Einsatzmengen (aktives Material), wenn die Reaktoren bei gleicher  $N_2O$ -Abbauleistung betrieben werden. Dies ist wesentlich durch Stofftransporteinflüsse zu erklären, weil die Verwendung von Katalysator-Pellets für die  $N_2O$ -Zersetzung im Festbett-Reaktor zu niedrigen Porennutzungsgraden bei hohen Temperaturen führt. Darüber hinaus sprechen weitere hydrodynamische Vorteile für die Verwendung von Monolithen, weil diese konstruktiv zu deutlich günstigeren Reaktorbauweisen führen könnten.

Mittels des erarbeiteten Reaktormodells und der entwickelten Kinetik der  $N_2O$ -Zersetzung auf Eisen-Zeolith-Katalysatoren können zukünftig technische Großanlagen zur Abgasreinigung beim Einsatz in der Salpetersäureproduktion präziser dimensioniert werden. Darüber hinaus bietet das Modell die Möglichkeit, herstellungsbedingte Änderungen in der Katalysatoraktivität sowie der Katalysatorform zu berücksichtigen und auf die neue Situation im technischen Reaktor zu übertragen.

Aufbauend auf den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen kann weiterer Forschungsbedarf definiert werden. So sind im besonderen Maße die theoretisch durchgeführten Untersuchungen zum Einsatz von Monolith-Katalysatoren bei der  $N_2O$ -Zersetzung zum einen durch Laborversuche und zum anderen mittels entsprechender Versuche in der Miniplant zu validieren. In diesem Zusammenhang wäre die Entwicklung von aktiveren oder temperaturstabileren Katalysatoren für die  $N_2O$ -

Zersetzung wünschenswert, weil auf diese Weise die reaktionstechnischen Vorteile von Monolith-Katalysatoren weiter ausgenutzt werden könnten.

Das EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren der Uhde GmbH beinhaltet immer die Entfernung der Stickoxide NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O aus den Abgasen der HNO<sub>3</sub>-Produktion. Zukünftig sollte somit auch die Reduktion von NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak auf dem eingesetzten Katalysator kinetisch untersucht werden, damit auch diese Reaktion mit dem erarbeiteten Reaktormodell abgebildet werden kann. Bei der NO<sub>x</sub>-Reduktion mit Ammoniak ist der Einsatz von Monolith-Katalysatoren für mobile und stationäre Anwendungen bereits Stand der Technik. Aus diesem Grund sollte ebenfalls überprüft werden, ob die simultane Reduktions-Variante des EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahrens, bei welcher NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak und N<sub>2</sub>O mit Kohlenwasserstoffen reduziert wird, nicht ebenfalls auf Monolith-Katalysatoren durchgeführt werden könnte, um die sich ergebenden Vorteile im Reaktordesign nutzen zu können.



## 10 Literatur

- „BAM“, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2004. Probe VK-EZ-Uhde, Ermittelte Porositätsparameter
- AD-Merkblätter, 2004. Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e.V.
- Baerlocher, C., Olson, D. H. and Meier, W. M., 2001.  
Atlas of Zeolite Framework Types. Vol. 5, Elsevier Science, Amsterdam
- Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., 1999. Chemische Reaktionstechnik, Vol. 3.  
Thieme Verlag, Stuttgart
- Barin, I., 1993. Thermochemical Data of Pure Substances.  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Behr, A., 2002. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 6,  
Wiley-VCH, Weinheim
- Bulushev, D. A., Pechtl, P. M., Renken, A., Kiwi-Minsker, L., 2007. Water vapor effects in N<sub>2</sub>O decomposition over Fe-ZSM-5 catalysts with low iron content. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (12), 4178 – 4185
- Bulushev, D. A., Renken, A. und Kiwi-Minsker, L., 2006. Role of adsorbed NO in N<sub>2</sub>O decomposition over iron-containing ZSM-5 catalysts at low temperatures. Journal of Physical Chemistry B 110 (22), 10691 – 10700
- „BMU“, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2002.  
Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz
- Cassel, H., Glückauf, E., 1930. Über den Zerfall von Stickoxydul an glühendem Platin. I. Zeitschrift für Physikalische Chemie. B 9, 427 – 436
- Cassel, H., Glückauf, E., 1932. Über den Zerfall von Stickoxydul an glühendem Platin. II. Zeitschrift für Physikalische Chemie. B 17, 380 – 384
- Chang, Y. F., Mccarty, J. G., Zhang, Y. L., 1995. N<sub>2</sub>O Decomposition over [Fe]- ZSM-5 and Fe-HZSM-5 Zeolites. Catalysis Letters 34 (1 – 2), 163 – 177

- Ciambelli, P., Garufi, E., Pirone, R. Russo, G. Santagata, F., 1996. Oscillatory behaviour in nitrous oxide decomposition on over-exchanged Cu-ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B-Environmental* 8 (3), 333 – 341
- Cybulski, A., Moulijn, J. A., 2006. *Structured Catalysts and Reactors*. CRC Press, London
- de Correa, C. M., Villa, A. L., Zapata, M., 1996. Decomposition of Nitrous Oxide in Excess Oxygen over Co- and Cu-Exchanged MFI Zeolites. *Catalysis Letters* 38, 27 – 32
- DIN, 2002. *Gasanalysegeräte - Angabe zum Betriebsverhalten Teil 3: Paramagnetische Sauerstoffanalysegeräte*. DIN EN 61207-3:2002-11. Beuth Verlag, Berlin
- DIN, 2002. *Gasanalysegeräte - Angabe zum Betriebsverhalten Teil 3 (Berichtigung): Paramagnetische Sauerstoffanalysegeräte*. DIN EN 61207-3:2002-11. Beuth Verlag, Berlin
- DIN, 2003. *Sicherheit von Maschinen - Grundbegriffe, allgemeine Gestaltungsleitsätze - Teil1: Grundsätzliche Terminologie, Methodologie*. EN\_SIO\_12100-1:2003
- Dittmeyer, R., Keim, W., Kreysa, G. Oberholz, A., 2006. *Chemische Technik, Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim
- El-Malki, E.-M., van Santen, R. A., Sachtler, W. M. H., 2000. Active Sites in Fe/MFI Catalysts for NO<sub>x</sub> Reduction and Oscillating N<sub>2</sub>O Decomposition. *Journal of Catalysis* 196, 212 – 223
- Ertl, G., Knözinger, H., Schuth, F., Weitkamp, J., 2008. *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim
- Fareid, E., Kongshaug, G. Hjørnevik, L., Nirisen, O., 1993. Method by reduction of nitrogen oxide. Norsk Hydro, EP 0359286A2
- Grote, K.-H., Feldhusen, J., 2007. *Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, Vol. 22*, Springer-Verlag, Berlin
- Groves, M., Sasonow, A., 2009. Uhde EnviNOx<sup>®</sup> - Technology for NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O abatement: a contribution to reducing emissions from nitric acid plants. *Journal of Integrative Environmental Sciences* 7 (S1), 211 – 222



- Groves, M., Schwefer, M. 2008. Comments on „Assessment of the low-temperature EnviNOx<sup>®</sup> variant for catalytic N<sub>2</sub>O abatement over steam-activated FeZSM-5: Miguel AG Hevia, Javier Perez-Ramirez, Appl. Catal. B: Environ. 77 (2008) 248-254“. Applied Catalysis B-Environmental 84, 541 – 542
- Groves, M., Schwefer, M., Siefert, R., 2006. Nitric Acid – without the emissions. INST CHEMICAL ENGINEERS 778; 30 – 31
- Güttel, R., 2009. Monolith Loop Reactors for Fischer–Tropsch Synthesis. Dissertation, Technische Universität Clausthal
- Hallan, T., Nirisen, O., Schöffel, K., Waller, D., 2001. NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub>O Emission Control: Panel of Available Techniques. International Conference on Industrial Atmospheric Pollution, Paris
- Hansen, N., Heyden, A. Bell, A. T., Keil, F. J., 2007. A reaction mechanism for the nitrous oxide decomposition on binuclear oxygen bridged iron sites in Fe-ZSM-5. Journal of Physical Chemistry C 111 (5), 2092 – 2101
- Hansen, N., Heyden, A., Bell, A. T., Keil, F. J., 2007. Microkinetic modeling of nitrous oxide decomposition on dinuclear oxygen bridged iron sites in Fe-ZSM-5. Journal of Catalysis 248 (2), 213 – 225
- Heck, R. Farrauto, R. J., Gulati, S. T., 2009. Catalytic Air Pollution Control – Commercial Technology. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York
- Heyden, A., Bell, A. T und Keil, F. J. 2005. Kinetic modeling of nitrous oxide decomposition on Fe-ZSM-5 based on parameters obtained from first-principles calculations. Journal of Catalysis 233 (1), 26 – 35
- Heyden, A., Hansen, N., Bell, A. T., Keil, F. J., 2006. Nitrous oxide decomposition over Fe-ZSM-5 in the presence of nitric oxide: A comprehensive DFT study. Journal of Physical Chemistry B 110 (34), 17096 – 17114
- Heyden, A., Peters, B., Bell, A. T., Keil, F. J., 2005. Comprehensive DFT study of nitrous oxide decomposition over Fe-ZSM-5. Journal of Physical Chemistry B 109 (5), 1857 – 1873
- IPCC, 1996. Greenhouse Gas Inventory Reference. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Paris, France

- Kannan, S., Swamy, C. S., 1994. Catalytic Decomposition of Nitrous-Oxide on in-Situ Generated Thermally Calcined Hydrotalcites. *Applied Catalysis B Environmental* 3 (2 – 3), 109 – 116
- Kapteijn, F., Marban, G., RodriguezMirasol, J., Moulijn, J. A., 1997. Kinetic analysis of the decomposition of nitrous oxide over ZSM-5 catalysts. *Journal of Catalysis* 167 (1), 256 – 265
- Kapteijn, F., Mul, G., Marban, G., RodriguezMirasol, J., Moulijn, J. A., 1996. Decomposition of nitrous oxide over ZSM-5 catalysts. 11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary, Part A and B 101, 641 – 650
- Kapteijn, F., Mul, G., Marban, G., RodriguezMirasol, J., Moulijn, J. A., 1996. Decomposition of Nitrous Oxide over ZSM-5 Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* 101, 641 – 650
- Kögel, M., 2001. Katalytische Entfernung von N<sub>2</sub>O aus Salpetersäureabgasen mit Hilfe zeolithischer Katalysatoren. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
- Kögel, M., Abu-Zied, Baha M., Schwefer, M., Turek, T., 2001. The effect of NO<sub>x</sub> on the catalytic decomposition of nitrous oxide over Fe-MFI zeolites. *Catalysis Communications* 2 (9), 273 – 276
- Kondratenko, E. V., Perez-Ramirez, J., 2006. Mechanism and kinetics of direct N<sub>2</sub>O decomposition over Fe-MFI zeolites with different iron speciation from temporal analysis of products. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (45), 22586 – 22595
- Lauriente, D. H., 2007. CEH Marketing Research Report - Nitric Acid. *Chemical Economics Handbook* 757.8000A
- Leglise, J., Petunchi, O., Hall, W. K., 1984. N<sub>2</sub>O Decomposition over Iron-Exchanged Mordenite. *Journal of Catalysis* 86, 392 – 399
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, New York
- Li, Y., Armor, J. N., 1992. Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O. US 5,171,553
- Li, Y.J., Armor, J.N., 1992. Catalytic Decomposition of Nitrous-Oxide on Metal Exchanged Zeolites. *Applied Catalysis B-Environmental* 1 (3), L21 – L29
- Lintz, H. G., Turek, T., 1995. Isothermal Oscillations in the Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide over Cu-ZSM-5. *Catalysis Letters* 30 (1 – 4), 313 – 318

- Machida, T., Nakazawa, T., Tanaka, M., Fujii, Y., Aoki, S., Watamabe, O., 1994. Atmospheric CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O concentrations during the last 250 years deduced from H15 ice core, Antarctica. Proceedings of the International Symposium on Global Cycles of Atmospheric Greenhouse Gases, 113 – 116
- Murzin, D., Salmi, T., 2005. Catalytic Kinetics. Elsevier Science, Amsterdam
- Nakaji, O., Takashima, S., Nakamura, S.; 1981. Method of and System for Treating Waste Anesthetic Gas. US 4,259,303
- Ochs, T., Turek, T., 1999. The mechanism of kinetic oscillations in the catalytic N<sub>2</sub>O decomposition over Cu-ZSM-5. Chemical Engineering Science 54 (20), 4513 – 4520
- Perez-Ramirez, J., 2002. Catalyzed N<sub>2</sub>O Activation. Dissertation, Technische Universität Delft
- Perez-Ramirez, J., 2007. Prospects of N<sub>2</sub>O emission regulations in the European fertilizer industry. Applied Catalysis B: Environmental 70, 31 – 35
- Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Mul, G., Moulijn, J. A., 2002. NO-assisted N<sub>2</sub>O decomposition over Fe-based catalysts: Effects of gas-phase composition and catalyst constitution. Journal of Catalysis 208 (1), 211 – 223
- Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Schoffel, K. Moulijn, J. A., 2003. Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production – Where do we stand today? Applied Catalysis B: Environmental 44 (2), 117 – 151
- Pieterse, J. A. Z., Mul, G., Melian-Cabrera, I., van den Brink, R. W., 2005. Synergy between metals in bimetallic zeolite supported catalyst for NO-promoted N<sub>2</sub>O decomposition. Catalysis Letters 99 (1 – 2), 41 – 44
- Pieterse, J. A. Z., Pirngruber, G. D., van Bokhoven, J. A., Booneveld, S., 2007. Hydrothermal stability of Fe-ZSM-5 and Fe-BEA prepared by wet ion-exchange for N<sub>2</sub>O decomposition. Applied Catalysis B: Environmental 71 (1 – 2), 16 – 22
- Pirngruber, G. D., 2003. The surface chemistry of N<sub>2</sub>O decomposition on iron containing zeolites (I). Journal of Catalysis 219 (2), 456 – 463
- Pirngruber, G. D., Pieterse, J. A. Z., 2006. The positive effect of NO on the N<sub>2</sub>O decomposition activity of Fe-ZSM-5: A combined kinetic and in situ IR spectroscopic study. Journal of Catalysis 237 (2), 237 – 247

- Pirngruber, G. D., Roy, P. K., 2004. The mechanism of N<sub>2</sub>O decomposition on Fe-ZSM-5: an isotope labeling study. *Catalysis Letters* 93 (1 – 2), 75 – 80
- Pirngruber, G. D., Roy, P. K., Prins, R., 2007. The role of autoreduction and of oxygen mobility in N<sub>2</sub>O decomposition over Fe-ZSM-5. *Journal of Catalysis* 246 (1), 147 – 157
- Pirone, R., Garufi, E., Ciambelli, P., Moretti, G., Russo, G., 1997. Transient behaviour of Cu-overexchanged ZSM-5 catalyst in NO decomposition. *Catalysis Letters* 43 (3 – 4), 255 – 259
- Prechtel, P. M., Kiwi-Minsker, L., Bulushev, D. A., Bromley, B. K., Renken, A., 2009. N<sub>2</sub>O Decomposition over Fe-ZSM-5 Studied by Transient Techniques. *Chemical Engineering & Technology* 32 (9), 1403 – 1410
- Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., Portmann, R. W., 2009. Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science* 326 (5949), 123 – 125
- Römpp, H., Falbe, J., Reqitz, M., 1996. *Römpp Chemie Lexikon*, Vol. 10, Stuttgart
- Roy, P. K., Pirngruber, G. D., 2004. The surface chemistry of N<sub>2</sub>O decomposition on iron-containing zeolites(II) - The effect of high-temperature pretreatments. *Journal of Catalysis* 227 (1), 164 – 174
- Santos, A., Bahamonde, A., Schmid, M. Avila, P. Garcia-Ochoa, F., 1998. Mass transfer influences on the design of selective catalytic reduction (SCR) monolithic reactors. *Chemical Engineering and Processing* 37, 117 – 124
- Schubert, H., 2002. *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*, Vol. 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim
- Schwefer, M., Maurer, R., Groves, M., 2000. Proceedings of the International Conference and Exhibition on Nitrogen, Vienna, 60 – 81
- Schwefer, M., Maurer, R., Turek, T., Kögel, M., 2000. Verfahren zur Beseitigung von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion. EP 10001541
- Schwefer, M., Turek, T., Tissler, A., 2005. Simultaneous Reduction of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> Emmissions – From Laboratory Experiments to Commercial Scale Implementation. International Conference on Environmental Catalysis, Heidelberg

- Slinkin, A. A., Lavrovskaya, T. K., Mishin, I. V., Rubinstein, A. M., 1978. Investigation of the Activity of Mordenites in the Decomposition of Nitrous Oxide. *Kinetics and Catalysis* 19, 734 – 739
- Steacie, E. W. R., Mc Cubbin, J. W., 1934. The Decomposition of Nitrous Oxide at the Surface of Platinum. I. The Retarding Effect of Oxygen. *Journal of Chemical Physics* 2, 585 – 589
- Steland, A., 2007. *Basiswissen Statistik*. Springer, Berlin
- Strogies, M., Gniffke, P., 2009. *Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen 2009. Nationaler Inventarbericht*, Umweltbundesamt, Dessau.
- Süd-Chemie AG, 2010. *Catalytic Emission Control for Nitric Acid Plants*.  
<http://www.sudchemie.com/scmcms/web/binary.jsp?nodeId=7106&binaryId=8671&preview=&disposition=inline&lang=en> (15.03.2010)
- Tabata, M., Hamada, H., Kintachi, Y., Sasaki, M., Ito, T., 1992. Catalytic Performance of Cu and Co Ion-Exchanged Zeolites for Decomposition of NO and N<sub>2</sub>O. *Chemistry Express* 7; 77 – 80
- Tissler, A., Turek, T., Kögel, M., Schwieger, W., Rauscher, M., Mönning, R. Kisdaduth, K., 1999. *Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Reinigung von Abgasen*. EP 0 955 080 A1
- Turek, T., 1996. Kinetics of nitrous oxide decomposition over Cu-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1 – 4), 201 – 210
- Turek, T., 1998. A transient kinetic study of the oscillating N<sub>2</sub>O decomposition over Cu-ZSM-5. *Journal of Catalysis* 174 (1), 98 – 108
- Uhde, 2006. *Interner Jahresbericht zum EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren*
- Uhde, 2008. *Interner Jahresbericht zum EnviNOx<sup>®</sup>-Verfahren*
- Uhde, 2009. *EnviNOx<sup>®</sup> – Setting Emission Standard for Nitric Acid Plants.*,  
Uhde Brochures
- Ullah, U., Waldram, S. P., Bennett, C. J., Truex, T., 1992. Monolithic reactors: mass transfer measurement under reacting conditions. *Chemical Engineering Science* 47, 2413 – 2418

- UNFCCC, 2009. National greenhouse gas inventory data for the period 1990-2007. United Nations. Dokument Nummer: FCCC/SBI/2009/12
- UNFCCC, 2010. Total emissions including LULUCF/LUCF. <http://maps.unfccc.int/di/map/> (13.06.2010)
- United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997. Kyoto Protocol. <http://unfccc.int/2860.php> (08.09.2010)
- United Nations Framework Convention on Climate Change, 2009. Kyoto Protocol: Status of Ratification. [http://unfccc.int/files/kyoto\\_protocol/status\\_of\\_ratification/application/pdf/kp\\_ratification\\_20090826corr.pdf](http://unfccc.int/files/kyoto_protocol/status_of_ratification/application/pdf/kp_ratification_20090826corr.pdf) (04.03.2011)
- VDI, 1994. VDI-Wärmeatlas, Vol. 7. VDI-Verlag, Düsseldorf
- Wang, C. T., Smith, J. M., 1983. Tortuosity Factors for Diffusion in Catalyst Pellets. *AIChE Journal* 29 (1), 132 – 136
- Wester, 2004. Siliziumcarbid schwarz SiC. Wester Mineralien [http://www.wester-mineralien.de/Start\\_deutsch/Produkte/SiC/sic.html](http://www.wester-mineralien.de/Start_deutsch/Produkte/SiC/sic.html) (03.03.2011)
- Wiberg, N., 1985. Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 91 – 100., Walter de Gruyter, Berlin – New York
- Winter, E. R. S., 1969. Decomposition of Nitrous Oxide on Rare-Earth Sesquioxides and Related Oxides. *Journal of Catalysis* 15 (2), 144 – &

# 11 Symbole

## Lateinische Symbole

$A_{\text{spez}}$	spezifische Oberfläche	$\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$
$A_{\text{spez,Korn}}$	geometrische spezifische Oberfläche eines Katalysatorkorns	$\frac{1}{\text{m}}$
$Bo$	Bodenstein-Zahl	–
$c_{\text{N}_2\text{O},s}$	$\text{N}_2\text{O}$ Konzentration auf der Oberfläche des Katalysators	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
$D_{12}$	Binärer Diffusionskoeffizient von $\text{N}_2\text{O}$ in $\text{N}_2$	$\frac{1}{\text{m}}$
$D_{\text{ax}}$	axialer Dispersionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$d_c$	Kanaldurchmesser	m
$D_{\text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$d_h$	hydraulischer Durchmesser	m
$d_K$	Referenzdurchmesser eines Katalysatorpartikels	m
$D_{\text{Kn}}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$D_p$	Poren-Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$d_{\text{Träger}}$	Stegdurchmesser (Inertmaterial)	m
$E_A$	Aktivierungsenergie	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$E_{\text{H}_2\text{O}}$	Adsorptionsenergie der Komponente $\text{H}_2\text{O}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$F$	geometrische Oberfläche des Katalysators	$\text{m}^2$

$k_0$	Frequenzfaktor	$\frac{\text{mol}^{-n} \cdot \text{m}_{\text{Gas}}^{3(1+n)}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$
$k_{0,\text{glob}}$	globale massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\frac{\text{mol}^{1-n} \cdot \text{m}_{\text{Gas}}^{3n}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$
$K_{\text{NO}}$	Adsorptionskonstante für die Komponente NO	$\frac{\text{m}_{\text{Gas}}^3}{\text{mol}}$
$K_{\text{H}_2\text{O}}^0$	Adsorptionskonstante für die Komponente H <sub>2</sub> O	$\frac{\text{m}_{\text{Gas}}^{1,5}}{\text{mol}^{0,5}}$
$L$	charakteristische Diffusionslänge	m
$l$	axiale Position im Reaktor	m
$L_{\text{Mon}}$	Gesamtlänge des Monolithen	m
$m_{\text{Kat}}$	Katalysatormasse (trocken)	kg
$m_{\text{Kat,spez}}$	spezifische Katalysatormasse	$\frac{\text{kg} \cdot \text{s}}{\text{m}_{\text{N}}^3}$
$n$	Reaktionsordnung bezüglich der Komponente N <sub>2</sub> O	-
$p$	Druck	bar
$Pe_{\text{ax}}$	axiale Peclet-Zahl	-
$R$	universelle Gaskonstante	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
$Re$	Reynolds-Zahl	-
$r_{\text{eff}}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$
$Re_p$	Partikel Reynolds-Zahl	-
$RG$	Raumgeschwindigkeit; auf das Katalysatorvolumen bezogen	$\frac{\text{m}_{\text{N, Gas}}^3}{\text{m}_{\text{Kat}}^3 \cdot \text{h}}$
$r_{\text{int}}$	intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$
$r_m$	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$

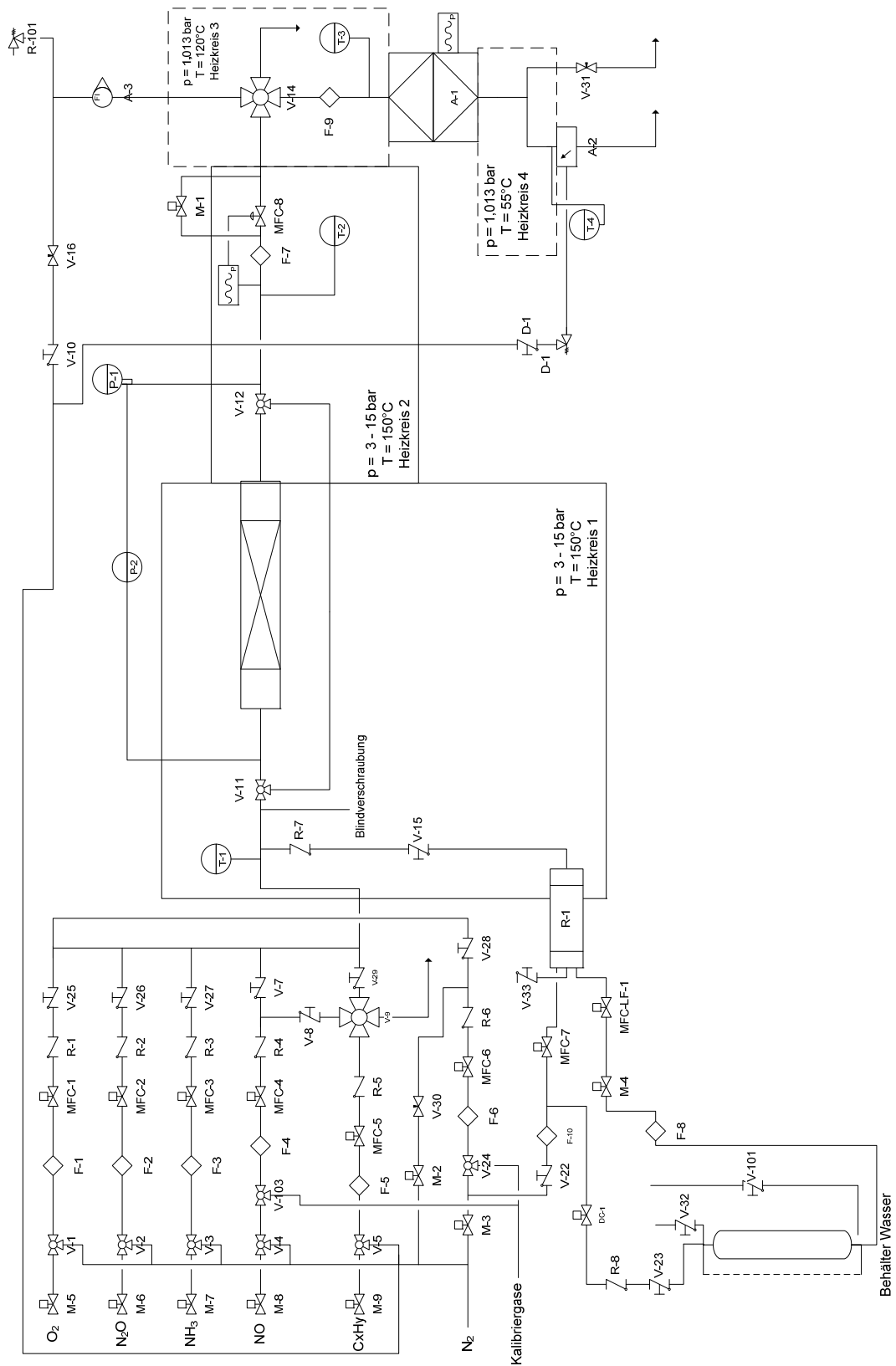


$r_v$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{\text{mol}}{\text{m}_{\text{Gas}}^3 \cdot \text{s}}$
$Sc$	Schmidt-Zahl	-
$Sh$	Sherwood-Zahl	-
$S_p$	Oberfläche des Katalysatorpartikels	$\text{m}^2$
$T$	Temperatur	K
$U$	Gasgeschwindigkeit im gepackten Rohr	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$U_{\text{frei}}$	Gasgeschwindigkeit im Leerrohr	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$
$\dot{V}_N$	Volumenstrom bezogen auf Normbedingungen (1,013 hPa und 273,15 K)	$\frac{\text{m}_N^3}{\text{s}}$
$V_p$	Volumen des Katalysatorpartikels	
$x_{\text{Kat}}$	Massenanteil des Katalysators im Reaktor	$\frac{\text{kg}_{\text{Kat}}}{\text{m}_{\text{Reaktor}}^3}$
$x_{\text{wc}}$	Volumenanteil des Katalysators im Reaktor	$\frac{\text{m}_{\text{Kat}}^3}{\text{m}_{\text{Reaktor}}^3}$

### Griechische Symbole

$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$\varepsilon_{\text{Schütt}}$	Hohlraumanteil der Katalysatorschüttung	$\frac{\text{m}^3_{\text{Gas}}}{\text{m}^3_{\text{Reaktor}}}$
$\varepsilon_{\text{Korn}}$	Porosität des Katalysatormaterials	-
$\eta_{\text{Gas}}$	dynamische Viskosität von $\text{N}_2$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\eta_{\text{Kat}}$	Porennutzungsgrad	-
$\eta_{\text{ov}}$	Katalysatorwirkungsgrad	-
$\Phi$	Thielemodul	-
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient bezüglich der Komponente $\text{N}_2\text{O}$	-
$\rho_{\text{Kat}}$	Dichte des Katalysatormaterials	$\frac{\text{kg}_{\text{Kat}}}{\text{m}^3_{\text{Kat}}}$
$\rho_{\text{Gas}}$	Gasdichte des Versuchsgases (Annahme $\text{N}_2$ )	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

# Anhang A: Versuchsanlage



## Anhang B: Thermodynamik

Für die Zersetzungsreaktion



lässt sich die adiabate Temperaturerhöhung bei vollständigem Umsatz des Distickstoffmonoxids und unter Vernachlässigung der durch die Reaktion auftretenden Stoffmengenänderung mit Hilfe der folgenden Gleichung abschätzen:

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{-\Delta_{\text{R}}H \cdot x_{\text{N}_2\text{O}}}{2 \cdot c_p} \quad (56)$$

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H$  der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung entspricht bei einer Temperatur von 698 K einem Wert von  $-160,1 \text{ kJ/mol}$  [Barin, 1993]. Für die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  kann aufgrund des sehr geringen Molenbruchs von  $\text{N}_2\text{O}$  und den übrigen Komponenten die Wärmekapazität des Inertgases eingesetzt werden. Damit ergibt sich für die katalytische Zersetzung von 1000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  mit Stickstoff als Inertgas eine adiabate Temperaturerhöhung bei vollständigem  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz von 2,7 K.

## Anhang C: Temperaturverteilung im Reaktor

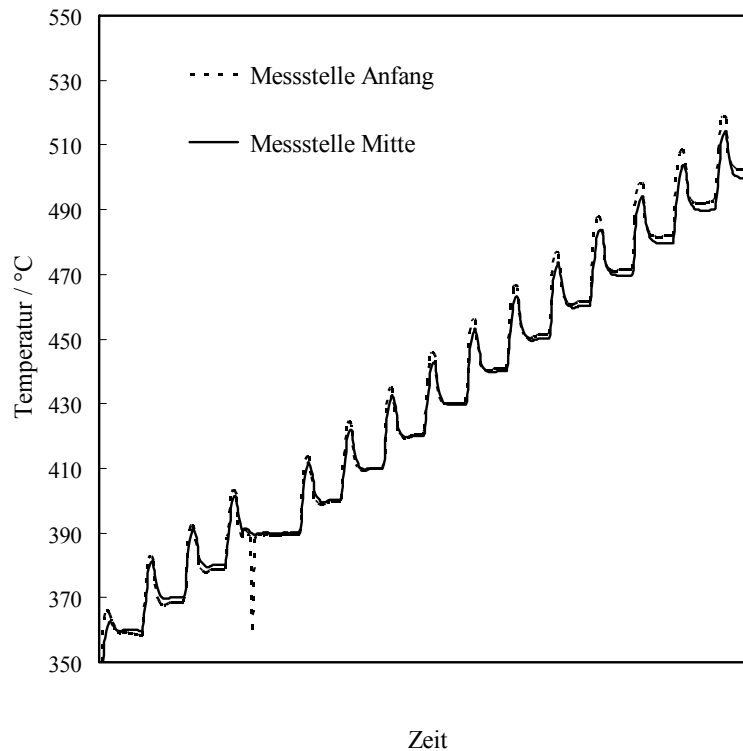


Abbildung 37: Vergleich zwischen der Temperatur am Anfang der Katalysatorschüttung und in der Mitte bei verschiedenen Versuchstemperaturen; Standardversuchsbedingungen

Zum Nachweis der axialen Temperaturkonstanz in der Katalysatorschüttung ist bei einer Standardreaktorfüllung (Katalysator und Inertmaterial) ein zusätzliches Thermoelement am Beginn der Reaktorschüttung installiert worden. Unter Standardzersetzungsbedingungen (vgl. Kapitel 6.1) ist im Anschluss eine Temperaturvariation durchgeführt worden. In Abbildung 37 sind die gemessenen Temperaturen als Funktion der Versuchszeit dargestellt. Typisch für das Anfahren jeder Temperaturstufe ist jeweils der „Überschwinger“ zu Beginn jeder Temperaturstufe, der durch die Verwendung der gewählten Regelstrategie erklärt werden kann. Dieser Überschwinger wird durch die stets durchgeführte Datenstatistik erkannt und ignoriert (abgeschnitten). Relevant für den Versuch sind jeweils die konstant gemessenen Temperaturen nach den lokalen Maxima. Im Temperaturbereich zwischen 390 und 450 °C sind die gemessenen Temperaturen am Schüttungsbeginn und in der

Schüttungsmitte jeweils gleich. Bei höheren und niedrigeren Temperaturen ergeben sich leichte Abweichungen von maximal 2 K.

In zusätzlichen Versuchen konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die Temperaturunterschiede zwischen Anfang und Mitte der Schüttung deutlich kleiner werden, wenn das Thermoelement am Schüttungsanfang axial etwas weiter zur Mitte hin geführt wird. Dieser Effekt war besonders bei hohen Temperaturen zu beobachten, bei denen auch die größten Abweichungen festgestellt worden waren. Konstruktiv bedingt ist das Gas im verwendeten Reaktionsrohr oberhalb der Katalysatorschüttung bei hohen Temperaturen ( $> 450\text{ °C}$ ) wärmer als die Schüttung selbst. Folglich wird das Gas bei Eintritt in die Schüttung zunächst abgekühlt auf die Schüttungstemperatur. Weil am Anfang der Schüttung höhere Temperaturen gemessen werden (vgl. Abbildung 37) als in der Mitte der Schüttung, wird nicht von einem durch die Reaktionsenthalpie bedingten Erwärmungseffekt ausgegangen.

Aufgrund dieser Versuchsergebnisse und der kleinen Energiezufuhr durch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzungsreaktion wird die Katalysatorschüttung als isotherm angenommen und für die Auswertung der kinetischen Experimente stets die in der Mitte gemessene Temperatur verwendet.

## Anhang D: Statistik und Messwertaufbereitung

Bei der Durchführung der kinetischen Versuche wurden Temperaturvariationen mit Temperaturintervallen von 10 K bei konstanten Eingangsbedingungen durchgeführt. Anlagenbedingt betrug die Abweichung durch die Temperaturregelung ca.  $\pm 0,2$  K. Die Temperatur wurde so lange konstant gehalten, bis mindestens sechs FTIR-Analysen bei dieser Temperaturstufe vorlagen. Bedingt durch den Prozess und die Analytik streuten die Werte der Analysen, abhängig vom gewählten Konzentrationsbereich. Zwecks Reduzierung der Daten für die anschließende Versuchsauswertung und kinetische Parameteranpassung wurden die aufgenommenen Versuchsdaten zunächst mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Statistikprogramm reduziert. Der reduzierte Datensatz enthält für jede Temperaturstufe nur noch einen Wert (Median) für die Temperatur und die entsprechenden Konzentrationen.

Das nachstehend diskutierte Beispiel zeigt eine Temperaturvariation zwischen 330 bis 460 °C. Exemplarisch ist für jede Temperatur jeweils der berechnete Median für die Temperatur und der zugehörigen N<sub>2</sub>O-Konzentration angegeben (Tabelle 9). Zusätzlich wird außerdem die berechnete Standardabweichung (SD) angegeben. Das Beispiel ist repräsentativ für die Gesamtheit der in dieser Arbeit verwendeten Datensätze (Abbildung 37 und 38).

Tabelle 9: Temperaturvariation zwischen 330 – 460 °C zur Verdeutlichung der angewendeten Statistik und Datenreduktion

$T_{\text{soll}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ist}} / ^\circ\text{C}$ Median	$T_{\text{ist}} \text{ SD} / \text{K}$	$c_{\text{N}_2\text{O}} / \text{ppm}$ Median	$c_{\text{N}_2\text{O}} \text{ SD}$ / ppm
460	459,8	0,20	3	0,35
450	449,9	0,28	26	0,86
440	440,15	0,27	102	2,53
430	429,9	0,32	251	5,34
420	420,2	0,10	435	1,91
410	410,1	0,31	643	4,01
400	400,2	0,28	835	4,64
390	389,9	0,23	1008	3,52
380	380,2	0,23	1140	3,32
370	369,8	0,21	1243	3,09
360	359,9	0,30	1323	1,71
350	349,9	0,17	1379	2,56
340	339,9	0,19	1415	3,68
330	329,9	0,22	1435	5,69

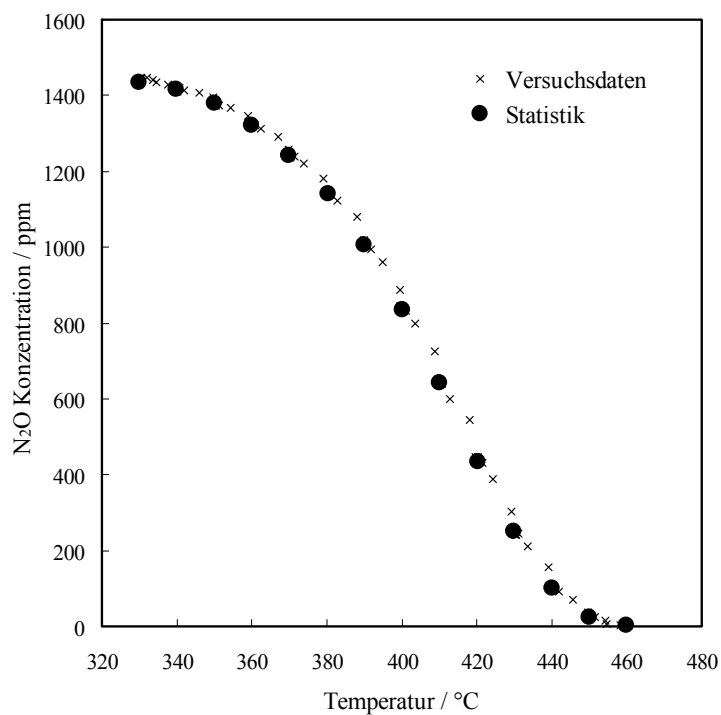


Abbildung 38: Temperaturvariation zwischen 330 – 460 °C zur Verdeutlichung der angewendeten Statistik und Datenreduktion

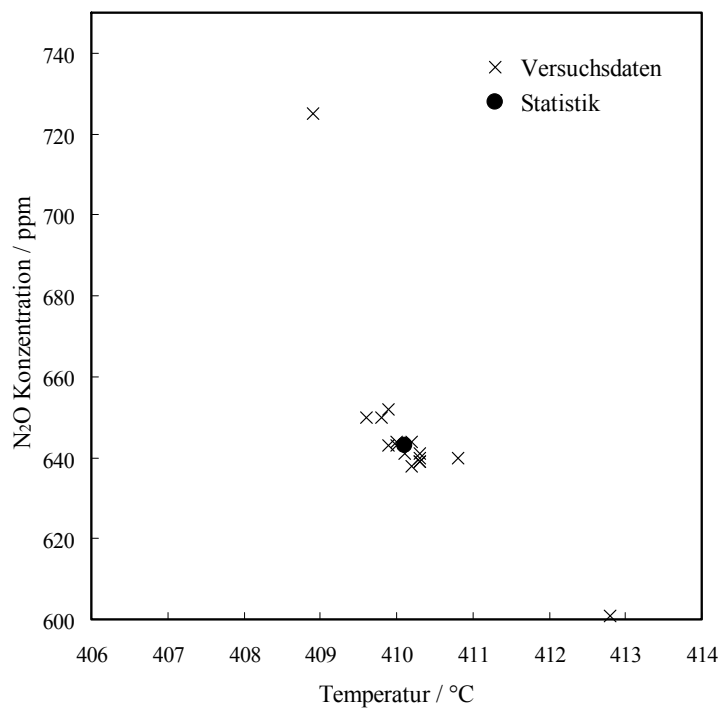


Abbildung 39: Temperaturvariation zwischen 406 – 414 °C zur Verdeutlichung der angewendeten Statistik und Datenreduktion (Ausschnitt aus Abbildung 38)



## **Anhang E: Versuchsbedingungen**

Tabelle 10: Konstante Versuchsbedingungen bei der Bestimmung der intrinsischen Zersetzungskinetik

Für weiterführende Informationen wenden Sie sich bitte an die

Uhde GmbH

Friedrich-Uhde-Strasse 15

44141 Dortmund

Tel: 0231 547-0

[www.uhde.eu](http://www.uhde.eu)

Tabelle 11: Versuchsbedingungen für den Miniplant-Versuch

Für weiterführende Informationen wenden Sie sich bitte an die

Uhde GmbH

Friedrich-Uhde-Strasse 15

44141 Dortmund

Tel: 0231 547-0

[www.uhde.eu](http://www.uhde.eu)

Tabelle 12: Versuchsbedingungen bei den Messungen zum Stofftransporteinfluss

Für weiterführende Informationen wenden Sie sich bitte an die

Uhde GmbH

Friedrich-Uhde-Strasse 15

44141 Dortmund

Tel: 0231 547-0

[www.uhde.eu](http://www.uhde.eu)