

Kinetik der Reduktion von Stickoxiden bei der Abgasreinigung in Salpetersäureanlagen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Vanessa Bacher
aus St. Martin in Passeier, Südtirol

genehmigt von der Fakultät für
Mathematik/Informatik und Maschinenbau
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
11.09.2015

Vorsitzender der Promotionskommission
Prof. Dr.-Ing. Alfons Esderts

Hauptberichterstatter
Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Mitberichterstatter
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

Zusammenfassung

Bei der Produktion von Salpetersäure entstehen klima- und umweltschädliche Gase. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um das starke Treibhausgas Distickstoffmonoxid (N_2O). Des Weiteren werden auch Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) emittiert. Die ThyssenKrupp Industrial Solutions AG hat zur Abgasnachbehandlung von Salpetersäureanlagen eine sogenannte "End-of-pipe-Technologie", das EnviNOx[®]-Verfahren entwickelt. Detaillierte Kenntnisse bezüglich verfahrenstechnischer Einflüsse werden benötigt um die Abgasminderungsmaßnahme wirtschaftlich und technisch zu optimieren.

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der sogenannten Variante 1 des Verfahrens. Unter relevanten Prozessbedingungen werden die am eingesetzten Katalysator ablaufenden Reaktionen experimentell untersucht und ein reaktionstechnisches Modell zur Beschreibung dieser entwickelt. Folgende Reaktionen werden bezüglich des Einflusses der Konzentrationen der Edukte, der Produkte und im Reaktionsstrom anwesenden Komponenten systematisch als Funktion der Temperatur untersucht:

- NO-Oxidation,
- NH_3 -Oxidation,
- Reduktion von NO_x mit NH_3 und
- Reduktion von N_2O mit NH_3 .

Die experimentellen Daten zeigen teils erstmalige und bereits bekannte Einflüsse der unterschiedlichen Gaskomponenten auf die Reaktionsgeschwindigkeiten. Basierend auf den Experimenten werden Reaktionsgeschwindigkeitsansätze zur Beschreibung der einzelnen Reaktionen entwickelt. Mittels Anpassung der reaktionstechnischen Parameter an die experimentelle Datenmatrix in dem entwickelten Modell können die beobachteten Effekte abgebildet werden. Zusätzlich zu Einflüssen der Reaktionskomponenten können mit dem mathematischen Modell auch Stofftransportphänomene beschrieben werden. Dies ermöglicht in Kombination mit den Ergebnissen von Perbandt die Auslegung eines industriellen EnviNOx[®]-Verfahrens der Variante 1.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich für die Betreuung dieser Arbeit bei meinem Doktorvater Herrn Professor Dr.-Ing. T. Turek bedanken. Seine stete Unterstützung und die Diskussionen mit Ihm haben zum Abschluss dieser Arbeit geführt und sie bis ins Detail geprägt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Kunz danke ich für die Übernahme des Koreferats und sein offenes Ohr bei jeder Frage, während meiner Zeit am Institut.

Für die Finanzierung der Arbeit danke ich der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG. Herrn Dr. M. Schwefer ist für die fachlichen Diskussionen und wissenschaftlichen Hilfestellungen zu danken.

Im Besonderen soll hier Dr.-Ing. C. Perbandt gedankt werden. Er hat mich in das Thema eingeführt und sich bei Problemen jeglicher Natur um mich gekümmert. Vielen Dank für deinen Einsatz. Ferner ist Dr.-Ing. C. Perbandt und Dr.-Ing. S. Pinnow noch für die finale Anpassung der Messdaten bezüglich der NO_x-SCR zu danken, die zusätzliche Parameterermittlung hat die Arbeit final abgerundet.

Weiterer Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik, namentlich C. Minke, R. Schmidt, H. Dunemann, P. Ritter, J. Diedenhoven, C. Mlynek, H. Becker. Insbesondere danken möchte ich meinem ehemaligen Kollegen Dr.-Ing. B. Pfeuffer, der mich die kinetische Anpassung zu verinnerlichen gelehrt hat, für die fruchtbaren Diskussionen und die angenehme Atmosphäre.

Lorenz Horlbeck danke ich für die kritische Korrektur und die hilfreichen Tipps.

Der größte Dank gilt Mami, Papi, Silke und Michi, Hannes und meinen Freunden Franzi, Jens, John und Claudi für deren Unterstützung und Motivation.

Danke, dass es obn fir mi do seids.

München, September 2015

*Jeder Mensch ist ein Genie,
in irgendeiner großen oder kleinen Welt.*

Johann Kaspar Lavater

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Motivation	3
3	Hintergrund	7
3.1	Salpetersäure	7
3.2	Abgasnachbehandlung	9
4	Stand des Wissens	15
4.1	N ₂ O-Zersetzung	15
4.2	NO-Oxidation	17
4.3	NH ₃ -Oxidation mit O ₂	20
4.4	NO _x -SCR	22
4.5	N ₂ O-SCR	33
5	Versuchsanlage	37
5.1	Beschreibung der Katalysatortestanlage	38
6	Experimente	45
7	Experimentelle Untersuchungen der einzelnen Reaktionen	49
7.1	NO-Oxidation	49
7.2	NH ₃ -Oxidation mit O ₂	53
7.3	NO _x -SCR	55
7.4	N ₂ O-SCR	68
8	Modellierung der am Katalysator ablaufenden Reaktionen	75
8.1	Mathematisches Modell	75
8.2	Parameterermittlung	82

9 Parameteranpassung und Simulation der Messdaten	85
10 Fazit	125
11 Ausblick	127
A Anhang	i
A.1 N ₂ O- und NO _x -Emissionen bei unterschiedlichen HNO ₃ -Anlagen	i
A.2 Details der Reaktionsgeschwindigkeitsansätze aus der Literatur	ii
A.3 Versuchsanlage und Experimentelles	iii
A.4 Versuchsmatrix	vii
A.5 Adiabate Temperaturerhöhung	xiii
A.6 Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante	xv
A.7 Stofftransportphänomene	xix
A.8 Symbolverzeichnis	xxiii
Literaturverzeichnis	xxix

1 Einleitung

In der Zeit des Wirtschaftswunders geriet der Natur- und Umweltschutzgedanke in Vergessenheit. Während der Zeit der “Industriellen Revolution“ wurden das Rauchen der Schloten und die Verfärbungen der Flüsse als Ausdruck einer gesunden Wirtschaft angesehen. 1911 gehörten Erklärungen wie des Oberbürgermeisters von Elberfeld (Wupperverband, 2013) zum Alltag:

*Wenn die Wupper keine Farbe mehr hat, können wir einpacken;
dann ist überhaupt nichts mehr los.*

Das Umweltbewusstsein der Menschheit hat sich seitdem jedoch stark verändert. Im 19. Jahrhundert gab es nur einzelne Umweltgesetze in Deutschland. Heute sind insgesamt 259 Rechtsvorschriften hierzu in Kraft (BMU, 2013). Das Jahr 2013 wurde von der Europäischen Union (EU) zum Jahr der Luft erklärt (BMBF, 2013). Hierbei werden in Kooperation mit der Weltgesundheitsorganisation (WHO) die Bedeutung von sauberer Luft hervorgehoben und neueste Erkenntnisse zu Gesundheitsfolgen von Luftverschmutzung geprüft.

Zum Erhalt der Luftgüte/Atmosphäre gibt es seit den letzten drei Jahrzehnten stete politische Bemühungen. Bei der Produktion von Salpetersäure (HNO_3) entstehen klima- und umweltschädliche Gase. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um das starke Treibhausgas Distickstoffmonoxid (N_2O). Des Weiteren werden auch Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2), welche in Summe als NO_x -Stickoxide bekannt sind, emittiert.

Die Maßnahmen zur Verminderung der NO_x - und N_2O -Emissionen sind, wie die Grenzwerte, abhängig vom jeweiligen Emittenten. Die Emissionshöchstmengen für Industrieanlagen sind national festgelegt, für die Bundesrepublik beispielsweise in der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissions-

schutzgesetz (BImSchV) der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) (BMU, 2002). Ihr Anwendungsbereich wird wie folgt beschrieben:

Diese gilt dem Schutz der Allgemeinheit und der Nachbarschaft vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen und der Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, um ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu erreichen.

In Abschnitt 5.4.4.1m.1 der TA Luft wird auf Anlagen zur Herstellung von Salpetersäure eingegangen. Die NO_x - und N_2O -Austrittskonzentrationen dürfen $0,20 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ angegeben als Stickstoffdioxid und $0,80 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ nicht überschreiten. Zur Einhaltung der Abgaskonzentrationen hat die ThyssenKrupp Uhde GmbH (heute aufgegangen in der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG) für die Abgasnachbehandlung von Salpetersäureanlagen das EnviNO_x[®]-Verfahren (Groves et al., 2006) entwickelt. Bei diesem werden an einem Katalysator die Stickoxide NO und NO₂ selektiv reduziert und N₂O zersetzt oder ebenfalls reduziert. Zusätzlich zur gesetzlich vorgeschriebenen Minderung der NO_x- und N₂O-Emissionen ermöglicht die Reduktion der N₂O-Emissionen den Anlagenbetreibern die Teilnahme am Emissionshandel (Kyoto Protokoll, 1997).

2 Motivation

Zur wirtschaftlichen und technischen Optimierung von Abgasminderungsmaßnahmen und zur Einhaltung von gesetzlichen Emissionsgrenzwerten sind Betreiber von Chemieanlagen an detaillierten Kenntnissen ihres Verfahrens interessiert. Hierbei handelt es sich um ablaufende Reaktionsmechanismen, die Beständigkeit des Katalysators, die Strömungsverhältnisse, den Druckverlust, etc. und damit um die wesentlichen verfahrenstechnischen Einflüsse bei der heterogen-katalysierten Reaktion.

Bei dem in dieser Arbeit betrachteten Prozess handelt es sich um ein zweistufiges Verfahren zur N_2O - und NO_x -Minderung, die sogenannte Variante 1 des EnviNOx[®]-Verfahrens. Im ersten Schritt wird hier N_2O an einem Eisen-Zeolith-Katalysator in Anwesenheit der NO_x -Stickoxide zersetzt. Im Anschluss werden dann die NO_x -Stickoxide mit Ammoniak (NH_3) wiederum an einem Eisen-Zeolith-Katalysator reduziert. Dabei erfolgt parallel eine weitere Minderung des N_2O -Gehaltes durch Zersetzung und partielle Reduktion. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

Erste Untersuchungen zur Bestimmung einer intrinsischen Reaktionskinetik für die N_2O -Zersetzung in Anwesenheit von NO_x , zur Katalysatoralterung und zum Einfluss der Katalysatorpartikelgröße führte Perbandt (Perbandt, 2011) in seiner Arbeit durch. Die Reduktion von NO_x mit NH_3 an Eisen-Zeolith-Katalysatoren wurde für Abgase von Kraftfahrzeugen von mehreren Forschergruppen untersucht. Detaillierte Untersuchungen zur Reduktion von NO_x und N_2O im Abgas von Salpetersäureanlagen sind jedoch nur vereinzelt bekannt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die am Eisen-Zeolith-Katalysator ablaufenden Reaktionen von NO , NO_2 und N_2O mit NH_3 , unter relevanten Prozessbedingungen

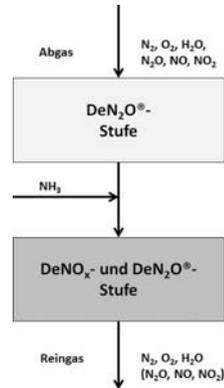


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Variante 1 des EnviNO_x[®]-Verfahrens (vgl. (ThyssenKrupp Industrial Solutions AG, 2013)).

zu untersuchen und zur Beschreibung dieser ein reaktionstechnisches Modell zu entwickeln. In der DeN₂O[®]-Stufe läuft zusätzlich zur N₂O-Zersetzung die gleichgewichtslimitierte Oxidation von NO zu NO₂ ab. Durch Zugabe von NH₃ läuft neben der selektiven katalytischen Reduktion (SCR, engl.: Selective Catalytic Reduction) der NO_x-Stickoxide (NO_x-SCR) auch die Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff ab. Des Weiteren kann bei nicht vollständiger Zersetzung von N₂O in der DeN₂O[®]-Stufe ebenfalls die Reduktion von diesem mit NH₃ (N₂O-SCR) stattfinden.

Somit ist es Aufgabe der vorliegenden Arbeit, Untersuchungen zur

- NO-Oxidation,
- NH₃-Oxidation,
- Reduktion von NO_x mit NH₃ und
- Reduktion von N₂O mit NH₃ durchzuführen.

Hierfür wird für jede einzelne Reaktion der Einfluss der Konzentration der Edukte, der Produkte und von Sauerstoff und Wasserdampf als Funktion der Temperatur systematisch untersucht. Die Bedingungen bei der Abgasnachbehandlung

von Salpetersäureanlagen können als stationär angenommen werden. Zur Beschreibung der kinetischen Vorgänge werden für typische Abgasbedingungen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze entwickelt und die kinetischen Parameter durch Anpassung an die Messdaten mithilfe eines mathematischen Modells ermittelt. Das resultierende Modell soll zukünftig zur Beschreibung der Reaktionen im industriellen Maßstab und somit zur Auslegung entsprechender technischer Reaktoren angewandt werden.

3 Hintergrund

Salpetersäure zählt zu den zehn wichtigsten industriell dargestellten Chemikalien. Die weltweite Produktion beträgt rund $60 \frac{\text{Mt}}{\text{a}}$ (Clariant SE, 2012). Zum größten Teil dient Salpetersäure als Grundstoff zur Herstellung von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3), das als Düngemittel eingesetzt wird. Dieses wird durch Neutralisation von HNO_3 mit Ammoniak hergestellt (Thiemann et al., 2001). Des Weiteren wird Salpetersäure zur Herstellung von Spreng- und Raketentreibstoff, als Grundstoff zur Herstellung von Medikamenten und Farbstoffen, als Laborreagenz und zum Reinigen/Ätzen von Edelmetallen/Metallen verwendet.

Im Folgenden werden der Stand der Technik bei der Herstellung von Salpetersäure und die Möglichkeiten zur Abgasnachbehandlung beschrieben.

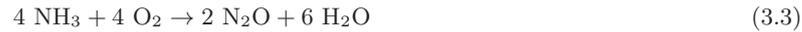
3.1 Salpetersäure

Industriell wird Salpetersäure nach dem Ostwaldverfahren hergestellt (Ostwald, 1902). Der Prozess verläuft über drei Teilschritte und benötigt als Ausgangsstoffe Ammoniak, Luft und Wasser (H_2O). Im ersten Schritt, der heterogenkatalytischen Verbrennung von Ammoniakgas, werden NH_3 und Luft (N_2 , O_2) bei Temperaturen von 800 bis 900 °C über eine Packung von Platin-Rhodium-Netzen geleitet.

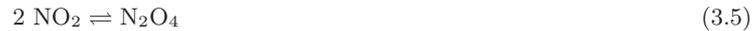


Abhängig von Temperatur, Prozessdruck, Kontaktzeit des Gases mit dem katalytischen Material und Qualität des eingesetzten Katalysators können unerwünschte Nebenreaktionen wie der Zerfall von Ammoniak in Stickstoff und

Wasser oder die Oxidation zu N_2O ablaufen.



Diese unerwünschten Reaktionen werden durch das Einstellen einer optimalen Netztemperatur (~ 800 bis 950°C), niedrigen Druck und regelmäßigem Austausch des Katalysator-Netzes zurückgedrängt. Beim Abkühlen des Prozessgases wird das erzeugte NO mit Luftsauerstoff zu NO_2 oxidiert, welches anschließend zu Distickstofftetraoxid (N_2O_4) dimerisiert.



Im letzten Schritt wird N_2O_4 in einem Absorptionsturm mit Wasser zu Salpetersäure umgesetzt.



Durch unvollständige Umsetzung von NO_x zu HNO_3 und die unerwünschte Oxidation von NH_3 nach Gleichung (3.3) befinden sich im Restgas abhängig von den Prozessbedingungen noch Restmengen an NO_x und N_2O . Im Anhang geben Tabellen (A.1, Tabelle A.2, A.3) einen Überblick über typische Konzentrationen des Salpetersäureabgases und betriebsbedingte Abhängigkeiten (Betriebsdruck, Anlagenbetriebsweise) der N_2O - und NO_x -Emissionen.

NO_x

Die Stickoxide NO und NO_2 haben verschiedene negative Auswirkungen, sowohl auf die Gesundheit des Menschen als auch auf die Umwelt. Bei vielen Verbrennungsprozessen wird überwiegend NO emittiert. Dieses reagiert mit Luft-Sauerstoff weiter zu NO_2 . Bei Stickstoffdioxid handelt es sich um ein Reizgas für Lebewesen. NO_2 greift die Schleimhäute der Atmungsorgane an und begünstigt somit Atemwegserkrankungen (Uwe und Lambrecht, 2008). Neben Schwefeldioxid ist NO_2 zu einem Drittel verantwortlich für die Entstehung von saurem

Regen. Die Stickoxide sind auch für die Bildung von bodennahem Ozon (O_3) verantwortlich, welches ebenfalls für Mensch und Natur schädlich ist. Außerdem trägt NO_2 zur Bildung von Smog und somit zur Bildung von Photooxidantien bei (Baukal, 2005).

N_2O

Distickstoffmonoxid zeigt keine gesundheitsschädliche Wirkung auf den Menschen in dem in Tabelle A.1 dargestellten Konzentrationsbereich. Es ist jedoch nach Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4) das dritt wichtigste Klimagas und für etwa sechs Prozent des anthropogenen Klimaeffekts verantwortlich. N_2O ist 310-mal klimaschädlicher als die äquivalente Masse an CO_2 . Dies ist bedingt durch die lange Verweildauer in der Atmosphäre und durch sein Absorptionsspektrum (Ravishankara et al., 2009). Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Treibhausgase und deren Erderwärmungspotenzial bezogen auf CO_2 .

Tabelle 3.1: Die wichtigsten Treibhausgase (Solomon et al., 2007).

Treibhausgas	Potenzial (bezogen auf 100 Jahre)	Verweildauer / Jahre
CO_2	1	4
CH_4	21	12
N_2O	310	114
Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)	< 14400	45 bis 1700

3.2 Abgasnachbehandlung

Zur Minderung der bei der Salpetersäureproduktion (schematisch dargestellt in Abbildung 3.1) entstehenden klima- und umweltschädlichen NO_x -Stickoxide und N_2O können verschiedene Maßnahmen getroffen werden. Es wird zwischen der primären, sekundären und tertiären Maßnahme unterschieden.

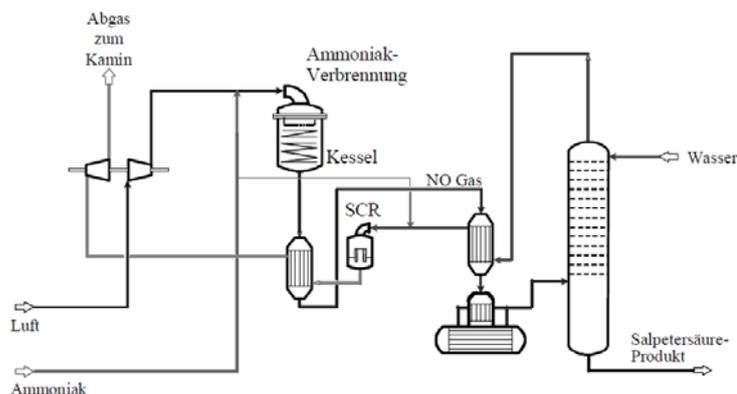


Abbildung 3.1: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild einer Salpetersäureanlage nach dem Ostwald-Verfahren mit im Restgas integriertem Reaktor zur NO_x -Reduktion (Perbandt, 2011).

- Primäre Maßnahme

Zur primären NO_x -Emissionsminderung wird der Umsatzgrad der Absorption verbessert. Dies lässt sich durch Erhöhung des Absorptionsdrucks erreichen. Bei einem Absorptionsdruck von 15 bar betragen die Emissionen 0,1 bis $0,3 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ (Wiesenberger, 2001). Im Mittel entspricht dies etwa dem zugelassenen Emissionsgrenzwert. Der bisherige Stand der Technik ermöglicht jedoch nur Drücke bis 14 bar (Dittmeyer et al., 2005). Zusätzlich ist der Betrieb bei hohen Drücken nicht wirtschaftlich. Ferner kann die NO_x -Konzentration im Restgas auch durch Modifikation der Absorptionskolonne (z.B. Siebbodenanzahl, Flüssigkeitsstand) und durch niedrige Absorptionstemperaturen (zusätzliche Kühleinrichtungen) vermindert werden. Dadurch werden die Ausstöße jedoch nicht ausreichend gesenkt (Wiesenberger, 2001). Die primäre Minderung des N_2O -Ausstoßes könnte durch Austausch bzw. die Modifikation des etablierten NH_3 -Oxidations-Katalysators bewirkt werden (Schwefer et al., 2000). So bieten die Hersteller von Katalysatornetzen Pd-modifizierte Netze an, wie beispielsweise das FTCplus-System der Heraeus Holding GmbH. Dieses System senkt die Bildung von N_2O um mehr als 30 % (Heraeus, 2000). Alternative nicht edelmetallbasierte Katalysatoren senken die N_2O -Bildung deutlich, erreichen jedoch nicht die gewünschte

NO_x-Selektivität (Gleichung (3.1)).

- Sekundäre/tertiäre Maßnahme

Sekundäre Maßnahmen zur Senkung der N₂O-Konzentration im Prozessgas werden direkt im Verfahren integriert. Entweder wird das N₂O thermisch oder an einem Sekundär-Katalysator zersetzt. Es handelt sich hier um Maßnahmen im Anschluss am Ammoniakbrenner. Diese Maßnahmen haben jedoch zum Nachteil, dass sie zu Produktverlust führen können (Hallan et al., 2001) und die Gefahr besteht, dass Produktsäure durch einen möglichen Abrieb des Katalysators verunreinigt werden kann (Schwefer et al., 2005).

Bei tertiären Maßnahmen der NO_x-Minderung handelt es sich um dem Prozess nachgeschaltete Verfahren. Die Stickoxide werden an einem Katalysator mit einem Reduktionsmittel reduziert. Eine Möglichkeit ist die nicht selektive katalytische Reduktion (NSCR, engl.: Non Selective Catalytic Reduction). Hierbei reagiert der in NO_x gebundene Sauerstoff mit zusätzlich zugeführtem Brennstoff (Erdgas oder Wasserstoff) wobei auch der sich im Abgas befindende Sauerstoff reduziert wird. Nachteile der NSCR sind somit der hohe Verbrauch an Brennstoff und die Entstehung von Sekundäremissionen, wie z.B. CO, CO₂. Dieses Verfahren entspricht deshalb nicht mehr dem Stand der Technik (Wiesenberger, 2001). Bei der selektiven katalytischen Reduktion hingegen werden die Stickoxide selektiv an einem Katalysator reduziert. Als Reduktionsmittel können Kohlenwasserstoffe (KW), NH₃ und Wasserstoff (Savva und Costa, 2011) eingesetzt werden. Zu den tertiären Verfahren bei der Senkung der N₂O-Konzentrationen zählen Maßnahmen, die nach dem abgeschlossenen Produktionsprozess erfolgen. Die ThyssenKrupp Industrial Solutions AG hat zur simultanen Entfernung von NO_x und N₂O eine sogenannte "End-of-pipe-Technologie", das EnviNOx[®]-Verfahren entwickelt.

Auf die selektive Reduktion mit NH₃ und die von der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG entwickelte Maßnahme wird im Anschluss eingegangen.

- **SCR mit NH₃**

1957 wurde die NO_x-SCR mit NH₃ an einem Platin-Katalysator von der Engelhard Corporation (heute BASF Catalysts LLC) patentiert (Centi und Perathoner, 2007). Da der Katalysator unter Betriebsbedingungen NH₄NO₃ bildete,

wurde die Forschung weiter vorangetrieben (Centi und Perathoner, 2007). In den Sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde für den Einsatz in der NO_x -SCR in Japan ein Vanadium-/Titanoxid-Katalysator entwickelt (Nojiri et al., 1995). Analoge Katalysatoren werden bis heute industriell für die stationäre Abgasnachbehandlung, beispielsweise in Kraftwerken, eingesetzt. Bei Vanadiumoxiden handelt es sich jedoch um karzinogenes Material. Für den Einsatz unbedenklicher Katalysatoren wurden bis 1993 mehr als tausend Katalysator-Zusammensetzungen für die Reduktion von NO mit NH_3 getestet (Jannsen und Meijer, 1993). Als Alternative können metallausgetauschte Zeolithe eingesetzt werden. Am effektivsten zeigten sich bisher Eisen- und Kupfer-Zeolithe. Der Eisen-Zeolith, Fe-ZSM-5, weist im Vergleich zu dem kommerziell eingesetzten Vanadium-Katalysator bei 400°C eine fünffach beziehungsweise bei 450°C eine siebenfach höhere Aktivität auf (Long und Yang, 2002). Er ist aktiv und selektiv für die NO_x -SCR bis zu Temperaturen von 700°C und funktioniert somit im Gegensatz zu den vanadiumbasierten Systemen auch bei Temperaturen oberhalb von 550°C (Kröcher et al., 2006). Zusätzlich weist er eine viel höhere NH_3 -Speicherkapazität auf (Kamasamudram et al., 2010). Aufgrund dieser Vorteile besteht im Automobilsektor der Trend, die vanadiumbasierten Katalysatoren durch Zeolith-Katalysatoren zu ersetzen (Grossale et al., 2008b). Wobei es sich hierbei um metallausgetauschte Zeolith-Katalysatoren handelt (Kröcher, 2007). Eisen-Zeolith-Katalysatoren weisen im Vergleich mit Kupfer-Zeolithen eine höhere Lebensdauer und Aktivität in Anwesenheit von Wasserdampf auf (Chen und Sachtler, 1998). Deshalb werden für Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ und Abgasströme, die Wasser beinhalten, Eisen-Zeolithe bevorzugt eingesetzt.

EnviNO_x[®]

Bei dem EnviNO_x[®]-Verfahren handelt es sich um einen analogen Prozess zu den bereits etablierten katalytischen Verfahren zur NO_x -Reduktion, der jedoch die Möglichkeit bietet, alle Stickstoffoxid-Emissionen (N_2O und NO_x) in einem Reaktor zu zersetzen/reduzieren. Die Emissionsminderung findet in einem Radialstromreaktor mit einer regellosen Schüttung von Katalysatorpellets an Eisen-Zeolithen statt. NO_x wird mit NH_3 als Reduktionsmittel heterogen-katalytisch reduziert und N_2O je nach Temperatur am Katalysator zersetzt oder mittels

Kohlenwasserstoffen reduziert (Groves und Sasonow, 2009). Abbildung 3.2 zeigt ein Beispiel für das EnviNOx[®]-Verfahren. In diesem Fall handelt es sich um eine zweistufige Abgasnachbehandlung nach der Variante 1 des EnviNOx[®]-Verfahrens. Sie setzt sich aus einer Zersetzungsstufe für N₂O (DeN₂O[®]-Stufe) und einer anschließender Reduktionsstufe für NO_x (DeNO_x-Stufe) mittels Einspeisung von NH₃ zusammen. Dabei handelt es sich nur um eine ausgewählte Variante, welche insbesondere bei hohen Abgastemperaturen zum Einsatz kommt. Je nach Anwendung können die Funktionen variiert werden (Thyssen-Krupp Industrial Solutions AG, 2013). Bei der Salpetersäureproduktion steht NH₃ bereits zur Verfügung und bietet sich daher zur Nutzung als Reduktionsmittel an. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass kein NH₃ freigesetzt wird und der sogenannte NH₃-Schlupf auftritt, da dieser ebenfalls umweltschädlich ist. Zulässige Grenzwerte bewegen sich typischerweise zwischen 5 und 10 ppm NH₃.

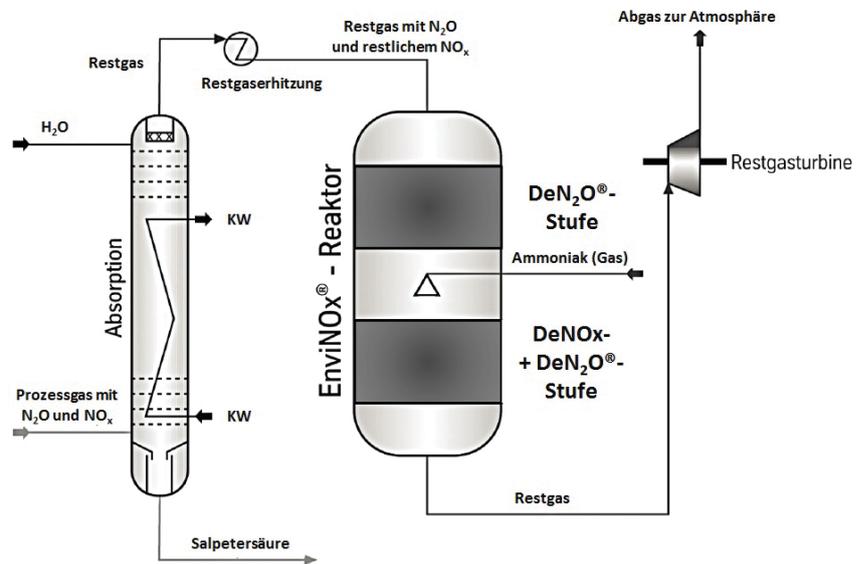


Abbildung 3.2: EnviNOx[®]-Verfahren der Variante 1 (ThyssenKrupp Industrial Solutions AG, 2013).

4 Stand des Wissens

Zur Beschreibung des EnviNO_x[®]-Prozesses müssen die am Katalysator einzeln ablaufenden Reaktionen berücksichtigt werden. Die zu untersuchende Variante ist zweistufig (vgl. Abbildung 3.2). In der ersten Stufe laufen die N₂O-Zersetzung in Anwesenheit von NO_x und die NO-Oxidation ab. In Stufe 2 laufen zusätzlich zur Zersetzung von N₂O und der NO-Oxidation durch Zugabe von Ammoniak, die NH₃-Oxidation mit O₂, die Reduktion von NO_x mit NH₃ und bei entsprechend hoher NH₃-Zugabe auch die Reduktion von N₂O mit NH₃ ab. Im Folgenden werden die Reaktionsmechanismen am Katalysator erläutert, bekannte Einflüsse einzelner Komponenten auf die jeweilige Reaktion und bereits in der Literatur beschriebene Reaktionsgeschwindigkeitsansätze geschildert.

4.1 N₂O-Zersetzung

Distickstoffmonoxid wird am eingesetzten Katalysator zu N₂ und O₂ zersetzt.



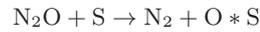
Im ersten Reaktionsschritt reagiert N₂O zu Stickstoff und einem adsorbierten O-Atom (O*S). Anschließend bildet das adsorbierte O-Atom unter Rekombination oder Reaktion mit einem weiteren N₂O-Molekül molekularen Sauerstoff (Kögel, 2001).



Geringe Mengen an NO/NO₂ beschleunigen die N₂O-Zersetzung am Eisen-Zeolith-Katalysator (Kögel, 2001).



Als Mechanismus der NO-katalysierten Zersetzung schlägt die Gruppe um Turek (Kögel et al., 2001) vor, dass NO mit einem adsorbierten Sauerstoffatom adsorbiertes Stickstoffdioxid (NO₂ * S) bildet, welches im Anschluss mit einem weiteren adsorbierten Sauerstoffatom zu sorbierten NO₃ reagiert. Das NO₃ * S bildet bei der Desorption NO und ein adsorbiertes Sauerstoffmolekül (O₂ * S).



Befindet sich nur NO₂ zusätzlich zu N₂O im Abgasstrom, beginnt der Mechanismus der NO₂-katalysierten Zersetzung mit der Adsorption von NO₂ am Katalysator.



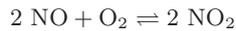
Die adsorbierte Spezies (NO₂ * S) reagiert dann entsprechend Gleichung (4.7) und (4.8) weiter.

Kögel (Kögel, 2001) beschreibt erstmals den hemmenden Einfluss von H₂O auf die N₂O-Zersetzung und hat diesen bei der kinetischen Beschreibung berücksichtigt. Perbandt (Perbandt, 2011) hat in seiner Arbeit den NO-Effekt und den Einfluss von H₂O auf die N₂O-Zersetzung im für Salpetersäureanlagen interessanten Konzentrationsbereich detailliert untersucht. Basierend auf den Messdaten ist unter Berücksichtigung der beobachteten Einflüsse eine intrinsische Kinetik entwickelt worden. Des Weiteren hat sich Perbandt erstmalig mit der Beschreibung der Stofftransportvorgänge an Fe-Zeolith-Katalysatoren bei der N₂O-Zersetzung beschäftigt (Perbandt et al., 2013). Die Ergebnisse seiner Arbeit zeigen eine gute Vorhersage bei einem Scale-up Faktor von ungefähr 100.

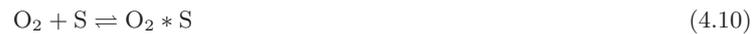
Durch die von Perbandt durchgeführte Forschung kann die Zersetzungsstufe des in Abbildung 3.2 dargestellten EnviNO_x[®]-Prozesses ausgelegt werden. Das entwickelte Modell unterscheidet jedoch nicht zwischen den Stickoxiden NO und NO₂. Bei der Modellierung wird vereinfachend angenommen, dass die gesamte Menge an NO_x nur aus NO besteht (Perbandt, 2011). Für die Berücksichtigung des Einflusses des Oxidationsgrades von NO_x bei der co-katalysierten N₂O-Zersetzung muss die Rolle der NO-Oxidation noch näher untersucht werden.

4.2 NO-Oxidation

Im Gegensatz zu vanadiumbasierten Katalysatorsystemen wird die Gleichgewichtseinstellung von NO und NO₂ (Chatterjee et al., 2007) an dem untersuchten Eisen-Zeolithen katalysiert (Gleichung (3.4)).



Die Arbeitsgruppe um Harold (Metkar et al., 2012) hat in ihrer Arbeit folgenden Mechanismus zur Beschreibung der NO-Oxidation publiziert. Molekularer Sauerstoff adsorbiert an einem aktiven Zentrum (S) und dissoziiert im Anschluss. NO aus der Gasphase wird mit einem adsorbierten Sauerstoffatom zu NO₂ oxidiert (Gleichung (4.6)), welches im Anschluss desorbiert.



Zusätzlich zur Rückreaktion von NO₂ zu NO (Gleichung (3.4)) wird NO auch bei der Adsorption von NO₂ am Katalysator gebildet. Hierbei dimerisiert NO₂ zu N₂O₄ und disproportioniert zu einem Nitrosyl-Kation (NO⁺) und einem Nitrat-Anion (NO₃⁻) (Rivallan et al., 2009).



Das NO^+ -Ion reagiert im Anschluss mit einer am Katalysator angereicherten negativen Spezies zu NO (beispielsweise O^{2-} , vgl. Gleichung (4.45)). Die Gruppe um Tronconi (Grossale et al., 2008a) beschreibt die Disproportionierung von NO_2 als Reaktion mit einem Oberflächensauerstoff-Anion, das beispielsweise in Anwesenheit von Wasser gebildet werden kann. Hierbei werden ein Nitrit- (NO_2^-) und ein Nitrat-Anion (NO_3^-) gebildet. Das NO_2^- -Ion reagiert anschließend mit einem weiteren NO_2 und bildet ein NO-Molekül und ein NO_3^- -Ion.



Die NO-Oxidation an Eisen-Zeolith-Katalysatoren ist bereits von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden. Čapek (Čapek et al., 2007) hat gezeigt, dass die Anwesenheit von NO_2 einen inhibierenden Effekt auf die Oxidation von NO aufweist. Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Harold (Metkar et al., 2011) haben denselben Einfluss dargestellt. Diese Inhibierung ist auf die Adsorption von NO_2 am Katalysator zurückzuführen, vgl. Gleichung (4.9) (Rivallan et al., 2009). Stickstoffdioxid beziehungsweise die bei der Adsorption gebildeten Oberflächenspezies blockieren die aktiven Zentren für die NO-Oxidation (Metkar et al., 2011). Zusätzlich haben Kröcher (Kröcher et al., 2006) und Metkar (Metkar et al., 2012) beobachtet, dass auch Wasserdampf die Reaktion beeinflusst. Die Oxidations-Aktivität des Katalysators wird in Anwesenheit von 5 Vol.% H_2O stark gesenkt. Dieser Einfluss erklärt sich durch die Adsorption von H_2O an dem eingesetzten Eisen-Zeolith-Katalysator (Sun et al., 2001). Wasserdampf blockiert die aktiven Spezies für die NO-Oxidation (Brosius und Martens, 2004). Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation wird von der Arbeitsgruppe um Tronconi (Chatterjee et al., 2007) und Schuler (Schuler, 2009) ein von Hauptmann (Hauptmann et al., 2007) für Pt- Al_2O_3 -Katalysatoren entwickelter Potenz-Ansatz verwendet. Čapek (Čapek et al., 2007) hat die beobachtete Hemmung durch NO_2 im Reaktionsgeschwindigkeitsansatz integriert. Der Konzentrationseinfluss von NO, O_2 und NO_2 wird von Chatterjee et al., Schuler und Čapek et al. jeweils über die stöchiometrischen Koeffizienten (Gleichung (3.4)) 1, 0,5 und 1 beschrieben. Der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz

dieser Arbeitsgruppen kann mit folgender Gleichung beschrieben werden.

$$r_{\text{NO-Ox.}} = \frac{k_0 \cdot \exp \frac{-E_A}{R \cdot T} \cdot \left(c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2}^{0,5} - \frac{c_{\text{NO}_2}}{K_c} \right)}{(1 + K_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{NO}_2})} \quad (4.16)$$

Metkar (Metkar et al., 2012) hat zur Modellierung der NO-Oxidation an Eisen- und Kupfer-Zeolith-Katalysatoren eine Elementarkinetik, bestehend aus zehn Schritten, entwickelt. In Vorarbeiten hat die Forschergruppe Reaktionsordnungen für NO (0,9 bis 1), O₂ (0,55 bis 0,59) und NO₂ (0,42 bis 0,49) ermittelt. Zur Beschreibung des H₂O-Einflusses für Eintrittskonzentrationen > 2 Vol.% ist ein vereinfachter Ansatz vorgeschlagen worden.

$$r_{\text{NO-Ox.}} = \frac{k_0 \cdot \exp \frac{-E_A}{R \cdot T} \cdot \left(c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2}^{0,5} - \frac{c_{\text{NO}_2}}{K_{\text{eq}}} \right)}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.17)$$

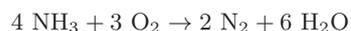
Das Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ wird durch die Konstante K_{eq} berücksichtigt, deren Berechnung im Anhang dargestellt ist (vgl. A.2, Gleichung (A.1)). In einer Arbeit der Gruppe um Krutzsch (Chatterjee et al., 2010) wurde der Effekt von Wasserdampf auf die NO-Oxidation mit einer Reaktionsordnung berücksichtigt, die jedoch bei typischen Dieselabgasen ($c_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10$ Vol.%) einen Wert von null erreicht. Die kinetischen Parameter der entwickelten Ansätze zur Beschreibung der NO-Oxidation in der Literatur sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst, wobei die NO₂-Hemmkonstante von Čapek über das ideale Gasgesetz umgerechnet ist. Die Arbeitsgruppe um Krutzsch hat keine kinetischen Parameter publiziert.

Tabelle 4.1: Kinetische Parameter für die NO-Oxidation (Gleichung (4.16) und (4.17)) in der Literatur.

Author	k_0	$E_A/\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	K_{NO_2}
Chatterjee et al. (2007)	$6,478 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}_{\text{washcoat}} \cdot \text{s}}$	31	0
Schuler (2009)	$1,1 \cdot 10^2 \frac{\text{m}^{4,5}}{\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{0,5}}$	18	0
Čapek et al. (2007)	$1,9 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^3}$	42	$80 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
Metkar et al. (2011)	-	39	-

4.3 NH₃-Oxidation mit O₂

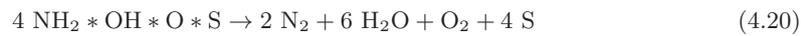
In Anwesenheit von Sauerstoff läuft am Katalysator die selektive katalytische Oxidation (SCO, engl.: Selective Catalytic Oxidation) von NH₃ ab. Long und Yang (Long und Yang, 2000) haben Untersuchungen zur SCO an verschiedenen ionenausgetauschten Zeolithen durchgeführt, wobei sich zeigte, dass der Eisen-Zeolith-Katalysator des Typen ZSM-5 die höchste katalytische Aktivität aufweist. Die Oxidation läuft nach Gleichung (3.2) ab.



Long hat außerdem beobachtet, dass die Selektivität der Oxidation von NH₃ zu NO und N₂O (vgl. Gleichung (3.1), (3.3)) an Eisen-Zeolithen (Long und Yang, 2000) bei Temperaturen < 400 °C sehr gering ist (max. 8%), es wird hauptsächlich N₂ gebildet. Bei höheren Temperaturen wird Ammoniak zu 100 % zu N₂ oxidiert. Der Reaktionsablauf kann über die Hydroxylamin-Theorie (Holzmann, 1967) dargestellt werden. Im ersten Schritt adsorbiert NH₃ unabhängig von der O₂-Konzentration am eingesetzten Katalysator (Grossale et al., 2008a).



Das adsorbierte NH₃ reagiert mit Sauerstoff aus der Gasphase und bildet ein Peroxyhydroxylamin-Intermediat (NH₂ * OH * O * S), welches zu Stickstoff, Wasser und Sauerstoff zerfällt.



In Summe ergibt sich daraus die stöchiometrische Gleichung (3.2) der NH₃-Oxidation mit O₂ zu N₂.

Die Arbeitsgruppe um Tronconi (Grossale et al., 2008a) hat den Einfluss der O₂-Eintrittskonzentration auf die NH₃-Oxidation in einem Bereich von 2 bis 10 Vol.% untersucht. O₂ begünstigt die Reaktion, der Umsatz von NH₃ steigt bei Erhöhung des O₂-Gehaltes am Reaktoreintritt. Die Anwesenheit von Wasserdampf zeigt hingegen einen hemmenden Einfluss (Long und Yang, 2001; Kröcher et al., 2006) auf die NH₃-Oxidation. H₂O blockiert die für die Reaktion aktiven Spezies durch Adsorption am Katalysator, wie bei der NO-Oxidation (Gongshin und Yang, 2005).

Zur NH₃-Oxidation an Eisen-Zeolith-Katalysatoren sind bereits von mehreren Arbeitsgruppen kinetische Reaktionsgeschwindigkeitsansätze publiziert worden. In den meisten Fällen wird die Adsorption von NH₃ am Katalysator über den Bedeckungsgrad (θ_{NH_3}) berücksichtigt (Gleichung (4.25)), wie bei der Gruppe um Tronconi (Chatterjee et al., 2007) und Schuler (Schuler, 2009). Diese Ansätze basieren auf den bisher publizierten Untersuchungen an vanadiumbasierten Systemen (Chatterjee et al., 2006). Der Einfluss von O₂ wird in Form eines Potenzansatzes beschrieben. Die Gruppe um Krutzsch (Chatterjee et al., 2010) hat zur Beschreibung von O₂-Konzentrationen > 2 Vol.% eine Reaktionsordnung für O₂ von null verwendet. Wang (Wang et al., 2011) hat eine Reaktionsordnung von 1 für Sauerstoff postuliert. Der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz dieser Arbeitsgruppen kann mit folgender Gleichung beschrieben werden.

$$r_{\text{NH}_3\text{-Ox.}} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot \theta_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{O}_2}^q \quad (4.21)$$

Die Forscher um Yezerets (Kamasamudram et al., 2010) hingegen haben zur Beschreibung der Experimente zur NH_3 -Oxidation bei konstanter O_2 -Eintrittskonzentration einen Potenzansatz verwendet.

$$r_{\text{NH}_3\text{-Ox.}} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{NH}_3}^s \quad (4.22)$$

Die Hemmung durch Wasserdampf (Kröcher et al., 2006) ist bisher von keiner Gruppe bei der Beschreibung der NH_3 -Oxidation berücksichtigt worden. Die kinetischen Parameter in der Literatur sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. In der Arbeit der Forscher um Krutzsch sind keine Parameter publiziert. Kamasamudram et al. haben die Parameter für einen nicht gealterten Katalysator ermittelt.

Tabelle 4.2: Kinetische Parameter für die NH_3 -Oxidation (Gleichung (4.21) und (4.22)) in der Literatur.

Author	k_0	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	s	q
Chatterjee et al. (2007)	$3,135 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3_{\text{washcoat}} \cdot \text{s}}$	177,7	-	0
Schuler (2009)	$8,1 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	120	-	0,49
Wang et al. (2011)	$8,36 \cdot 10^5 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	125,3	-	1
Kamasamudram et al. (2010)	-	68,7	0,77	-

4.4 NO_x -SCR

Zur Beschreibung der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x -Stickoxiden mit NH_3 sind bereits zahlreiche Arbeiten an verschiedenen Katalysatorsystemen publiziert worden. Willey et al. (Willey et al., 1985) haben zur Beschreibung der SCR von NO mit NH_3 bereits 1985 ein mechanistisches Modell veröffentlicht. Diese auch *Standard-SCR* genannte Reaktion läuft nach folgender stöchiome-

trischer Gleichung ab.



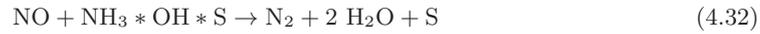
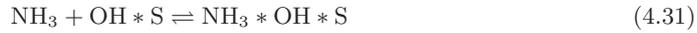
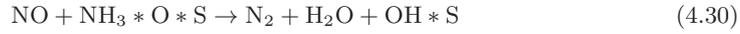
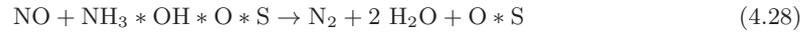
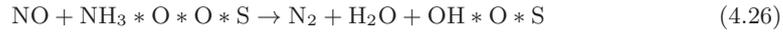
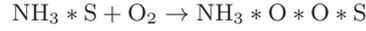
In Abwesenheit von O₂ kann Stickstoffmonoxid durch Ammoniak nach folgender Stöchiometrie reduziert werden.



Diese Reaktion, die NO-SCR, ist jedoch sehr viel langsamer als die *Standard-SCR* und daher nicht relevant bei der Abgasnachbehandlung in Anwesenheit von überschüssigem Sauerstoff (Koebel et al., 2001).

Reaktionsmechanismus *Standard-SCR*:

Zur Beschreibung der *Standard-SCR* an einem Eisen-ZSM-5-Katalysator hat Iwasaki (Iwasaki et al., 2009) einen Sorptionsmechanismus entwickelt, wobei NH₃, NO sowie O₂ an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Der geschwindigkeitbestimmende Schritt ist die Oxidation des sorbierten NO (NO*S) mit einem adsorbierten Sauerstoffatom zu NO₂*S, das am Katalysator mit H₂O salpetrige Säure (HONO) und HNO₃ bildet. HONO wird anschließend durch NH₃ zu Stickstoff und Wasser reduziert. Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von NO haben jedoch gezeigt, dass die Adsorption von NO am eingesetzten Katalysator bei tiefen Temperaturen (50 °C) in Abwesenheit von Wasserdampf (konkurrierende Adsorptionsspezies) bereits sehr gering ist und mit steigender Temperatur nicht mehr auftritt (Harting, 2010). Untersuchungsergebnisse in Anwesenheit von H₂O der Arbeitsgruppe um Tronconi (Colombo et al., 2010) haben dies bestätigt. Daher muss NO aus der Gasphase mit dem adsorbierten Ammoniak reagieren. Zur Beschreibung hat Zhdanov (Zhdanov, 2011) den in den Gleichungen (4.25) bis (4.32) dargestellten Mechanismus entwickelt, wobei S das aktive Zentrum (Eisen oder Kupfer) darstellt. In Anwesenheit von NO dimerisiert die durch Gleichung (4.19) dargestellte NH₃*O-Oberflächenspezies (NH₃*O*O*S) nicht zu einem Hydroxyl-Intermediat, sondern agiert als Reduktionsmittel für NO (Gleichung (4.26)).



In Summe ergibt sich daraus die stöchiometrische Gleichung der *Standard*-SCR (4.23). Untersuchungen zur *Standard*-SCR an Eisen-Zeolith-Katalysatoren haben gezeigt, dass die Reaktion bei Erhöhung des NH_3 : NO -Eintrittsverhältnisses verlangsamt wird (Devadas et al., 2007), wie schon für vanadiumbasierte Katalysatoren gezeigt (Chatterjee et al., 2006). NH_3 wirkt somit inhibierend (Abbildung 7.6). Huang (Huang et al., 2002) hat den hemmenden Einfluss als Folge der ebenfalls am Katalysator auftretenden NH_3 -Oxidation mit O_2 beschrieben. Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Wokaun (Kröcher et al., 2006) haben jedoch ergeben, dass die Aktivität der NH_3 -Oxidation mit O_2 bei Temperaturen $< 600^\circ\text{C}$ zu gering ist, um mit der *Standard*-SCR in Konkurrenz zu stehen. In einer weiteren Deutung kann die NH_3 -Hemmung durch das Auftreten der konkurrierenden NH_3 -Adsorption an den für die NO_x -SCR aktiven Spezies und der dadurch bedingten Blockierung dieser erklärt werden (Brandenberger et al., 2008). Ergänzend hat Devadas (Devadas, 2006) zur Erklärung des verlangsamen den Einflusses bei höherer NH_3 -Konzentration die Reduktion der Fe^{3+} - zu Fe^{2+} -Ionen durch NH_3 vorgeschlagen, welche mit steigender Temperatur von Sauerstoff wieder reoxidiert werden (Voskoboinikov et al., 1998). Bei beiden Ursachen der NH_3 -Hemmung wird davon ausgegangen, dass es sich um einen temperaturabhängigen Effekt handelt, der bei höheren Temperaturen nicht mehr auftritt.

Chatterjee (Chatterjee et al., 2007) hat den Einfluss von Sauerstoff auf die *Standard*-SCR im Konzentrationsbereich von 2 bis 10 Vol.% untersucht. Die Experimente haben gezeigt, dass O₂ die Reaktion begünstigt. Dies haben die Ergebnisse von Schuler (Schuler, 2009) für O₂-Eintrittskonzentrationen von 0,5 bis 20 Vol.% O₂ bestätigt. Wasserdampf hingegen hat einen hemmenden Einfluss auf die Reduktion von NO mit NH₃ (Kröcher et al., 2006). Der inhibierende Effekt von H₂O ist temperaturabhängig und bei Temperaturen > 380 °C nicht mehr zu beobachten (Devadas et al., 2006). Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Tronconi (Grossale et al., 2008a) haben gezeigt, dass es sich hierbei um einen konstanten Einfluss handelt, der nicht von der H₂O-Eintrittskonzentration abhängt.

Im Gegensatz zu den beobachteten Ergebnissen an vanadiumbasierten Katalysatoren (Ciardelli et al., 2007) und Kupfer-Zeolithen (Takamitsu et al., 2012) wird in der Literatur bei der *Standard*-SCR ein überstöchiometrischer NH₃-Verbrauch von mehreren Forschergruppen beschrieben. Bereits 2001 hat die Gruppe um Sachtler (Sun et al., 2001) die Stöchiometrie der Umsetzung von NH₃ mit NO diskutiert. Devadas (Devadas et al., 2005) hat bei seinen Untersuchungen zur *Standard*-SCR festgestellt, dass bei Variation des NH₃:NO-Eintrittsverhältnisses bei unterschiedlichen Temperaturen (200 bis 450 °C) konstant 12 % NH₃ überstöchiometrisch verbraucht werden. Dieser zusätzliche Verbrauch wird als NH₃-Oxidation mit O₂ interpretiert. Schuler (Schuler, 2009) hat den NH₃-Mehrverbrauch sowohl bei der *Standard*-SCR als auch bei der Reduktion von NO₂ mit NH₃ (NO₂-SCR) beobachtet. Als Erklärung für den Mehrverbrauch bei der *Standard*-SCR werden verschiedene Ansätze diskutiert. Die nach Devadas vorgeschlagene NH₃-Oxidation mit O₂ kann aufgrund in der Literatur beschriebener Ergebnisse (Grossale et al., 2008b) als Erklärung ausgeschlossen werden, da sie erst bei Temperaturen über 350 °C signifikant NH₃ verbraucht.

Da der Mehrverbrauch an NH₃ nur in Gegenwart von NO (bzw. NO₂) auftritt (Schuler, 2009), muss der Mechanismus mit einer Spezies gekoppelt sein, die nur in dieser Abgaskomposition existiert. Schuler diskutiert einen Redox-Zyklus, welcher die Oxidation von NH₃ mit O₂ katalysiert durch NO_x-Oberflächenspezies beschreibt. In Abbildung 4.1 ist ein solcher Zyklus beispielhaft dargestellt (Schuler, 2009). Als katalysierende Spezies kommen alle adsorbierbaren O- und N-haltigen Spezies (NO₃⁻, NO₂⁻ und NO⁺) infrage, die am Anfang

dieses Abschnittes diskutiert werden.

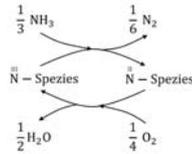


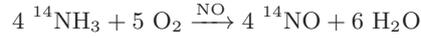
Abbildung 4.1: Redox-Zyklus zwischen zwei N-haltigen Spezies, die durch NH_3 reduziert bzw. durch O_2 oxidiert werden (Schuler, 2009).

Als dritte Möglichkeit erwägt Schuler (Schuler, 2009) einen Ammoniak-Zerfall mit anschließender Reaktion von H_2 (dargestellt in Gleichung (4.33) und (4.34)). Dieser wird jedoch als Erklärung ausgeschlossen, da von Schuler kein Zerfall von NH_3 im untersuchten Temperaturbereich beobachtet worden ist.



Die Arbeitsgruppe um Olsson (Nedyalkova et al., 2013) hat zur Identifikation des NH_3 -Mehrverbrauchs an Eisen-Zeolith-Katalysatoren weiterführende Untersuchungen durchgeführt. Die Experimente von Nedyalkova folgen einem 4-stufigen Protokoll. Nacheinander sind die NO -Oxidation, die *Standard-SCR*, die NH_3 -Oxidation und wiederum die NO -Oxidation untersucht worden. Durch eine Isotopenmarkierung (^{15}NO , $^{14}\text{NH}_3$) wurde gezeigt, dass Stickstoff nicht ausschließlich durch die *Standard-SCR* ($^{15}\text{N}^{14}\text{N}$) gebildet wird, da am Reaktoraustritt auch $^{14}\text{N}_2$ detektiert wird, welches nicht aus der NH_3 -Oxidation nach Gleichung (3.2) stammen kann. Es handelt sich demnach um die sogenannte "parasitische" NH_3 -Oxidation (Kamasamudram et al., 2010). Nedyalkova (Nedyalkova et al., 2013) hat ferner beobachtet, dass während der *Standard-SCR* ($^{14}\text{NH}_3$: $^{15}\text{NO} = 1:1$) bei nicht vollständigem Umsatz neben ^{15}NO auch ^{14}NO am Reaktoraustritt auftritt. Daher ist postuliert worden, dass in Anwesenheit von NO /beim Ablaufen der *Standard-SCR* der Katalysator ebenfalls für die

Oxidation von NH₃ zu NO (vgl. Gleichung (3.1)) aktiv ist.



Schuler (Schuler, 2009) hat keinen Einfluss von O₂ auf den NH₃-Mehrverbrauch für O₂-Konzentrationen ≥ 6 Vol.% beobachtet. Nedyalkova et al. (Nedyalkova et al., 2013) haben ebenfalls keinen Einfluss von O₂ in dem untersuchten Bereich von 1 bis 8 Vol.% festgestellt.

Zur kinetischen Beschreibung der *Standard*-SCR sind bereits zahlreiche Arbeiten publiziert worden. Es werden sowohl der Eley-Rideal- als auch der Potenzansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet. Die Arbeitsgruppe um Tronconi (Chatterjee et al., 2007), Vogel (Schuler et al., 2009), Ollson (Sjövall et al., 2010) und Yeo (Wang et al., 2011) haben die NH₃-Adsorption an den aktiven Zentren des Katalysators berücksichtigt. Sorbierte NH₃-Moleküle reagieren mit NO und O₂ aus der Gasphase. Bei der verwendeten Beschreibung der Reduktion von NO mit NH₃ handelt es sich um den Eley-Rideal-Mechanismus. Der Einfluss von NO wird in jeder Arbeit mit einer Reaktionsordnung von 1 beschrieben. Der beschleunigende Effekt der O₂-Konzentration und die Inhibierung durch NH₃ sind jedoch nur in den kinetischen Ansätzen von Chatterjee et al. und Schuler integriert. Der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz dieser Arbeitsgruppen kann mit folgender Gleichung beschrieben werden.

$$r_{\text{Standard-SCR}} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2}^g \cdot \frac{\theta_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot \frac{\theta_{\text{NH}_3}}{1 - \theta_{\text{NH}_3}}} \quad (4.35)$$

Sjövall et al. und Wang et al. haben in ihrer Versuchsmatrix die O₂-Konzentration nicht variiert. Die ermittelten kinetischen Parameter sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Sjövall et al. haben keine Parameter publiziert.

Tabelle 4.3: Kinetische Parameter für die *Standard-SCR* bei Verwendung eines Eley-Rideal-Ansatzes (Gleichung (4.35)).

Arbeitsgruppe	k_0	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	q	K_{NH_3}
Chatterjee et al. (2007)	$3,326 \cdot 10^2 \frac{\text{m}^{4,5}}{\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{0,5}}$	48,7	0,5	52,31
Schuler (2009)	$2,1 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	43	0,58	220
Wang et al. (2011)	$7,48 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	77,2	0	0

Die Beschreibung der *Standard-SCR* mit einem Potenzansatz ist bereits aus den Untersuchungen an nichtmetallausgetauschten Zeolithen (Eng und Bartholomew, 1997) bekannt. Die Arbeitsgruppen um Yang (Huang et al., 2002), Shinjoh (Iwasaki et al., 2009) und Harold (Metkar et al., 2011) haben für die *Standard-SCR* ebenfalls Potenzansätze verwendet. Hier wird die Hemmung durch NH_3 über eine negative Reaktionsordnung von NH_3 beschrieben. Einflüsse von NO und O_2 sind ebenfalls über Reaktionsordnungen berücksichtigt worden. Die Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit und die untersuchten Temperaturbereiche sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für die *Standard-SCR* bei Verwendung eines Potenzansatzes.

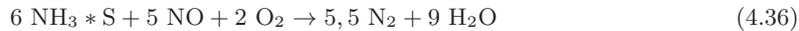
Arbeitsgruppe	untersuchter Temperaturbereich / °C	$r_{\text{Standard-SCR}}$
Huang et al. (2002)	260 bis 300	$k_{\text{app}} \cdot c_{\text{NO}}^b \cdot c_{\text{NH}_3}^s \cdot c_{\text{O}_2}^q$
Iwasaki et al. (2009)	200 bis 300	$k_{\text{app}} \cdot c_{\text{NO}}^b \cdot c_{\text{NH}_3}^s \cdot c_{\text{O}_2}^q$
Metkar et al. (2011)	200 bis 300	$k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{NO}}^b \cdot c_{\text{NH}_3}^s \cdot c_{\text{O}_2}^q$

Die in diesen Arbeiten ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: Kinetische Parameter für die *Standard*-SCR bei Verwendung eines Potenzansatzes.

Arbeitsgruppe	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	s	b	q
Huang et al.	-	-0,11 bis -0,15	0,88 bis 0,94	0,41 bis 0,36
Iwasaki et al.	-	-0,11 bis -0,21	0,81 bis 0,88	0,29 bis 0,34
Metkar et al.	42	-0,27 bis -0,32	0,97 bis 1,09	0,52 bis 0,59

Zur Beschreibung des NH₃-Mehrverbrauchs werden in der Literatur verschiedene Ansätze verwendet. Schuler (Schuler, 2009) hat die beobachteten temperaturabhängigen Stöchiometrien im kinetischen Modell über die experimentell beobachteten stöchiometrischen Koeffizienten abgebildet, die in Kennfeldern hinterlegt sind. Die Arbeitsgruppe um Olsson (Sjövall et al., 2010) hingegen hat zur kinetischen Beschreibung dieses Effektes eine Stöchiometrie für die vermutete Oberflächenreaktion entwickelt. Adsorbiertes NH₃ reagiert mit NO und O₂ aus der Gasphase.



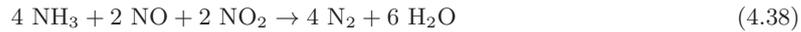
Die Arbeitsgruppe um Tronconi (Colombo et al., 2012) hat zur Beschreibung des NH₃-Mehrverbrauchs einen beschleunigenden Effekt von NO auf die NH₃-Oxidation integriert. Hierbei beschreibt θ_{NH_3} den Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche mit NH₃ und γ die Abhängigkeit von der NO-Eintrittskonzentration.

$$r_{\text{NH}_3-\text{Ox.}} = k_0 \cdot \exp\left(-E_A \cdot \left(\frac{1000}{T} - \frac{1000}{473}\right)\right) \cdot \theta_{\text{NH}_3} \cdot (1 - \gamma \cdot c_{\text{NO}}) \quad (4.37)$$

Kinetische Parameter zur NO_x-induzierten NH₃-Oxidation sind in der Literatur noch nicht publiziert worden.

Bei äquimolarem Einsatzverhältnis von NO zu NO₂ erreicht die SCR-Aktivität am Eisen-Zeolith-Katalysator (Devadas et al., 2006) ebenso ihr Maximum, wie

an den vorher untersuchten, vanadiumbasierten Katalysatoren (Koebel et al., 2001). Die Reduktion von NO_x läuft dann nach folgender Stöchiometrie ab.



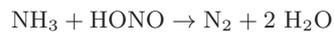
Diese Reaktion wird aufgrund ihrer höheren Reaktionsgeschwindigkeit als *Fast-SCR* bezeichnet. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den Untersuchungen von Koebel (Koebel et al., 2001) mindestens 10-mal höher als die der *Standard-SCR*. Bei einem Eintrittsverhältnis von $\text{NO}_2:\text{NO}_x < 0,5$ läuft am Katalysator bis zum vollständigen Verbrauch von NO_2 die *Fast-SCR* und erst im Anschluss die *Standard-SCR* ab (Iwasaki und Shinjoh, 2010).

Reaktionsmechanismus *Fast-SCR*:

Durch instationäre Analyse der Reduktion von $\text{NO}:\text{NO}_2$ (1:1) mit NH_3 hat die Arbeitsgruppe um Tronconi (Grossale et al., 2008b) gezeigt, dass diese in zwei Schritten abläuft. Im ersten Schritt wird durch Dimerisierung von Stickstoffdioxid N_2O_4 gebildet. Dieses reagiert mit Wasser zu HONO und HNO_3 . Die gebildeten Säuren reagieren mit NH_3 zu Ammoniumnitrit (NH_4NO_2), welches rasch zu Stickstoff, Wasser und Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) zerfällt.



Der zweite Schritt basiert auf dem Zerfall von NH_4NO_3 (Gleichung (Rückreaktion von 4.42)), der anschließenden Oxidation von NO mit HNO_3 und der Reduktion von salpetriger Säure mit Ammoniak (Gleichung (4.41)).



Die Beschreibung des Mechanismus erfolgt in den Gleichungen (4.39) bis (4.44) über molekulare Spezies. Der reale katalytische Mechanismus verläuft jedoch über die zugehörigen adsorbierten Oberflächenspezies. Bei Substitution der molekularen Spezies (HONO und HNO₃) durch Nitrit- und Nitratspezies wird die Reaktionssequenz der *Fast*-SCR durch folgende Gleichungen beschrieben.



In Summe ergibt sich daraus die stöchiometrische Gleichung der *Fast*-SCR (4.38). Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hat Grossale (Grossale et al., 2008b) die Reduktion von Nitraten durch NO beziehungsweise die Oxidation von NO durch Nitrate identifiziert.

Im Gegensatz zur *Standard*-SCR wird die *Fast*-SCR nur bei Temperaturen < 200 °C mit steigender NH₃-Eintrittskonzentration signifikant verlangsamt (Grossale et al., 2009). Bei höheren Temperaturen wird maximal ein Rückgang von 10 % des NO_x-Umsatzes beobachtet (Grossale et al., 2008a). Die Arbeitsgruppe um Wokaun (Devadas et al., 2006) hat den Einfluss von H₂O auf die Reduktion von NO_x mit NH₃ untersucht. Sie haben dabei festgestellt, dass Wasserdampf die Reduktion mit NH₃ bei einem äquimolaren Eintrittsverhältnis von NO₂:NO_x nur sehr schwach beeinflusst. Grossale (Grossale et al., 2008a) hat hingegen beschrieben, dass die Anwesenheit von Wasserdampf über den gesamten untersuchten Temperaturbereich einen beschleunigenden Effekt auf die *Fast*-SCR zeigt. Sauerstoff beeinflusst die *Fast*-SCR im Konzentrationsbereich von 2 bis 10 Vol.% nicht (Grossale et al., 2008a). Ein stöchiometrischer NH₃-Mehrverbrauch ist bei der *Fast*-SCR nicht zu beobachten (Schuler, 2009).

Zur kinetischen Beschreibung der *Fast*-SCR werden in der Literatur Eley-Rideal-Ansätze verwendet. Der Einfluss von NO, NO₂ und NH₃ wird in den Arbeiten von Chatterjee (Chatterjee et al., 2007), Schuler (Schuler, 2009), Wang (Wang et al., 2011) und Metkar (Metkar et al., 2013) mit einer Reaktionsordnung von 1 beschrieben. Zusätzlich hat die Gruppe um Weibel (Chatterjee et al., 2007)

eine Hemmung durch die NO_2 -Eintrittskonzentration zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit integriert, welche mithilfe einer Hemmkonstante (K_{NO_2}) und einer Konstante ε berücksichtigt wird

$$r_{Fast-SCR} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot \theta_{\text{NH}_3}}{K_{\text{NO}_2} \cdot (\varepsilon + c_{\text{NO}_2})} \quad (4.49)$$

Die Arbeitsgruppe um Krutzsch (Chatterjee et al., 2010) hat den Einfluss von Wasserdampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit der *Fast-SCR* mit einer Reaktionsordnung berücksichtigt, welche jedoch bei typischen Dieselabgasen ($c_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10 \text{ Vol.}\%$) einen Wert von null erreicht. Die kinetischen Parameter aus den beschriebenen Arbeiten in der Literatur sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Die Arbeitsgruppe um Krutzsch hat keine kinetischen Parameter publiziert.

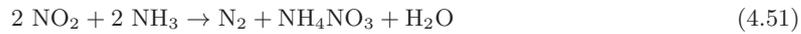
Tabelle 4.6: Kinetische Parameter für die *Fast-SCR* (Gleichung (4.49)).

Arbeitsgruppe	k_0	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	K_{NO_2}	ε
Chatterjee et al. (2007)	$5,331 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	113	1	$1,29 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
Schuler (2009)	$5,8 \cdot 10^9 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	36	0	-
Wang et al. (2011)	$2,5 \cdot 10^9 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	67,1	0	-
Metkar et al. (2013)	$5,7 \cdot 10^{17} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3_{\text{washcoat}} \cdot \text{s}}$	69,9	0	-

Bei einem $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ -Einsatzverhältnis $> 0,5$ im Abgas läuft zusätzlich zur *Standard-SCR* und *Fast-SCR* die sogenannte NO_2 -SCR ab.



Bei Temperaturen $< 200 \text{ }^\circ\text{C}$ läuft auch die NO_2 -SCR unter Bildung von NH_4NO_3 am Eisen-Zeolith-Katalysator ab (Iwasaki und Shinjoh, 2010). Bei Temperaturen $> 170 \text{ }^\circ\text{C}$ wird NH_4NO_3 zu N_2O und Wasser zersetzt.



Die NO₂-SCR ist bekannterweise im Temperaturbereich von 150 bis 450 °C langsamer als die *Fast*-SCR (Koebel et al., 2002; Iwasaki und Shinjoh, 2010). Devadas (Devadas et al., 2006) hat gezeigt, dass Messungen für ein äquimolares Einsatzverhältnis von NO₂:NO im Temperaturbereich von 200 bis 550 °C zu einem höheren NO_x-Umsatz führen als Messungen mit einem Eintrittsverhältnis > 0,5. Ab Temperaturen von 550 °C zeigen sowohl die NO₂-SCR als auch die *Standard*-SCR höhere NO_x-Umsätze als die NO₂-SCR. Im stationären Betrieb weist das Salpetersäureabgas immer ein Eintrittsverhältnis < 0,5 auf. Daher ist die NO₂-SCR für diese Arbeit nicht relevant. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der Begriff NO_x-SCR nur auf die *Standard*-SCR und *Fast*-SCR bezogen.

4.5 N₂O-SCR

Untersuchungen von Kato (Kato et al., 1986) an nichtmetallausgetauschten und Eisen-Zeolith-Katalysatoren haben gezeigt, dass bei der Reduktion von NO₂ mit NH₃ auch eine Reaktion von N₂O mit NH₃ stattfindet. Die Forschungsgruppe um Kieger (Mauvezin et al., 1999) beobachten dies ebenfalls bei der Untersuchung der Zersetzung von N₂O in Anwesenheit von NH₃. Eisen-Zeolithe der BEA-Struktur haben die höchste Aktivität für die N₂O-SCR (Delahay et al., 1999). Die Reduktion folgt einer 2:3-Stöchiometrie (Coq et al., 2000b).



Reaktionsmechanismus N₂O-SCR:

Die Gruppe um Kieger (Mauvezin et al., 2000) hat zur Untersuchung der N₂O-SCR an einem Eisen-BEA-Katalysator temperaturprogrammierte Experimente (Reduktion (TPR), Oxidation (TPO) und Desorption (TPD)) in Abwesenheit von O₂ durchgeführt. Dabei ist von ihnen durch Isotopenmarkierung (¹⁵NH₃, ¹⁴N₂O) gezeigt worden, dass der katalytische Abbau von N₂O mit NH₃ zu N₂ über zwei parallel ablaufende Reaktionswege erfolgt. Bei der ersten Reaktion handelt es sich um einen Redoxzyklus an Eisen-Ionen, bei dem N₂O und NH₃ als Oxidations- und Reduktionsmittel involviert sind. Sie interagieren an zwei unterschiedlichen aktiven Spezies und spalten die NN-O-Bindungen des N₂O-Moleküls auf. Bei dem zweiten Reaktionsweg hingegen verläuft die Reaktion

von N_2O und NH_3 an einem aktiven Zentrum, an dem das N_2O -Molekül an der N-NO-Bindung gespalten wird. Durch ihre Untersuchungen bei stationären Bedingungen ($T = 350\text{ °C}$) haben sie festgestellt, dass sich während der Reduktion der Verbrauch von N_2O zu 86 % durch NN-O-Spaltung und zu 14 % durch N-NO-Spaltung zusammensetzt. Der Reaktionsmechanismus durch NN-O-Spaltung von N_2O basiert auf dem Zersetzungsmechanismus (vgl. Gleichung (4.2)). In Anwesenheit von NH_3 werden die gebildeten O-Oberflächenspezies mit NH_3 zu Stickstoff und H_2O reduziert.



Summiert ergeben die Gleichungen die obige Stöchiometrie (4.53). Der Mechanismus der N-NO-Spaltung von N_2O bei der N_2O -SCR läuft über die Bildung von NO ab. Während der Reduktion hat Coq (Coq et al., 2000b) zu keinem Zeitpunkt NO am Reaktionsaustritt detektiert. Jedoch ist bei den Desorptionmessungen von N_2O am Eisen-BEA-Katalysator bei 387 °C ein NO-Peak beobachtet worden, womit die Arbeitsgruppe gezeigt hat, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-SCR in Anwesenheit von N_2O ($\text{NO}/\text{N}_2\text{O} < 1$) auch in Abwesenheit von O_2 (vgl. Gleichung (4.24)) im untersuchten Bereich viel höher ist. Der zugehörige Reaktionsmechanismus zur N-NO-Spaltung ist noch nicht vollständig geklärt (Mauvezin et al., 2000).

Devadas (Devadas et al., 2006) hat Untersuchungen zur N_2O -SCR an einem nicht gealterten Fe-ZSM-5 Monolith-Katalysator durchgeführt. Die Experimenten sind bei konstanten O_2 - und H_2O -Eintrittskonzentrationen von 10 Vol.% und 5 Vol.% bei Variation des $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$ -Eintrittsverhältnisses von 0,1 bis 3 (Devadas, 2006) durchgeführt worden. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der Katalysator bei Temperaturen $< 350\text{ °C}$ inaktiv für die N_2O -SCR ist. Bei Temperaturen $> 600\text{ °C}$ ist ein Umsatz von 95 % erreicht worden. Bei Variation der NH_3 -Eintrittskonzentration ist beobachtet worden, dass auch diese Reduktion von N_2O mit Ammoniak mit steigender NH_3 -Konzentration gehemmt wird, wie bereits von der *Standard*-SCR bekannt. Ferner wurde festgestellt, dass N_2O bei einer Temperatur von 550 °C bezogen auf Gleichung (4.53) überstöchiometrisch verbraucht wird. Devadas (Devadas, 2006) hat den Effekt durch das Ablaufen

der N₂O-Zersetzung und deren Beschleunigung durch die Anwesenheit von NH₃ erklärt.

Zur kinetischen Beschreibung dieser Reaktion gibt es im Gegensatz zur *Standard*-SCR und *Fast*-SCR nur wenige Arbeiten in der Literatur. Die Arbeitsgruppe um Kieger (Coq et al., 2000b) hat einen Reaktionsgeschwindigkeitsansatz basierend auf der klassischen Mars'schen Behandlung von Oxido-Reduktions-Reaktionen (Mars und van Krevelen, 1954) entwickelt. Dabei entsprechen die Reaktionsordnungen von NH₃ und N₂O der Elementarreaktion nach Gleichung (4.53). Ebenfalls ist in diesem Ansatz bereits der Einfluss der am Katalysator adsorbierten NH₃-Spezies berücksichtigt. Für die Ermittlung der kinetischen Parameter müsste jedoch eine viel detailliertere Versuchsmatrix durchgeführt werden. Die Arbeitsgruppe um Tronconi (Colombo et al., 2012) hat zur Beschreibung der N₂O-Reduktion mit NH₃ einen ähnlichen kinetischen Ansatz verwendet, wie bereits für die NO_x-SCR. Der Einfluss der N₂O-Konzentration wird mit einer Reaktionsordnung von 1 berücksichtigt. Diese Gruppe hat die für die Beschreibung ermittelten kinetischen Parameter nicht publiziert. Die Arbeitsgruppe um Balakotaiah (Metkar et al., 2013) beschreibt die N₂O-SCR mit einem Eley-Rideal-Ansatz. Adsorbierter Ammoniak reagiert mit N₂O aus der Gasphase.

$$r_{\text{N}_2\text{O-SCR}} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \theta_{\text{NH}_3} \quad (4.55)$$

Die publizierten kinetischen Parameter basieren auf den Messdaten der Arbeitsgruppe um Wokaun (Devadas et al., 2006) und sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.7: Kinetische Parameter für die N₂O-SCR (Gleichung (4.55)).

Author	k_0	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Metkar et al. (2013)	$1,65 \cdot 10^{10} \frac{\text{mol}}{\text{m}_3^{\text{washcoat}} \cdot \text{s}}$	90

5 Versuchsanlage

Die kinetischen Untersuchungen werden an einer voll automatisierten Versuchsanlage durchgeführt. Diese wurde von Perbandt (Perbandt, 2011) aufgebaut und mit einer baugleichen Versuchsanlage der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG anhand von geeigneten Referenzversuchen bezüglich des EnviNOx[®]-Verfahrens validiert. Die Laboranlage ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Das zugehörige Fließschema ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Aufbau und die eingesetzten analytischen Komponenten werden im Anschluss beschrieben.

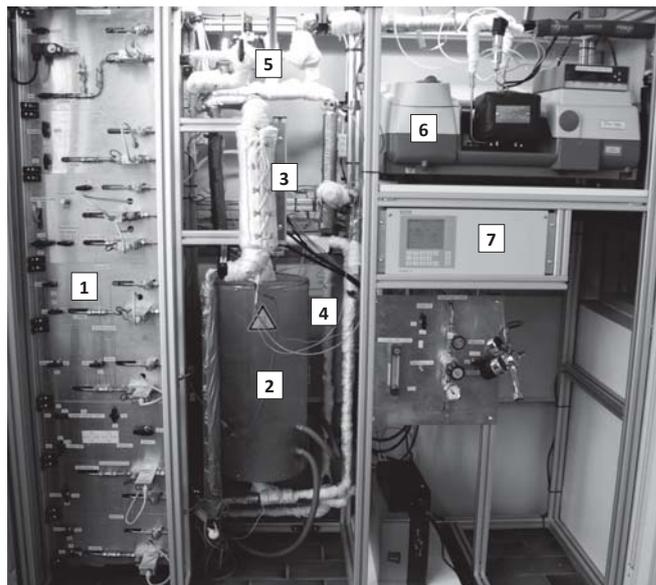


Abbildung 5.1: Versuchsanlage: 1 Dosierstrecke mit Massendurchflussreglern, 2 Rohrofen mit Edelstahlreaktor, 3 Heizmanschette mit beschichtetem Reaktor, 4 Reaktorbypass, 5 Druckregelung und Nullgasventil, 6 FTIR-Spektrometer, 7 Sauerstoffanalysator.

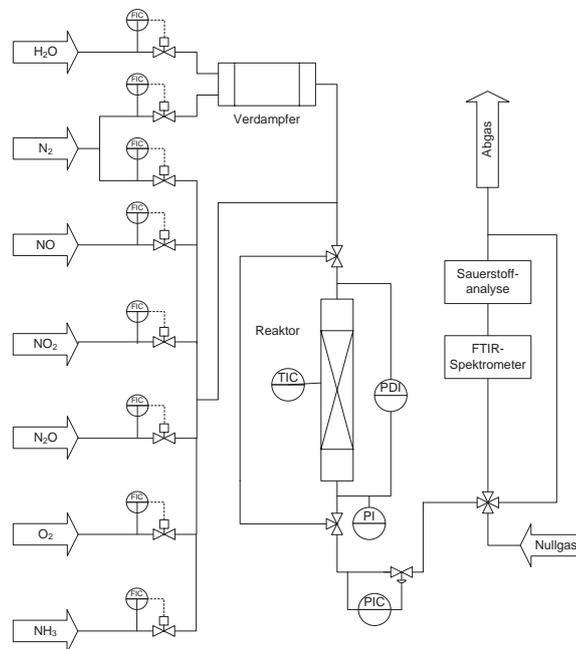


Abbildung 5.2: Fließschema der Versuchsanlage.

5.1 Beschreibung der Katalysatortestanlage

Typische Abgasbedingungen von Salpetersäureanlagen können mit der Laboranlage simuliert werden. Die Gasdosierung erfolgt über Massendurchflussregler (MFC) der Firma Bronkhorst High-Tech. Die Durchflussraten für die einzelnen Komponenten sind in Tabelle A.6 im Anhang aufgelistet. Zur Erzeugung von Wasserdampf wird ein Verdampfersystem der Firma Bronkhorst High-Tech verwendet (Controlled Evaporation and Mixing (CEM)). Dieses besteht aus einem MFC für Wasser in flüssiger Form und einem entsprechenden Regelventil. Zwischen dem H_2O -Vordruck und dem Anlagendruck herrscht eine Druckdifferenz von 0,7 bar. Der H_2O -Vordruck wird durch Beaufschlagung des Vorratsbehälters

mit N_2 bereitgestellt. Die Regelung des Druckes ist elektronisch ausgeführt. Als optimale Verdampfungstemperatur wurde von Perbandt (Perbandt, 2011) eine Temperatur von 10 K oberhalb des Taupunktes ermittelt. Die Druckabhängigkeit der Verdampfung wird durch das Prozessleitsystem berücksichtigt und die jeweilige Verdampfungstemperatur automatisch eingestellt. Wasserdampf wird dem Gasstrom als letzte Komponente beigemischt. Die Rohrleitungen werden zur Vermeidung des Auskondensierens von Wasserdampf auf eine Temperatur von 150 °C beheizt. Der eingestellte Abgasstrom kann direkt auf den Reaktor beaufschlagt oder über eine Bypass-Leitung geströmt werden. Die eingesetzten Reaktoren und deren Heizung werden anschließend beschrieben. Der Absolutdruck wird im Anschluss am gewählten Reaktorsystem mit einem Präzisionsdrucktransmitter (DMP 331i) in der Abgasleitung gemessen. Zur Bestimmung eventueller Druckverluste über der Katalysatorschüttung wird ein Differenzdrucktransmitter (DMP 331) verwendet. Die Geräte zur Druckmessung sind beide von der Firma BD-Sensors. Der Anlagendruck wird über ein elektrisch betriebenes Druckregelventil der Firma Bronkhorst High-Tech geregelt. Der Anlagenbetrieb ist auf Drücke von 1,5 bis 13 bar_{abs} für das Medium Stickstoff ausgelegt. Vor der Gasanalyse ist ein 4-2-Wegeventil installiert, welches manuell bedient wird. Es ermöglicht ein unmittelbares Umschalten von Prozess- zu Nullgas und somit eine Durchströmung der Analytik mit N_2 während des Versuchsbetriebs.

Der Anlagenbetrieb ist vollständig automatisiert. Die Prozesssteuerung wurde mit der Software LabVIEW (National Instruments, Version 8.5) realisiert (Perbandt, 2011). Über das Leitsystem werden zwei LOG-Dateien am Anlagenrechner gespeichert. Die erste Datei dient der Überwachung des Prozessablaufes und wird in einem Zeitintervall von zehn Sekunden aktualisiert. Sie beinhaltet Messwerte der einzelnen Anlagenkomponente und Alarme zur Rekonstruktion des Versuchsablaufes. Bei der zweiten Datei handelt es sich um eine Messdatei. Sie wird nach Aufnahme eines Analysen-Spektrums aktualisiert und enthält Informationen, die für die Versuchsauswertung benötigt werden. Zur automatisierten Durchführung der Versuche ist ein Modul in die Anlagensteuerung integriert, das es ermöglicht, die Versuchsparameter (Temperatur, Druck, Eintrittskonzentrationen, Haltezeit) nach einer festgelegten Routine durchzuführen. Dies ermöglicht einen 24-Stunden-Versuchsbetrieb.

die Heizmanschette statt. Zur Messung der im Katalysatorbett vorherrschenden Temperatur ist ein Thermoelement axial im Reaktor installiert. Der Katalysator wird aufgrund der Eigenaktivität von metallischen Katalysator-Fritten bezüglich der NH_3 -Oxidation nicht wie im Edelstahlreaktor positioniert. Hierfür wird Quarzwolle verwendet, die zur Gewährleistung einer ebenen Auflagefläche mit Glasperlen aufgefüllt wird. Das Thermoelement ist 220 mm unterhalb des Reaktoreintritts positioniert. Damit sich das Thermoelement stets in der Mitte der Katalysatorschüttung befindet, muss das Volumen der Glasperlen an das eingesetzte Katalysatorvolumen des jeweiligen Versuches angepasst werden. Die Katalysatorschüttung wird wiederum mit Glasperlen aufgefüllt. Der Reaktor wird vor Beginn der Versuche in Anwesenheit von NH_3 und anschließend in konstanten Zeitintervallen auf Inertheit überprüft. Während der Durchführung der entsprechenden Versuche ist zu keinem Zeitpunkt eine Aktivität bezüglich der NH_3 -Oxidation festgestellt worden. Die Reaktoren werden über denselben Rohrleitungsanschluss in der Laboranlage installiert, daher ist immer nur der Betrieb des ausgewählten Reaktors möglich.

Zur axialen Wärmeverteilung der eingesetzten Reaktoren sind entsprechende Vorversuche durchgeführt worden. Die Versuche bezüglich des Edelstahlreaktors sind von Perbandt (Perbandt, 2011) detailliert beschrieben. Das axiale Temperaturprofil für den beschichteten Reaktor ist im Anhang in Abbildung A.1 dargestellt. Die Temperatur ist in beiden Reaktoren axial konstant. Perbandt zeigt zusätzlich, dass die beobachteten Temperaturunterschiede zwischen dem Anfang und der Mitte der Katalysatorschüttung im Edelstahlreaktor vernachlässigbar klein sind und die Katalysatorschüttung als isotherm angenommen werden kann. Entsprechende Versuche konnten im beschichteten Reaktor konstruktionsbedingt nicht durchgeführt werden. Bei den untersuchten Reaktionen handelt es sich um exotherme Reaktionen. Die höchste Exothermie weisen hierbei die Reduktionsreaktionen auf (*Standard-SCR*, *Fast-SCR*, $\text{N}_2\text{O-SCR}$) auf. Wird NH_3 als stöchiometrisch begrenzende Komponente angenommen, so ist bei einer Eintrittskonzentration von $c_{\text{NH}_3, \text{E}} = 400 \text{ ppm}$ eine maximale Temperaturerhöhung von $\sim 8 \text{ K}$ zu erwarten (vgl. Abschnitt A.5). Abbildung A.2 zeigt jedoch, dass die Temperatur der Katalysatorschüttung bei Beaufschlagung des Katalysators mit den Reaktanten unter Berücksichtigung der frei werdenden Adsorptionswärme von NH_3 als isotherm betrachtet werden kann.

Analytik

Zur Analyse der Gaskomponenten werden ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer) und für das nicht IR-aktive O₂-Molekül ein paramagnetisches Wechseldruckverfahren verwendet. Bei den eingesetzten Geräten handelt es sich um das Modell Nicolet 5700 FTIR Spectrometer der Firma Thermo Fisher Scientific und einen OXYMAT 6 der Firma Siemens. Für die zu analysierenden Komponenten (NO, NO₂, N₂O, NH₃ und H₂O) wird eine Gasmesszelle mit 2 m Strahlenlänge verwendet. Aufgrund ihrer Beständigkeit und ihres Transmissionsbereichs (750 bis 4000 cm⁻¹) sind Bariumfluorid-Fenster in der Gasmesszelle eingesetzt. Zur Spülung der optischen Bank wird Druckluft verwendet, die über einen Adsorptionstrockner der Firma Zander Aufbereitungstechnik (Modell K-MT 1) aufbereitet wird. Hierdurch wird für Betriebszeiten von mehr als 24 Stunden eine vernachlässigbarer Nullpunktdrift des Spektrometers gewährleistet. Zur Vermeidung von Ablagerungen und Korrosion der Spiegel wird die Gasmesszelle auf 150 °C temperiert.

Das Spektrometer wird über die Software OMNIC (2006) der Firma Thermo Fisher Scientific bedient. In dieser sind Analysenroutinen angelegt, die über DDE-Schnittstellen vom Prozessleitsystem zugreifen, wodurch die Routinen ausgeführt werden können. Jede einzelne Analyse wird an den Leitrechner übergeben und zentral gespeichert. Die Spektrenauswertung erfolgt über die Software OMNIC mittels Analysemethoden. Diese ist mit der Software TQ-Analyst der Firma Thermo Fisher Scientific erstellt worden. Die Methoden verwenden den "Classical Least Square"-Algorithmus (CLS) und basieren auf der Verwendung von Spektren der einzelnen Komponenten. Perbandt (Perbandt, 2011) und die ThyssenKrupp Industrial Solutions AG haben die verwendeten Analysemethoden zur Verfügung gestellt. Tabelle A.5 zeigt den gültigen Konzentrations- und den verwendeten Wellenzahlbereich. Zusätzlich sind die berücksichtigten Überlagerungen der einzelnen Komponenten aufgelistet.

Der Sauerstoffanalysator OXYMAT 6 arbeitet nach dem paramagnetischen Messprinzip. Dies gewährleistet eine absolute Linearität und ermöglicht die Parametrisierung von kleinsten Messbereichen (Siemens AG, 2011). Der Einbau in der Laboranlage und die dabei getroffenen Maßnahmen werden von Perbandt (Perbandt, 2011) detailliert beschrieben. Für die zu untersuchenden O₂-Konzentra-

tionsbereiche sind vier Messbereiche (0 bis 1,5 Vol.%, 0 bis 3 Vol.%, 0 bis 5 Vol.% und 0 bis 12 Vol.%) definiert. Die ermittelten O₂-Konzentrationen werden über analoge Schnittstellen an den Leitrechner übergeben und lokal gespeichert. Konzentrationen ≤ 5 Vol.% können mit einer Toleranz von 125 ppm ermittelt werden (Perbandt, 2011). Zur Berücksichtigung von Querempfindlichkeiten der Komponenten NO₂ und N₂O bei der Sauerstoffanalyse sind Korrekturfunktionen, basierend auf DIN-Normen (DIN, 2002a,b), im Prozessleitsystem hinterlegt.

6 Experimente

Die gesamte Versuchsmatrix wurde an der in Kapitel 5 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Zur Simulation der Abgasströme werden Gase der Linde AG verwendet. Es handelt sich dabei um Stickstoff 5.0, Sauerstoff 3.5, Distickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid-, Stickstoffdioxid- und Ammoniak-Prüfgase. Die Nebenbestandteile von Stickstoff 5.0 und des Distickstoffdioxid-Prüfgases sind im Anhang tabellarisch gezeigt (Tabelle A.7 und A.8). Die Zusammensetzung der jeweiligen NO-, NO₂- und NH₃-Prüfgase und deren Klasse sind ebenfalls im Anhang in Tabelle A.9 aufgelistet.

Die Anlage wird für jede Messreihe mit einem konstanten Normvolumenstrom (\dot{V}_N) von 2000 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ betrieben. Das für die Dosierung verwendete Wasser wird zur Vermeidung von Ablagerungen im CEM-System über das Reinstwassersystem arium[®]611VF der Firma Sartorius aufbereitet.

Das Katalysatormaterial, ein Eisen-Zeolith (Tibler et al., 1999), war von der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG ausgewählt und in Form von Trilob-Extrudaten (Abbildung A.5) übergeben worden. Für die Untersuchungen werden die Katalysator-Pellets gebrochen und die entsprechende Größenfraktion ausgesiebt. Für die Versuchsreihen zur NO-, NH₃-Oxidation und N₂O-SCR werden ausschließlich Partikel der Größenfraktion 0,31 bis 0,5 mm eingesetzt. Zur Untersuchung der NO_x-SCR wurde die Partikelgröße beispielhaft von 0,31 mm bis hin zum Vollextrudat variiert. Der Katalysator wird für die Untersuchungen der NO-, NH₃-Oxidation und N₂O-SCR in Abwesenheit von O₂ unverdünnt eingesetzt. Bei den Versuchen zur NO_x-SCR und N₂O-SCR in Anwesenheit von O₂ werden die Eisen-Zeolith-Partikel volumetrisch 1:1 mit Glasperlen der Firma Carl Roth GmbH + Co. KG derselben Größenfraktion verdünnt. Die chemische Zusammensetzung der Glasperlen ist in Tabelle A.10 aufgeführt. Zur Untersuchung der Stofftransporteinflüsse bei der NO_x-SCR wird für die Verdünnung Siliciumcarbid (SiC) mit einer Reinheit von 98,44 % der Firma Wester Mineralien

(Wester, 2004) eingesetzt. Die Aufbereitung des SiC beschreibt Perbandt (Perbandt, 2011) detailliert. Durch Arbeiten von Pérez-Ramírez (Pérez-Ramírez, 2002) und Perbandt (Perbandt, 2011) wird belegt, dass die Verdünnung des Katalysatormaterials für den Übertrag auf den unverdünnten Reaktor bezüglich der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen zulässig ist.

Bei der Befüllung des Reaktors, insbesondere bei Einsatz von verdünntem Katalysatormaterial, muss besonders darauf geachtet werden, dass eine homogene Verteilung der Katalysatorschüttung gewährleistet werden kann. Dies wird über die von Perbandt (Perbandt, 2011) erarbeitete Technik zur Befüllung der Reaktoren erreicht.

Vor Beginn jedes Versuchs werden die Katalysatorproben mit N_2 durchströmt und zur Überprüfung der MFC/Bestimmung der Eintrittskonzentrationen wird eine Bypass-Messung durchgeführt. Während des Aufheizens des Reaktors wird die Katalysatorschüttung weiterhin mit N_2 durchströmt. Der Gasstrom wird währenddessen nicht über die Analytik, sondern direkt ins Abgas geleitet. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur, welche von der jeweiligen Reaktion abhängt, wird der Katalysator mit der zu untersuchenden Abgaszusammensetzung beaufschlagt und die Analytik zugeschaltet. Bei den Experimenten zur NO-Oxidation werden bei konstanten Eintrittskonzentrationen Temperaturvariationen durchgeführt. Die Schrittweite beträgt 10 K und jede Temperatur wird für 60 Minuten gehalten. Bei den Untersuchungen in Anwesenheit von NH_3 wird die Temperatur konstant gehalten und die Eintrittskonzentrationen werden variiert. Die Haltezeit der Betriebspunkte bis zum Erreichen des stationären Zustands kann bis zu drei Stunden betragen und ist abhängig von der eingesetzten Katalysatormenge. Die Anpassung der Haltezeit an die Reaktion muss erfolgen, damit für die statistische Auswertung genügend stationäre Messpunkte (mindestens acht FTIR-Spektren) vorliegen. Die Versuche werden über die automatische Prozesssteuerung durchgeführt, nach Berücksichtigung der jeweiligen Haltezeiten. Für Versuche bei Variation der NO-, NO_2 - und NH_3 -Eintrittskonzentrationen werden die Konzentrationen von O_2 und H_2O konstant bei Werten von 2,5 beziehungsweise 0,32 Vol.% gehalten, wenn nicht anders angegeben.

Für die Datenanalyse muss beachtet werden, dass durch die kontinuierliche Betriebsweise der Anlage sowohl instationäre als auch stationäre Daten aufgezeichnet werden. Zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Reaktionsge-

schwindigkeit für den stationären Prozess können die ermittelten instationären Messpunkte nicht verwendet werden. Zum Sortieren der Datensätze nach Betriebszustand wird ein mit der Software LabVIEW ((National Instruments, Version 8.5) erstelltes Statistik-Programm (“Datenvektorstatistik“) genutzt. In dem Programm ist ein Algorithmus hinterlegt, der den zu variierenden Parameter (Temperatur oder Konzentration) bewertet und Messwerte bei stationärer Größe auswählt. Die Bewertung des stationären Zustands erfolgt über den Mittelwert von drei vorangegangenen Messungen. Die Größe ist als stationär definiert, sobald die Abweichung der darauf folgenden vierten Analyse $< 0,1\%$ beträgt. Die hierüber extrahierten Parameter werden in einem angelegten Datenfeld gesondert abgespeichert. Im Anschluss werden für jeden Datensatz (Temperatur, Konzentrationen der Komponenten und Druck) die Anzahl der stationären Analysen, die Minima und Maxima, das arithmetische Mittel, die Standardabweichung, die Varianz und der Median ermittelt und über die Software DIAdem ausgegeben. Für das weitere Vorgehen wird der Median verwendet, da dieser im Vergleich zum arithmetischen Mittel stabiler gegenüber Ausreißern ist (Steland, 2007). Perbandt (Perbandt, 2011) zeigt in seiner Arbeit, dass die erläuterte Aufbereitung und Statistik der Messwerte zuverlässig ist und repräsentative Werte für den variierten Parameter berechnet werden.

7 Experimentelle Untersuchungen der einzelnen Reaktionen

Die am Katalysator ablaufenden Reaktionen werden einzeln für die Entwicklung entsprechender Reaktionsgeschwindigkeitsansätze untersucht. Im Anschluss werden die Versuchsmatrizen gezeigt, die daraus resultierenden Ergebnisse dargestellt und die beobachteten Einflüsse diskutiert. Zur Übersicht sind die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Messungen tabellarisch im Anhang (vgl. Abschnitt A.4) zusammengefasst.

7.1 NO-Oxidation

Zur Untersuchung der NO-Oxidation am Eisen-Zeolith-Katalysator werden systematische Variationen der Eingangskonzentrationen und des Druckes als Funktion der Temperatur durchgeführt. Falls nicht anders angegeben beträgt die Katalysatoreinwaage 6,0 g. Die Temperaturvariation bei einem Druck von 6,63 bar wird an 6,5 g Katalysator durchgeführt. Die Körnung der eingesetzten Schüttung beträgt 0,315 bis 0,500 mm. Die untersuchten Bereiche für die einzelnen Komponenten sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die Messungen haben gezeigt, dass der Umsatz bei der Oxidation von NO nicht von der NO-Eintrittskonzentration abhängt. Bei der Variation der O₂-Eintrittskonzentration hingegen wird beobachtet, dass die NO₂-Austrittskonzentration vom O₂-Gehalt der Abgaszusammensetzung beeinflusst wird. In Abbildung 7.1 ist das Verhältnis der NO₂-Austrittskonzentration zur NO-Eintrittskonzentration bei Variation des Sauerstoffgehaltes als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Katalysator zeigt mit zunehmender O₂-Eintrittskonzentration eine vermehrte Bildung von NO₂. Bei einer Temperatur zwischen 350 bis 370 °C wird ein Maximum für NO₂ erreicht, welches mit sinkender O₂-Eintrittskonzentration zu höheren Temperaturen verschoben ist. Bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf

Tabelle 7.1: Versuchsmatrix für die NO-Oxidation.

Variable	Bereich			Einheit
c_{NO}	205	bis	1019	ppm
c_{O_2}	0,2	bis	3,7	Vol. %
c_{NO_2}	0	bis	192	ppm
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	0	bis	1,07	Vol. %
p	1,55	bis	6,63	bar
T	200	bis	500	°C

der Seite von NO, daher wird der Umsatz zu NO₂ geringer. Der Einfluss der Variation des NO:NO₂-Eintrittsverhältnisses ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Bei dem untersuchten NO:NO₂-Eintrittsverhältnis von 1:1 am Reaktoreintritt steigt die Zunahme an NO₂ am Reaktorausritt deutlich langsamer als bei der Bereitstellung von reinem NO am Reaktoreintritt. Ab Temperaturen > 400 °C hat die NO_x-Eintrittszusammensetzung keinen Effekt mehr auf das Verhältnis der NO₂-Austrittskonzentration zur NO-Eintrittskonzentration. Die Anwesenheit von NO₂ hat somit bis zur Einstellung des Gleichgewichts bei ~ 400 °C einen verlangsamen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation, welcher bereits in der Literatur beschrieben wurde (Čapek et al., 2007). Durch Adsorption von NO₂ am Katalysator (Rivallan et al., 2009) werden die aktiven Zentren für die NO-Oxidation blockiert (Metkar et al., 2011).

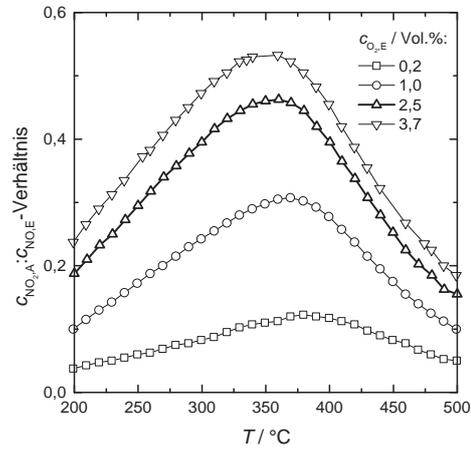


Abbildung 7.1: Verhältnis der NO_2 -Austrittskonzentration zur NO -Eintrittskonzentration ($c_{\text{NO},\text{E}} \approx 400 \text{ ppm}$) bei Variation der O_2 -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,55 bar.

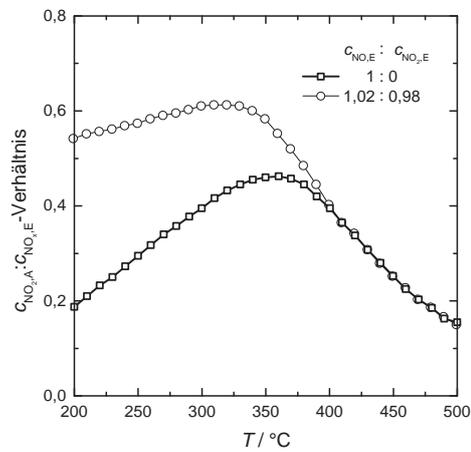


Abbildung 7.2: Verhältnis der NO_2 -Austrittskonzentration zur NO_x -Eintrittskonzentration ($c_{\text{NO}_x,\text{E}} \approx 400 \text{ ppm}$) bei Variation des $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Eintrittverhältnisses als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,55 bar.

Die Anwesenheit von Wasserdampf verringert die Aktivität des Katalysators für die NO-Oxidation ebenfalls (Abbildung 7.3). Mit steigender H₂O-Eintrittskonzentration nimmt die NO₂-Austrittskonzentration bis zu einer Temperatur von 400 °C ab. Das Erreichen der maximalen NO₂-Austrittskonzentration verschiebt sich bei Erhöhung des H₂O-Gehaltes zu höheren Temperaturen. Es zeigt sich keine lineare Abhängigkeit des hemmenden Einflusses von der H₂O-Eintrittskonzentration. Der beobachtete Einfluss erklärt sich durch die Adsorption von H₂O an dem eingesetzten Eisen-Zeolith-Katalysator (Sun et al., 2001). Wasserdampf blockiert die aktiven Spezies der NO-Oxidation (Brosius und Martens, 2004).

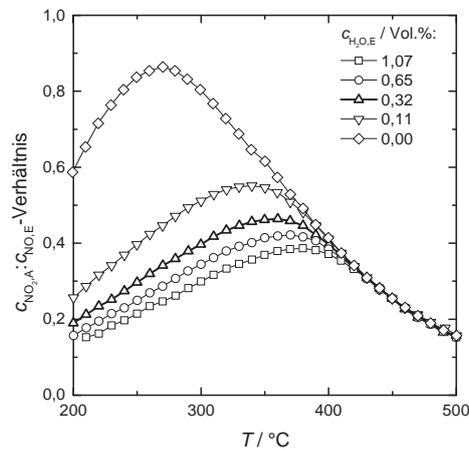


Abbildung 7.3: Verhältnis der NO₂-Austrittskonzentration zur NO-Eintrittskonzentration ($c_{\text{NO}_2,\text{A}} \approx 400$ ppm) bei Variation der H₂O-Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,55 bar.

7.2 NH₃-Oxidation mit O₂

Zur Untersuchung der NH₃-Oxidation am Eisen-Zeolith-Katalysator werden systematische Variationen der Eingangskonzentrationen und des Druckes als Funktion der Temperatur durchgeführt. Die Katalysatoreinwaage beträgt 7,0 g. Die Körnung der eingesetzten Schüttung beträgt 0,315 bis 0,500 mm. Die untersuchten Bereiche für die einzelnen Komponenten sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Tabelle 7.2: Versuchsmatrix für die NH₃-Oxidation mit O₂.

Variable	Bereich			Einheit
c_{NH_3}	104	bis	962	ppm
c_{O_2}	1,22	bis	3,97	Vol.%
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	0,16	bis	2,00	Vol.%
p	1,6	bis	6,7	bar
T	270	bis	450	°C

Mit steigender O₂-Eintrittskonzentration wird eine Abnahme der NH₃-Austrittskonzentration beobachtet (Abbildung 7.4). Bei einer Temperatur von 300 °C zeigt sich, dass der Umsatz von NH₃ nur sehr gering ist, der O₂-Gehalt der Gasmischung hat keinen Einfluss. Ab Temperaturen > 350 °C ist hingegen ein beschleunigender Effekt auf den NH₃-Verbrauch zu beobachten. Dieser Einfluss ist bereits in der Literatur beschrieben (Grossale et al., 2008a).

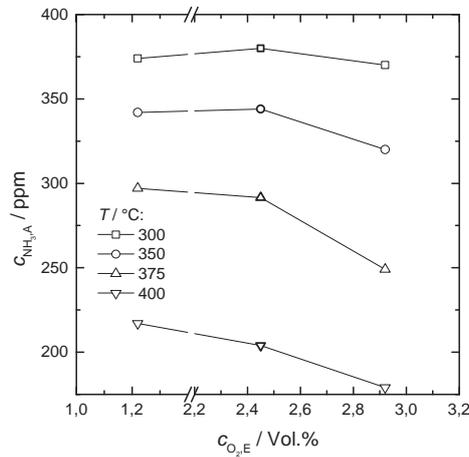


Abbildung 7.4: NH_3 -Austrittskonzentration ($c_{NH_3,E} \approx 400$ ppm) bei Variation der Temperatur als Funktion der O_2 -Eintrittskonzentration für einen Druck von 1,6 bar.

Der Einfluss der H_2O -Eintrittskonzentration auf die NH_3 -Oxidation mit O_2 ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Bei einer Temperatur von 290 °C ist der Umsatz an NH_3 nur sehr gering und es ist keine Abhängigkeit von der H_2O -Eintrittskonzentration zu beobachten. Ab Temperaturen > 370 °C hingegen wird die NH_3 -Oxidation mit steigendem H_2O -Gehalt verlangsamt. Wie bereits bei der NO -Oxidation beobachtet, wird die Aktivität für die NH_3 -Oxidation mit O_2 am Eisen-Zeolith-Katalysator mit steigender H_2O -Eintrittskonzentration gehemmt. Der inhibierende Effekt verläuft nicht proportional zur H_2O -Eintrittskonzentration. Auch bei dieser Reaktion kann also vermutet werden, dass die aktiven Spezies für die NH_3 -Oxidation durch Wasserdampf blockiert werden (Gongshin und Yang, 2005). Die Hemmung durch Wasserdampf ist bereits von der Arbeitsgruppe um Tronconi (Grossale et al., 2008a) beschrieben worden. In dieser Arbeit waren Variationen der NH_3 -Eintrittskonzentration bei einer konstanten O_2 -Konzentration von 2,5 Vol.% durchgeführt worden, wodurch sich das Eintrittsverhältnis $NH_3:O_2$ änderte und der Einfluss der NH_3 -Eintrittskonzentration nicht direkt aus den Messungen abgeleitet werden kann.

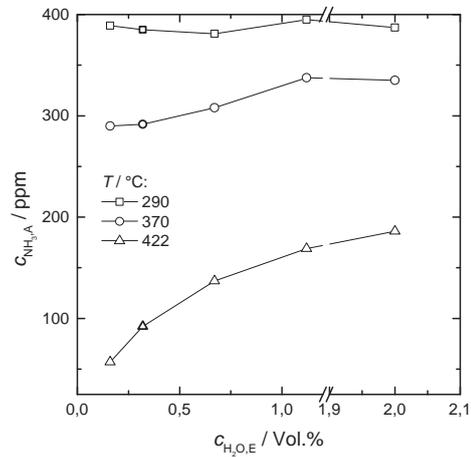


Abbildung 7.5: NH₃-Austrittskonzentration ($c_{\text{NH}_3,\text{E}} \approx 400$ ppm) bei Variation der Temperatur als Funktion der H₂O-Eintrittskonzentration für einen Druck von 1,6 bar.

7.3 NO_x-SCR

Zur Untersuchung der NO_x-SCR am Eisen-Zeolith-Katalysator werden systematische Variationen der Eingangskonzentrationen als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 1,7 bar durchgeführt. Die Katalysatoreinwaage beträgt 0,94 g. Da mit dem eingesetzten Katalysatorvolumen keine ausreichend hohe Bodenstein-Zahl (Bo , vgl. Abschnitt A.3) erreicht werden kann, wird zur Erhöhung der Bodenstein-Zahl und somit zum Ausschluss von axialer Dispersion die Katalysatorfraktion mit Inertmaterial im volumetrischen Verhältnis von 1:1 verdünnt. Bei den Versuchen mit einer Katalysatorkörnung von 0,31 bis 0,5 mm werden Glasperlen derselben Größenfraktion verwendet. Bei den Experimenten zur Variation der Partikelgröße wird gebrochenes Siliciumcarbid eingesetzt. Die untersuchten Bereiche für die einzelnen Komponenten sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Tabelle 7.3: Versuchsmatrix für die NO_x-SCR mit NH₃.

Variable	Bereich			Einheit
c_{NH_3}	205	bis	801	ppm
c_{NO}	214	bis	412	ppm
c_{O_2}	1,46	bis	3,40	Vol.%
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	0,32	bis	1,00	Vol.%
c_{NO_2}	0	bis	125	ppm
Partikelgröße	0,4	bis	Extrudat	mm
T	250	bis	450	°C

Bei der Variation der NH₃-Eintrittskonzentration (Abbildung 7.6) wird beobachtet, dass die *Standard-SCR* an Eisen-Zeolith-Katalysatoren bei Erhöhung des NH₃:NO-Eintrittsverhältnisses verlangsamt wird. Das NH₃ wirkt also inhibierend. Dieser Effekt ist bei tieferen Temperaturen stärker ausgeprägt und kann bei den hier durchgeführten Experimenten ab 374 °C nicht mehr beobachtet werden. Für ein NH₃:NO-Eintrittsverhältnis von 1 deuten die Messdaten daraufhin, dass die Reaktion hier stärker gehemmt wird als bei einem Eintrittsverhältnis von 1,19. Bei Betrachtung der zugehörigen NH₃-Austrittskonzentrationen (Abbildung 7.7) zeigt sich jedoch, dass bei einem Eintrittsverhältnis von 1 bereits ab Temperaturen > 322 °C kein NH₃ am Reaktorausritt zu beobachten ist und daher kein NO mehr umgesetzt werden kann. Zusätzlich ist zu erkennen, dass sich die NH₃-Austrittskonzentration der jeweiligen Eintrittsverhältnisse für Temperaturen > 322 °C nahezu konstant verhält.

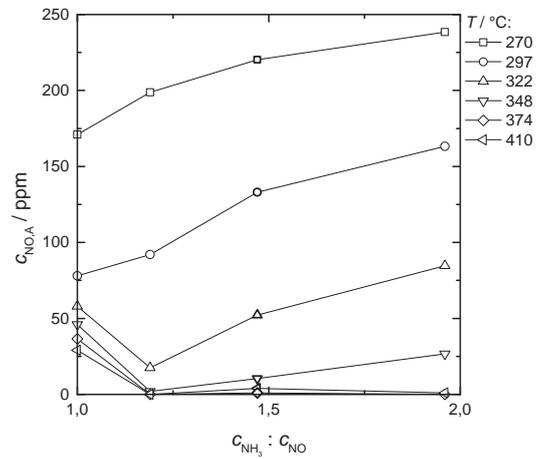


Abbildung 7.6: NO-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 400 \text{ ppm}$) bei Variation der Temperatur als Funktion des $\text{NH}_3:\text{NO}$ -Eintrittsverhältnisses für einen Druck von 1,7 bar.

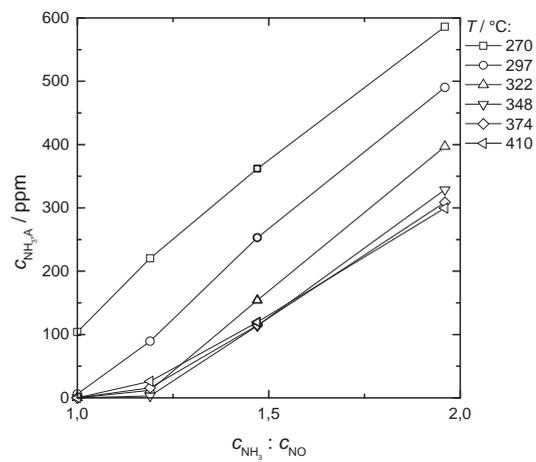


Abbildung 7.7: NH_3 -Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 400 \text{ ppm}$) bei Variation der Temperatur als Funktion des $\text{NH}_3:\text{NO}$ -Eintrittsverhältnisses für einen Druck von 1,7 bar.

In der Literatur wird die NH_3 -Hemmung entweder auf die NH_3 -Adsorption an den für die NO_x -SCR aktiven Spezies (Brandenberger et al., 2008) oder die Reduktion der Fe^{3+} - zu Fe^{2+} -Ionen mit NH_3 (Devadas, 2006) zurückgeführt. Bei beiden Ursachen handelt es sich um temperaturabhängige Effekte, die bei höheren Temperaturen nicht mehr auftreten.

Des Weiteren wird aus den Untersuchungen ersichtlich, dass der Umsatz an NH_3 und NO nicht äquimolar ist, wie nach der stöchiometrischen Gleichung (4.23) vorhergesagt wird (Abbildung 7.8). Die Berechnung des Verhältnisses des Umsatzes von NH_3 zu dem Umsatz von NO_x bezogen auf dem Einsatzverhältnis, nachfolgend Stöchiometrie genannt, erfolgt über Gleichung (7.1).

$$\text{Stöchiometrie} = \frac{X_{\text{NH}_3}}{X_{\text{NO}_x}} \cdot \text{NH}_3 : \text{NO}_x\text{-Einsatzverhältnis} \quad (7.1)$$

Wobei sich der Umsatz X_i wie folgt berechnet:

$$X_i = \frac{c_{i,E} - c_{i,A}}{c_{i,E}} \quad (7.2)$$

Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich wird eine Stöchiometrie größer 1 beobachtet, diese erreicht einen maximalen Wert von 1,35. Dieser Effekt wird im Folgenden als NH_3 -Mehrverbrauch bezeichnet. Mit steigendem NH_3 : NO -Eintrittsverhältnis erhöht sich der NH_3 -Umsatz über die eigentlich zur Reduktion von NO benötigte Menge. Bei Temperaturerhöhung bis $\approx 370^\circ\text{C}$ sinkt die beobachtete Stöchiometrie für alle NH_3 : NO -Eintrittsverhältnisse. Der NH_3 -Mehrverbrauch scheint bei tiefen Temperaturen und geringen NO -Umsätzen bevorzugt stattzufinden. Ab Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$ steigt die beobachtete Stöchiometrie wieder stetig. Dies erklärt sich durch das Anlaufen der NH_3 -Oxidation mit O_2 .

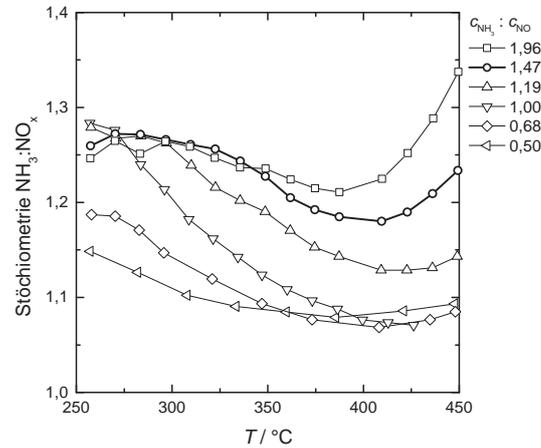


Abbildung 7.8: Stöchiometrie NH₃:NO ($c_{\text{NO,E}} \approx 400$ ppm) bei Variation der NH₃-Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

In der Literatur wird die Beobachtung des NH₃-Mehrverbrauchs von mehreren Forschergruppen (vgl. Abschnitt 4.4) beschrieben. Nedyalkova (Nedyalkova et al., 2013) hat durch Untersuchungen gezeigt, dass in Anwesenheit von NO/beim Ablaufen der *Standard*-SCR, der Katalysator ebenfalls für die Oxidation von NH₃ zu NO (Gleichung (3.1)) aktiv ist.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Variationen der NO-Eintrittskonzentration wird kein Effekt auf den Umsatz von NH₃ und NO beobachtet (vgl. Abbildung 9.16). Die Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf die *Standard*-SCR zeigen hingegen, dass mit steigender O₂-Eintrittskonzentration die Aktivität des Katalysators für die Reduktion von NO mit NH₃ erhöht wird und der Umsatz an NO mit steigender O₂-Eintrittskonzentration zunimmt (Abbildung 7.9). Ab Temperaturen von 387 °C ist für jeden O₂-Gehalt ein vollständiger Umsatz des NO zu beobachten. Der beschleunigende Effekt von O₂ auf die *Standard*-SCR wird bereits von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben (vgl. Abschnitt 4.4).

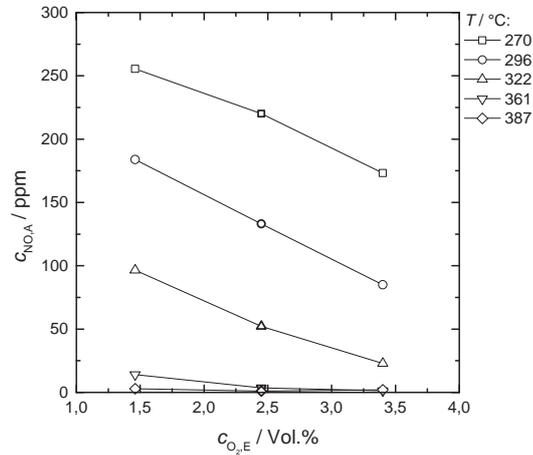


Abbildung 7.9: NO-Austrittskonzentration ($c_{NO,E} \approx 400$ ppm) bei Variation der O_2 -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für ein $NH_3:NO$ -Eintrittsverhältnis von 1,47 und einen Druck von 1,7 bar.

In Abbildung 7.10 ist die Abhängigkeit der $NH_3:NO_x$ -Stöchiometrie bei Variation der O_2 -Konzentration als Funktion der Temperatur dargestellt. Für die O_2 -Eintrittskonzentrationen von 1,46 und 2,45 Vol.% ist der Verlauf der Stöchiometrie nicht signifikant unterschiedlich. Für eine Eintrittskonzentration von 3,40 Vol.% steigt die beobachtete Stöchiometrie jedoch. Das Maximum wird bei tiefen Temperaturen erreicht, anschließend sinkt der NH_3 -Mehrverbrauch zunächst und steigt dann ab Temperaturen von 400 °C wieder. Die Stöchiometrie der NO-Reduktion mit NH_3 und somit der NH_3 -Mehrverbrauch zeigt neben dem beobachteten Einfluss der Temperatur und des NO-Umsatzgrades auch eine Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration. Bei bisherigen Untersuchungen in der Literatur wird keine Abhängigkeit des NH_3 -Mehrverbrauchs vom O_2 -Gehalt beschrieben (Schuler, 2009; Nedyalkova et al., 2013).

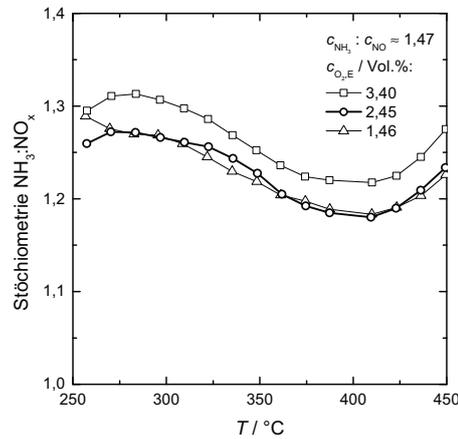


Abbildung 7.10: Stöchiometrie NH₃:NO bei Variation der O₂-Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Der Einfluss von Wasserdampf auf die *Standard*-SCR wird ebenfalls untersucht. Die Austrittskonzentrationen von NH₃ und NO bei Variation der H₂O-Eintrittskonzentration sind für ein konstantes NH₃:NO-Eintrittsverhältnis von 1,0 in Abbildung 7.11 dargestellt. Im Gegensatz zur NO- und NH₃-Oxidation zeigt die Reduktion von NO mit NH₃ in dem für die Abgase von Salpetersäureanlagen relevanten Konzentrationsbereich keine signifikante Änderung bei Variation der H₂O-Eintrittskonzentration. Die Abweichung bei 250 °C und einer H₂O-Konzentration von 0,53 Vol.% (o) erklärt sich dadurch, dass die Haltezeit nach Änderung der Reaktionsbedingungen bei diesem Versuch zu kurz gewählt ist und kein stationärer Zustand erreicht wird.

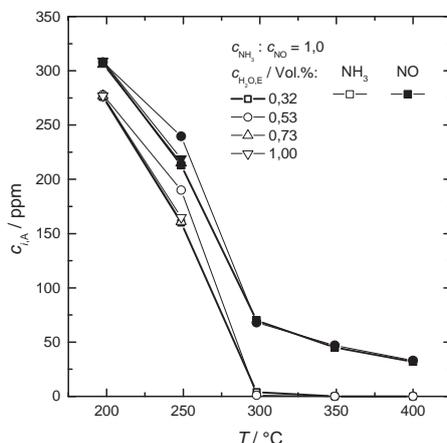


Abbildung 7.11: NH_3 - und NO -Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 400 \text{ ppm}$) bei Variation der H_2O -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Im Salpetersäureabgas befindet sich neben NO auch NO_2 . Unter diesen Bedingungen läuft am Katalysator auch die *Fast-SCR* ab. Untersuchungen zu dieser Reduktion zeigen im betrachteten Temperaturbereich mit der kleinsten einsetzbaren Katalysatormenge (0,15 g) in der Laboranlage immer einen vollständigen Umsatz. Zur Untersuchung des Einflusses von NO_2 wird das $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ -Eintrittsverhältnis, der sogenannte Oxidationsgrad, variiert. Dieser ist wie folgt definiert.

$$\text{Oxidationsgrad} = \frac{c_{\text{NO}_2,\text{E}}}{(c_{\text{NO}_2,\text{E}} + c_{\text{NO,E}})} \cdot 100 \% \quad (7.3)$$

Der Einfluss wird für Oxidationsgrade von 0 bis 30,5 % untersucht (Abbildung 7.12). Zu keinem Zeitpunkt der Messungen wird NO_2 am Reaktorausritt detektiert. Mit steigendem Oxidationsgrad erhöht sich der NO_x -Umsatz am Katalysator bei der NO_x -Reduktion. Ab Temperaturen $> 361 \text{ }^\circ\text{C}$ wird für jedes NO_x -Eintrittsverhältnis vollständiger Umsatz an NO erreicht. In Abbildung 7.13 ist die Abhängigkeit der Stöchiometrie bei Variation des Oxidationsgrades als Funktion der Temperatur dargestellt. Die *Fast-SCR* folgt der in Gleichung (4.38)

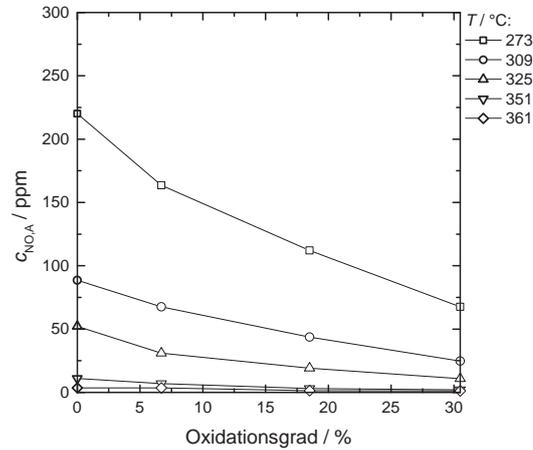


Abbildung 7.12: NO-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO}_x, \text{E}} \approx 400 \text{ ppm}$) bei Variation der Temperatur als Funktion des Oxidationsgrades für ein $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ -Eintrittsverhältnis von $\sim 1,48$ und einen Druck von 1,7 bar.

dargestellten Stöchiometrie (Colombo et al., 2012), welche für Untersuchungen bei einem Oxidationsgrad von 50 % einem Wert von exakt 1 entsprechen würde. Die NO_2 -SCR ist bekannterweise in diesem Temperaturbereich deutlich langsamer als die äquimolare $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Reduktion mit NH_3 . Durch das zusätzliche Abfließen der äquimolaren Reduktion von NO und NO_2 mit NH_3 sinkt die ermittelte Stöchiometrie $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ mit steigendem Oxidationsgrad. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur beschleunigt sich die ebenfalls am Katalysator ablaufende *Standard*-SCR, das Verhältnis *Standard*-SCR zu *Fast*-SCR steigt und deshalb erhöht sich die beobachtete Stöchiometrie bis 320 °C. Für den Oxidationsgrad von 30,5 % (∇) wird kurz oberhalb dieser Temperatur vollständiger Umsatz von NO_x erreicht, die Stöchiometrie bleibt bis zum Anlaufen der NH_3 -Oxidation mit O_2 ($T \sim 380 \text{ °C}$) konstant bei 1,08. Bei Erreichen des vollständigen Umsatzes von NO_x , wird der maximale NH_3 -Mehrverbrauch erreicht. Für die beiden weiteren untersuchten Oxidationsgrade wird dieselbe Temperaturabhängigkeit beobachtet, die in Abwesenheit von NO_2 auftritt. Bis zum Anlaufen der Oxidation von NH_3 mit Sauerstoff sinkt die Stöchiometrie ab und steigt anschließend

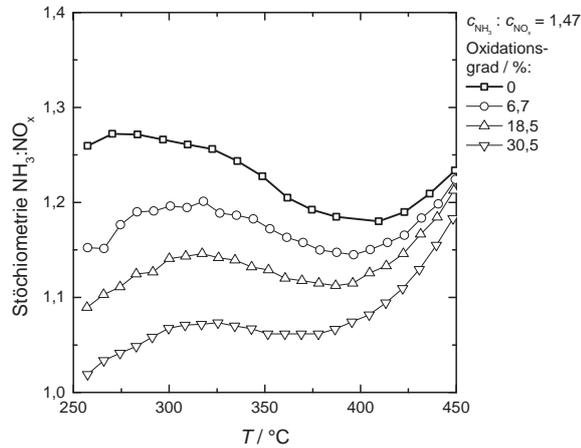


Abbildung 7.13: Stöchiometrie $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ bei Variation des Oxidationsgrades als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

wieder. Der NH_3 -Mehrverbrauch ist somit nur an die Anwesenheit von NO im Abgasstrom beziehungsweise das Ablaufen der *Standard-SCR* gekoppelt. Durch die Anwesenheit von NO_2 wird mehr NO über die *Fast-SCR* umgesetzt und die mittlere, für die *Standard-SCR* zur Verfügung stehende NO -Konzentration sinkt. Bei konstantem $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ -Eintrittsverhältnis wird mit sinkendem Oxidationsgrad am Katalysator mehr Ammoniak umgesetzt.

Einfluss der Partikelgröße

Die beschriebenen Variationen der einzelnen Einflussgrößen werden zur Vermeidung des Auftretens von Stofftransportphänomenen an ausreichend kleinen Katalysator-Partikeln durchgeführt. Industriell werden jedoch Extrudate eingesetzt. Zur Untersuchung der Stofftransporteinflüsse bei der *Standard-SCR* wird die Partikelgröße variiert. Bei den Experimenten werden dieselben Katalysatorfraktionen, wie bereits bei den Untersuchungen zur N_2O -Zersetzung (Perbandt, 2011) eingesetzt. Somit werden folgende Korngrößenfraktionen verwendet:

- 0,3 bis 0,5 mm

- 1,0 bis 1,6 mm
- 2,0 bis 2,5 mm
- Extrudate

Die für die Versuche verwendeten Größenfraktionen sind in Abbildung 7.14 dargestellt.

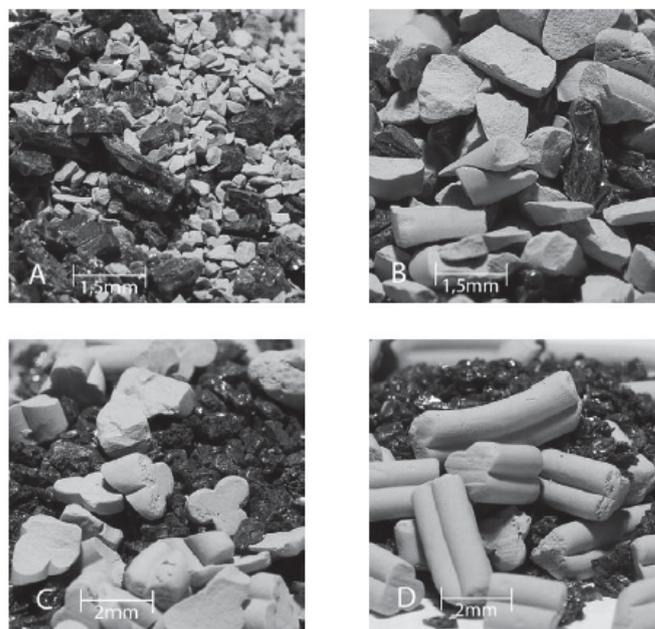


Abbildung 7.14: Katalysatorgrößenfraktionen; A: 0,3 bis 0,5 mm, B: 1 bis 1,6 mm, C: 2 bis 2,5 mm und D: Vollextrudat; Inertmaterial (SiC) jeweils 0,5 bis 1,25 mm (Perbandt, 2011).

Abbildung 7.15 zeigt den Einfluss der eingesetzten Partikelgröße auf die NO-Austrittskonzentration bei einem NH₃:NO-Eintrittsverhältnis von 1,47. Durch Zunahme der Korngröße wird der Umsatz an NO bereits im unteren Temperaturbereich deutlich gesenkt. Die Differenz der Austrittskonzentrationen zwischen der kleinsten Partikelfraktion (∇) und dem Extrudat (\square) beträgt bei

$\sim 290^\circ\text{C}$ 135 ppm. Es wird somit 32,8% weniger NO reduziert. Der Verlauf der NO-Austrittskonzentration flacht mit Zunahme des Partikeldurchmessers zu höheren Temperaturen hin stetig ab. Bereits bei der zweitkleinsten Katalysatorfraktion wird beim untersuchten Temperaturmaximum von 450°C keine vollständige Reduktion von NO mehr erreicht. Der Verlauf der NO-Austrittskonzentration der Extrudatfraktion deutet daraufhin, dass diese zu höheren Temperaturen asymptotisch einläuft und somit für die hier eingesetzte Katalysatormasse auch bei weiterer Temperaturerhöhung kein vollständiger Umsatz erreichbar wäre. Zur vollständigen Reduktion von NO müsste für diesen Fall eine höhere Katalysatormasse eingesetzt werden.

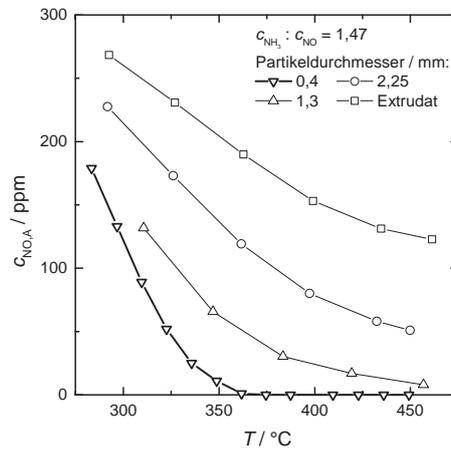


Abbildung 7.15: NO-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 400$ ppm) bei Variation der Partikelgröße als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Die zugehörigen NH_3 -Austrittskonzentrationen sind in Abbildung 7.16 dargestellt. Hier ist ein ähnlicher hemmender Einfluss der Partikelgröße zu beobachten. Bei $\sim 290^\circ\text{C}$ beträgt die Differenz zwischen der kleinsten Partikelfraktion (∇) und dem Extrudat (\square) 175 ppm. Es wird somit 28,3% weniger NH_3 umgesetzt. Der Verlauf der NH_3 -Austrittskonzentration als Funktion der Temperatur verändert sich mit zunehmendem Partikeldurchmesser stark. Der bei der kleins-

ten eingesetzten Partikelgröße beobachtbare Verlauf mit einem lokalen Minimum, wandelt sich für größere Partikeldurchmesser in einen mehr oder weniger linearen Abfall der NH₃-Austrittskonzentration mit steigender Temperatur.

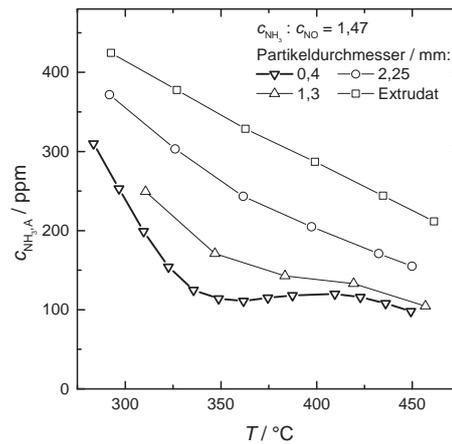


Abbildung 7.16: NH₃-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 400$ ppm) bei Variation der Partikelgröße als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Die Betrachtung der berechneten Stöchiometrien NH₃:NO (Abbildung 7.17) zeigt auf den ersten Blick, eine scheinbare Abhängigkeit von der Partikelgröße. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die gewählte Darstellung, d.h. die Quotientenbildung aus NH₃ zu NO_x-Konzentration zu sehr sensitiven Werten führt, die hinsichtlich ihrer Signifikanz einer besonderen Bewertung bedürfen, vgl. Bacher et al. (2015).

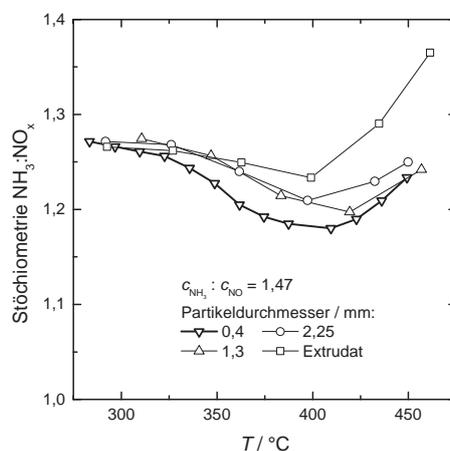


Abbildung 7.17: Stöchiometrie $\text{NH}_3:\text{NO}$ bei Variation der Partikelgröße als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

7.4 N_2O -SCR

Zur Untersuchung der N_2O -SCR am Eisen-Zeolith-Katalysator werden systematische Variationen der Eingangskonzentrationen und des Druckes als Funktion der Temperatur durchgeführt. Die Katalysatoreinwaage beträgt 7,0 g. Die Variation der O_2 -Eintrittskonzentration wird an einer Katalysatoreinwaage von 1,8 g durchgeführt, wobei die Schüttung volumetrisch 1:1 mit Glasperlen derselben Partikelgröße verdünnt wird. Die Körnung der eingesetzten Schüttung beträgt 0,31 bis 0,5 mm. Die untersuchten Bereiche für die einzelnen Komponenten sind in Tabelle 7.4 aufgelistet. Die Messungen zum Einfluss der NH_3 -, N_2O - und H_2O -Eintrittskonzentrationen werden in Abwesenheit von O_2 durchgeführt, um die N_2O -SCR getrennt von der ebenfalls am Katalysator ablaufende NH_3 -Oxidation mit O_2 zu untersuchen. Der Einfluss von O_2 wird bei einem konstanten $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$ -Einsatzverhältnis von 0,66 und einer H_2O -Eintrittskonzentration von 0,32 Vol.% untersucht.

Tabelle 7.4: Versuchsmatrix für die N₂O-SCR.

Variable	Bereich			Einheit
c_{NH_3}	163	bis	978	ppm
$c_{\text{N}_2\text{O}}$	249	bis	620	ppm
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	0,16	bis	0,93	Vol.%
c_{O_2}	0	bis	2,45	Vol.%
p	1,6	bis	6,7	bar
T	290	bis	450	°C

Wie bereits bei der *Standard*-SCR beobachtet, wird auch die N₂O-SCR durch NH₃ beeinflusst. Abbildung 7.18 zeigt den Einfluss auf die N₂O-Austrittskonzentration bei Variation des NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnisses. So hemmt NH₃ die Reaktion ebenso wie die *Standard*-SCR. Als Ursachen der NH₃-Hemmung kommen hier wiederum die NH₃-Adsorption an den für die N₂O-SCR aktiven Spezies (Brandenberger et al., 2008) beziehungsweise die Reduktion der Fe³⁺- zu Fe²⁺-Ionen mit NH₃ (Devadas, 2006) infrage. Die Variation des NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnisses wird bei einer N₂O-Eintrittskonzentration von ≈ 600 ppm durchgeführt. Hierbei ist ebenfalls die Hemmung durch NH₃ zu beobachten. Die Senkung der N₂O-Eintrittskonzentration zeigt jedoch keinen Effekt auf den Umsatz von N₂O und NH₃ (vgl. Abbildung 9.24 und 9.26). Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von H₂O sind in Abbildung 7.19 dargestellt. Die N₂O-Austrittskonzentrationen, bei Variation der H₂O-Eintrittskonzentration bei einem konstanten NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnis von 0,66, zeigen einen schwachen hemmenden Einfluss. Die aktiven Spezies für die N₂O-SCR werden durch Wasserdampf blockiert, jedoch ist die Inhibierung nicht so stark ausgeprägt wie bei der NO- und NH₃-Oxidation.

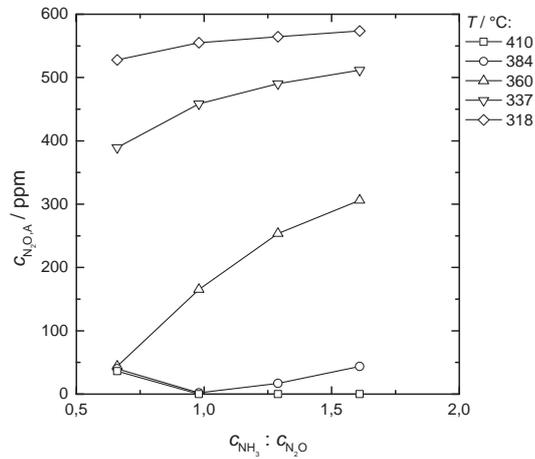


Abbildung 7.18: N_2O -Austrittskonzentration ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 600 \text{ ppm}$) bei Variation der NH_3 -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

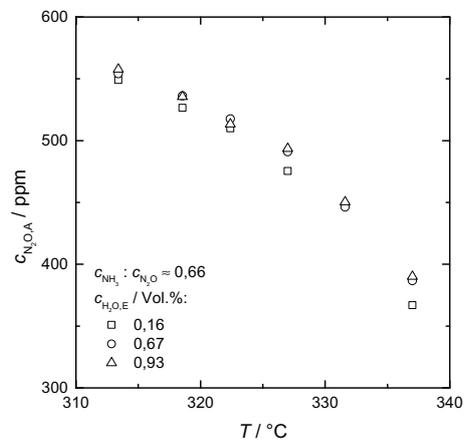


Abbildung 7.19: N_2O -Austrittskonzentration ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 600 \text{ ppm}$) bei Variation der H_2O -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

Abbildung 7.20 zeigt die NH₃-Austrittskonzentration bei Variation des O₂-Gehaltes als Funktion der Temperatur. Bei einer Temperatur von 300 °C ist für alle O₂-Eintrittskonzentrationen noch kein Umsatz an NH₃ zu beobachten, da die N₂O-SCR noch nicht abläuft. Bei ~ 320 °C hat sich die NH₃-Austrittskonzentration der Messung in Abwesenheit von O₂ (Δ) noch nicht verringert, wohingegen in Anwesenheit von O₂ hingegen bereits 28 ppm (0,26 Vol.% (○)) beziehungsweise 35 ppm (2,45 Vol.% (□)) am Katalysator abreagiert sind. Bei ~ 365 °C unterscheiden sich die NH₃-Austrittskonzentrationen um 127 ppm (0,26 Vol.% (○)) beziehungsweise 173 ppm (2,45 Vol.% (□)). Abbildung 7.21 zeigt die zu-

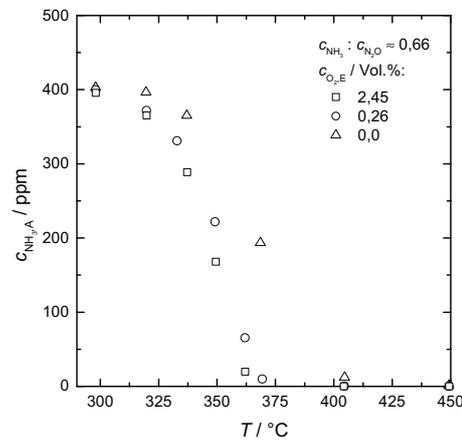


Abbildung 7.20: NH₃-Austrittskonzentration ($c_{\text{NH}_3,\text{E}} \approx 400$ ppm) bei Variation der O₂-Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

gehörigen N₂O-Austrittskonzentrationen. Im Gegensatz zu den Verläufen der NH₃-Austrittskonzentrationen ist bis zu einer Temperaturen von 365 °C keine Abhängigkeit von der O₂-Eintrittskonzentration zu beobachten. Bei höheren Temperaturen sinkt der N₂O-Umsatz jedoch mit steigendem O₂-Gehalt. Am Reaktoraustritt wird für eine Temperatur von 405 °C 110 ppm (0,26 Vol.% (○)) beziehungsweise 171 ppm (2,45 Vol.% (□)) mehr N₂O detektiert als in Abwesen-

heit von Sauerstoff. Mauvezin (Mauvezin et al., 2000) beschreibt einen Einfluss von O_2 auf den am Katalysator ablaufenden Reaktionsmechanismus der N_2O -SCR. Er zeigt durch Isotopenmarkierung, dass in Anwesenheit von O_2 bei einer Temperatur von $345\text{ }^\circ\text{C}$ die Aufspaltung des N_2O -Moleküls nur an der NN-O-Bindung erfolgt. Die N-NO-Spaltung erfolgt bei Anwesenheit von O_2 nicht. Der

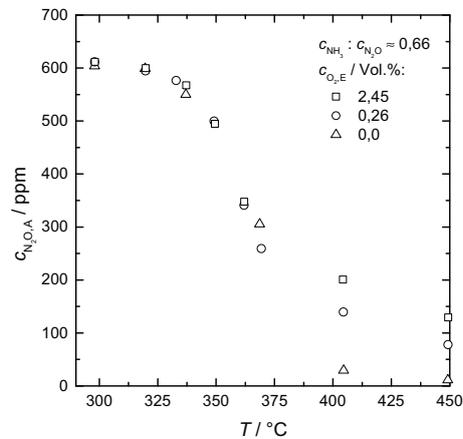


Abbildung 7.21: N_2O -Austrittskonzentration ($c_{N_2O,E} \approx 600\text{ ppm}$) bei Variation der O_2 -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von $1,7\text{ bar}$.

beobachtete Einfluss wird als stöchiometrischer Umsatz von $NH_3:N_2O$ bezogen auf Gleichung (4.53) als Funktion der Temperatur dargestellt (Abbildung 7.22). Nur die Messreihe in Abwesenheit von O_2 (Δ) weist einen $NH_3:N_2O$ -Umsatz von 2:3 auf. Die Messung bei $320\text{ }^\circ\text{C}$ kann aufgrund des geringen Umsatzes, $NH_3 \sim 6,5\text{ ppm}$ und $N_2O \sim 4,5\text{ ppm}$, im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden. Die Messungen in Anwesenheit von O_2 zeigen bei tiefen Temperaturen eine stark erhöhte Stöchiometrie. Dies erklärt sich zum Teil dadurch, dass die Austrittskonzentrationen jenseits der Umsatzmaximums sind und die hohe NH_3 -Konzentration die Reduktion von N_2O hemmt und ein entsprechender NH_3 -Schlupf zu beobachten ist. Mit steigender Temperatur sinkt

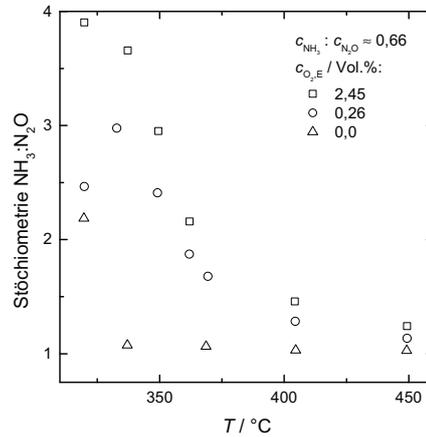


Abbildung 7.22: Stöchiometrie NH₃:N₂O bei Variation der O₂-Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

die Stöchiometrie und erreicht bei 450 °C Werte von 1,13 (0,26 Vol.% (○)) und 1,24 (2,45 Vol.% (□)) annimmt. Über den gesamten Temperaturbereich wird in Anwesenheit von O₂ ein überstöchiometrischer NH₃-Umsatz beobachtet. Der zusätzliche NH₃-Umsatz kann bis zu Temperaturen von ~ 375 °C nicht über die NH₃-Oxidation mit O₂ erklärt werden, da diese bei den untersuchten Temperaturen und verwendeten Katalysatormassen keinen signifikanten Umsatz aufweist. Bei Temperaturen > 400 °C könnte diese Reaktion jedoch den beobachteten Effekt erklären. Im Gegensatz zur NO_x-SCR wird aber kein Anstieg der Stöchiometrie bei Temperaturen > 400 °C beobachtet. Dies könnte sich dadurch erklären lassen, dass zusätzlich zur NH₃-Oxidation mit O₂ auch die Zersetzung von N₂O am Katalysator anspringt (gegenläufiger Effekt) und NH₃ laut der bekannten Stöchiometrie (vgl. Gleichung (9.9)) nicht überstöchiometrisch eingesetzt wird. Der NH₃-Mehrverbrauch scheint also bei tiefen Temperaturen und geringen N₂O-Umsätzen mit steigender O₂-Eintrittskonzentration besonders ausgeprägt zu sein.

Der Mechanismus des NH₃-Mehrverbrauchs bei der N₂O-SCR ist im Gegensatz

zum Mehrverbrauch bei der NO_x -SCR noch nicht geklärt.

8 Modellierung der am Katalysator ablaufenden Reaktionen

In diesem Kapitel werden die mathematischen Ansätze, welche der kinetischen Modellierung zugrunde liegen, in allgemeiner Form beschrieben. Zur Modellierung und Simulation der einzelnen Reaktionen muss neben den reaktionskinetischen Ansätzen der entsprechenden irreversiblen und reversiblen Reaktionen (Gleichgewicht) auch der Einfluss von inneren und äußeren Stofftransportphänomenen berücksichtigt werden. Im zweiten Teil (vgl. 8.2) wird dann die Vorgehensweise der Parameterermittlung anhand eines Reaktionsbeispiels geschildert.

8.1 Mathematisches Modell

Dem reaktionskinetischen Ansatz liegt die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit zugrunde. Für eine beispielhafte Elementarreaktion (Gleichung (8.1))



lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit als Potenzansatz formulieren.

$$r = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (8.2)$$

Die Implementierung von inhibierenden Effekten auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch Komponenten im Reaktionsgemisch wird in Kapitel 8.2 beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit einer Reaktion wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (8.3)$$

Handelt es sich bei der betrachteten Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion (Gleichung (8.4)), so muss bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls die Rückreaktion berücksichtigt werden.



Die Reaktionsgeschwindigkeit für elementare Gleichgewichtsreaktionen setzt sich wie folgt zusammen.

$$r = r_{\text{hin}} - r_{\text{rück}} = k_{\text{hin}} \cdot c_A^a \cdot c_B^b - k_{\text{rück}} \cdot c_C^c \quad (8.5)$$

Bei den untersuchten Reaktionen handelt es sich bis auf die NO-Oxidation um irreversible Reaktionen. Bei der vorliegenden Gleichgewichtsreaktion (Gleichung (3.4)) kann die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes vorausberechnet und in das kinetische Modell integriert werden. Auf diese Weise kann die Zahl der zu bestimmenden kinetischen Parameter reduziert werden, da die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht identisch sind und sich daraus Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen ableiten lassen. Anschließend wird die Berücksichtigung von Gleichgewichtsreaktionen erläutert.

Berücksichtigung der Gleichgewichtsreaktion

Für die Geschwindigkeit der zu beschreibenden Reaktion kann ein allgemeiner Potenzansatz formuliert werden.

$$r_{\text{NO-Ox.}} = k_{\text{hin}} \cdot c_{\text{NO}}^\alpha \cdot c_{\text{O}_2}^\beta - k_{\text{rück}} \cdot c_{\text{NO}_2}^\gamma \quad (8.6)$$

Hier stellen $k_{\text{hin,rück}}$ die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion dar. Die Exponenten α , β und γ stehen für die Reaktionsordnungen der an der Reaktion beteiligten Komponenten. Im Falle einer Elementarreaktion weisen die Reaktionsordnungen den Wert des Betrages der stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktanten ($\alpha = 2$, $\beta = 1$, $\gamma = 2$) auf. Stellt sich bei der NO-Oxidation das Gleichgewicht ein, so folgt für den Potenzansatz der Elementarreaktion.

$$r = 0 = k_{\text{hin}} \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}^1 - k_{\text{rück}} \cdot c_{\text{NO}_2}^2 \quad (8.7)$$

$$\frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{c_{\text{NO}_2}^2}{c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}^1} \quad (8.8)$$

Für die NO-Oxidation ist die Definition der konzentrationsabhängigen Gleichgewichtskonstante über das Massenwirkungsgesetz in Gleichung (8.9) dargestellt.

$$K_c = \left(\frac{c_{\text{NO}_2}^2}{c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}^1} \right)_{\text{GG}} \quad (8.9)$$

Aus Gleichung (8.8) und (8.9) ergibt sich der Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion und der Gleichgewichtskonstante. Die Berechnung der konzentrationsabhängigen Gleichgewichtskonstante K_c ist im Anhang (Abschnitt A.6) detailliert beschrieben.

$$K_c = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} \quad (8.10)$$

Entsprechen die experimentell ermittelten Reaktionsordnungen nicht denen einer Elementarreaktion, ist dennoch eine Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion ableitbar. Die Berechnung der für das kinetische Modell erforderlichen Gleichgewichtskonstante ist ebenfalls im Anhang beschrieben.

Stoffmengenbilanz für ein 1-phasiges System

Die zu untersuchende Reaktionsmischung liegt bei den Reaktionsparametern als 1-phasiges System, in der gasförmigen Phase, vor. Die Bedingungen bei der Abgasnachbehandlung von Salpetersäureanlagen können als stationär angenommen werden. Als Reaktoreinheit ist ein Rohrreaktor eingesetzt worden, bei den gewählten Strömungsverhältnissen im Rohrreaktor kann angenommen werden, dass Pfropfenströmung vorherrscht. Somit kann die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms U mithilfe der Stoffmengenbilanz für einen stationär betriebenen Rohrreaktor mit angenommener Pfropfenströmung für ein 1-phasiges System

berechnet werden.

$$U \cdot \frac{dc_i}{dx} = \nu \cdot r_V \quad (8.11)$$

Bei r_V handelt es sich um die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit. Diese ergibt sich als Änderung der Reaktionslaufzahl ξ pro Zeiteinheit bezogen auf das Volumen.

$$r_V = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (8.12)$$

Die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit in der Katalysatorschüttung erfolgt über die Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr (U_{Leerrohr}) und den Hohlraumanteil der Schüttung der Katalysatorpartikel ($\varepsilon_{\text{Schütt}}$).

$$U = \frac{U_{\text{Leerrohr}}}{\varepsilon_{\text{Schütt}}} \quad (8.13)$$

Zur Formulierung der Stoffmengenbilanz mithilfe der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_m wird der Feststoffanteil des Katalysators im Reaktor definiert.

$$x_{\text{Kat}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{Reaktor}}} \quad (8.14)$$

Somit folgt für Gleichung (8.11):

$$\frac{U_{\text{Leerrohr}}}{x_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dc_i}{dx} = \nu \cdot r_m \quad (8.15)$$

In dem hier untersuchten Reaktionssystem laufen nicht nur eine Reaktion sondern mehrere Reaktionen parallel ab. Somit ergibt sich folgende Gleichung für die Stoffmengenbilanz.

$$\frac{U_{\text{Leerrohr}}}{x_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dc}{dx} = \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_{m,j} \quad (8.16)$$

Zur Simulation der Messdaten müssen neben den kinetischen Ansätzen und der Gleichgewichtslage der NO-Oxidation auch Stofftransportphänomene berücksichtigt werden.

Berücksichtigung der Stofftransportphänomene

Bei heterogen-katalytischen Reaktionen an porösen Materialien muss der Transport der Fluidkomponenten an die äußere Katalysatoroberfläche und in der Pore, in der die Reaktion vorzugsweise stattfindet, berücksichtigt werden. Die Diffusion der Reaktanten aus der Gasphase (G) an die äußere Oberfläche (S) des Katalysators kann bei bekannter spezifischer Oberfläche des Katalysators (a) mit folgendem Ansatz beschrieben werden.

$$\dot{n}_i = \beta_i \cdot a \cdot (c_{i,G} - c_{i,S}) \quad (8.17)$$

Die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten (β) erfolgt über die dimensionslose Sherwood-Zahl (Sh).

$$\beta_i = \frac{Sh \cdot D_{12}}{d_{\text{Partikel}}} \quad (8.18)$$

Die Berechnung der Sherwood-Zahl wird analog zur Nusselt-Zahl durchgeführt (VDI, 2006). Die Korrelationsgleichungen zur Sherwood-Zahl und die Berechnungen der binären Diffusionskoeffizienten D_{12} finden sich im Anhang (vgl. Abschnitt A.7). Somit ergibt sich im stationären Zustand für die individuelle Feststoffbeladung an aktivem Material im Reaktor x_{Kat} folgende Stoffmengenbilanz für die Gasphase.

$$U_{\text{Leerrohr}} \cdot \frac{dc_{i,G}}{dz} = -\beta_i \cdot a \cdot \frac{x_{\text{Kat}}}{\rho_{\text{Kat}}} \cdot (c_{i,G} - c_{i,S}) \quad (8.19)$$

Die spezifische Oberfläche a beschreibt das Verhältnis der Partikeloberfläche (A_{Partikel}) zu dem Partikelvolumen (V_{Partikel}) des eingesetzten Katalysators und ρ_{Kat} die Katalysatorfeststoffdichte.

$$a = \frac{A_{\text{Partikel}}}{V_{\text{Partikel}}} \quad (8.20)$$

Als Randbedingung gilt bei $z = 0$

$$c_{i,G} = c_{i,0,G} \quad (8.21)$$

Um die Diffusion der Reaktanten in den Poren zu beschreiben, muss aufgrund der komplexen Porenstruktur ein effektiver Diffusionskoeffizient (D_{eff}) eingeführt werden. Dabei wird zum einen über die Porosität (ε_{Kat}) berücksichtigt, dass nur ein Teil des Katalysatorpartikels für die Reaktanten zugänglich ist, zum anderen werden die Zufälligkeiten und Windungen des Wegs der Reaktanten durch den Partikel mittels der Tortuosität (τ) beschrieben. Ferner muss zusätzlich zur molekularen Diffusion noch die Knudsen-Diffusion (D_{Kn}) berücksichtigt werden. Diese resultiert aus der Kollision der Moleküle mit den Wänden und dominiert, sobald die freie mittlere Weglänge der Moleküle größer als der Porendurchmesser wird. Die eingesetzten Werte der Katalysatorporosität und des Hohlraumanteils der Schüttung wurden von der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG zur Verfügung gestellt. Der Wert für die Tortuosität wurde ebenfalls von der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG ermittelt. Zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten werden folgende Gleichungen verwendet (Baerns et al., 1999).

$$D_{\text{eff},i} = D_{\text{Pore},i} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Kat}}}{\tau} \quad (8.22)$$

Wobei sich der Porendiffusionskoeffizient wie folgt berechnet.

$$\frac{1}{D_{\text{Pore},i}} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{\text{Kn},i}} \quad (8.23)$$

Zur Berechnung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten wird Gleichung (8.24) verwendet.

$$D_{\text{Kn},i} = 97 \cdot r_{\text{Pore}} \cdot \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad [D_{\text{Kn},i}] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (8.24)$$

Zur Ermittlung des Porenradius wurden von der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG Analysen bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM, 2004; Perbandt, 2011) veranlasst. Zur Beschreibung der Stoffmengenbilanz der Katalysatorphase wird folgende Gleichung verwendet.

$$D_{\text{eff},i} \cdot \frac{d^2 c_{i,S}}{dx_{\text{Partikel}}^2} = -\rho_{\text{Kat}} \cdot \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_j \quad (8.25)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung werden folgende Randbedingungen verwendet.

$$\left. \frac{dc_i}{dx_{\text{Partikel}}} \right|_{x_{\text{Partikel}}=0} = 0 \quad (8.26)$$

$$D_{\text{eff},i} \cdot \left. \frac{dc_i}{dx_{\text{Partikel}}} \right|_{x_{\text{Partikel}}=1} = \beta_i \cdot (c_{i,G} - c_{i,S}) \quad (8.27)$$

Die Berechnung der jeweiligen spezifischen Diffusionslänge (x_{Partikel}) im Katalysatorpartikel erfolgt über das Partikelvolumen und die -oberfläche.

$$x_{\text{Partikel}} = \frac{V_{\text{Partikel}}}{A_{\text{Partikel}}} \quad (8.28)$$

Durch Berücksichtigung der äußeren und inneren Stofftransportphänomene kann die an ausreichend kleinen Partikeln ermittelte intrinsische Kinetik auf größere Partikel übertragen werden. Mit dem von Perbandt entwickelten Modell können die Konzentrationsprofile im stagnierenden Film und Katalysatorkorn bei Variation der Partikelgröße simuliert werden. Exemplarische Konzentrationsprofile sind im Anhang in Abbildung A.4 dargestellt. In Abschnitt A.7 sind die verwendeten Funktionen zur Beschreibung der Stofftransportphänomene zusammengefasst.

Das entwickelte Modell beschreibt durch die Integration der Stofftransportphänomene zusätzlich zum axialen Konzentrationsverlauf der einzelnen Komponenten über die Katalysatorschüttung auch den diffusionsbestimmten Konzentrationsverlauf durch den stagnierenden Film und das poröse, kugelförmige Katalysatorpellet. Die Verläufe sind schematisch in Abbildung 8.1 dargestellt.

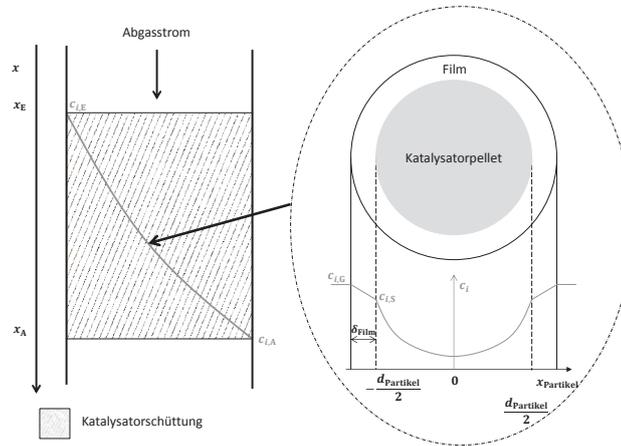
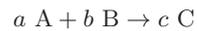


Abbildung 8.1: Schematischer Konzentrationsverlauf über die Katalysatorschüttung, durch den stagnierenden Film und das Katalysatorpellet.

8.2 Parameterermittlung

Für die Ermittlung der intrinsischen Kinetik der einzelnen Reaktionen wird die Software Presto-Kinetics der Firma CiT GmbH verwendet. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind auf die eingesetzte Katalysatormasse bezogen. Die durchgeführte Parameterermittlung wird exemplarisch an dem allgemeinen Reaktionsbeispiel (Gleichung (8.1)) erklärt.



Folgender Potenzansatz kann formuliert werden.

$$r_m = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (8.29)$$

Zur Ermittlung des Stoßfaktors (k_0), der Aktivierungsenergie (E_A) und der Reaktionsordnung (a) werden Variationen der Eintrittskonzentration des Edukts A ($c_{A,E}$) als Funktion der Temperatur für definierte Standardbedingungen ($c_{B,E}$ und an der Reaktion nicht beteiligte Gaskomponente werden konstant gehalten)

durchgeführt. Die Parameterermittlung erfolgt mittels Presto-Kinetics durch die Verwendung eines sogenannten MEC (engl.: minimum error correction)(2)-Solvers (Wulkow, 2005). Hierbei werden die Fehlerquadrate über das Newton-Verfahren minimiert. Zur Ermittlung der Reaktionsordnung des Edukts B wird eine analoge Vorgehensweise angewendet. Bei den untersuchten Reaktionen sind hemmende Einflüsse von unterschiedlichen Gaskomponenten auf die Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet worden. Die Beschreibung dieser erfolgt durch die Implementierung von Hemmkonstanten. Zur Berücksichtigung von Konzentrationsabhängigkeiten werden Reaktionsordnungen für inhibierende Komponenten (Reaktand oder nicht an der Reaktion beteiligte Abgaskomponente) eingeführt. Allgemein wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit einem hemmenden Effekt durch eine Komponente i , hier beispielhaft D, wie folgt formuliert.

$$r_m = \frac{k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_A^a \cdot c_B^b}{1 + K_D \cdot c_D^d} \quad (8.30)$$

Anhand des allgemeinen Beispiels erfolgt die Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen der untersuchten Reaktionen.

9 Parameteranpassung und Simulation der Messdaten

Im folgenden Abschnitt wird die Berücksichtigung jeder am Katalysator ablaufenden Reaktionen im ausgearbeiteten Modell (Kapitel 8) vorgestellt. Es werden die aufgrund der in Kapitel 7 beschriebenen Einflüsse der einzelnen Parameter entwickelten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze erklärt und die Simulationen der Messdaten dargestellt.

NO-Oxidation

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass zur Abbildung der NO-Oxidation am eingesetzten Eisen-Zeolith-Katalysator neben den Reaktanten NO und O₂ auch die Einflüsse von NO₂ und Wasserdampf zur kinetischen Beschreibung berücksichtigt werden müssen. Der Einfluss der NO-Eintrittskonzentration wird mit einer Potenz von 1 berücksichtigt. Die beobachteten Effekte sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Tabelle 9.1: Beobachtete Einflüsse auf die NO-Oxidation.

Eintritts- konzentration $c_{i,E}$	Effekt
NO ₂	hemmend
H ₂ O	hemmend

Der Großteil der bisher publizierten Ansätze aus der Literatur (vgl. Abschnitt 4.2) beschreiben nur einzelne Einflüsse. Nur die entwickelte Elementarkinetik von Metkar (Metkar et al., 2012) berücksichtigt die beobachteten Einflüsse von O₂, NO₂ und H₂O. Die beschriebene Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit

lässt sich jedoch nicht auf dem in dieser Arbeit untersuchten Konzentrationsbereich von Wasserdampf anwenden. Daher können die experimentellen Daten aus dieser Arbeit mit den publizierten Ansätzen nicht ausreichend genau abgebildet werden (Bacher et al., 2010), sodass ein neuer Ansatz entwickelt werden muss. Dieser basiert auf einem Potenzansatz mit Berücksichtigung der beobachteten Hemmungen von H_2O und NO_2 .

$$r_{\text{NO-Ox.}} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot \left(c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2}^q - \frac{c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{O}_2}^{q-0,5}}{\sqrt{K_c}}\right)}{\left(1 + K_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{NO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{c_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2} \quad (9.1)$$

Die Berechnung von K_c erfolgt über Gleichung (A.7). Die durch Anpassung an die Messdaten ermittelten kinetischen Parameter sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst (Bacher et al., 2013). Die Beschreibung der Messdaten mit dem

Tabelle 9.2: Kinetische Parameter für die NO-Oxidation.

$k_0 / \frac{\text{m}^{5,25}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{0,75}}$	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$K_{\text{NO}_2} / \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} / \frac{\text{m}^{1,5}}{\text{mol}^{0,5}}$	q
10,35	31,0	27,9	1,98	0,75

entwickelten kinetischen Modell ist in den Abbildungen 9.1 bis 9.6 dargestellt. Der Verlauf der NO-Austrittskonzentration als Funktion der Temperatur für verschiedene NO-Eintrittskonzentrationen kann mit dem entwickelten kinetischen Ansatz sehr genau abgebildet werden (Abbildung 9.1). Die zugehörigen NO_2 -Austrittskonzentrationen sind in Abbildung 9.2 gezeigt. Durch Integration der Gleichgewichtskonstante zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit können die Verläufe der NO_2 -Konzentration ebenso simuliert werden. Für die weiteren Experimente werden diese daher nicht mehr gezeigt.

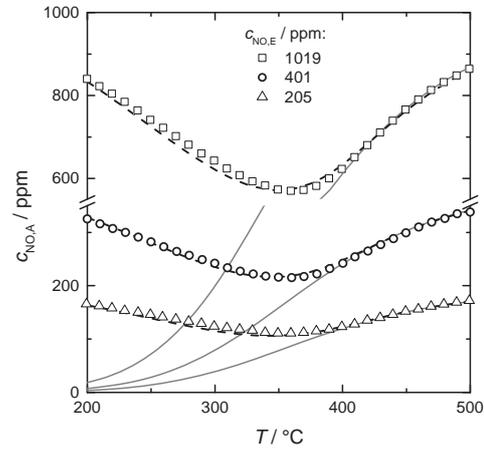


Abbildung 9.1: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen (Linien), Messdaten (Symbole) und Simulationen (unterbrochene Linien) der NO-Austrittskonzentration bei Variation der NO-Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,55 bar.

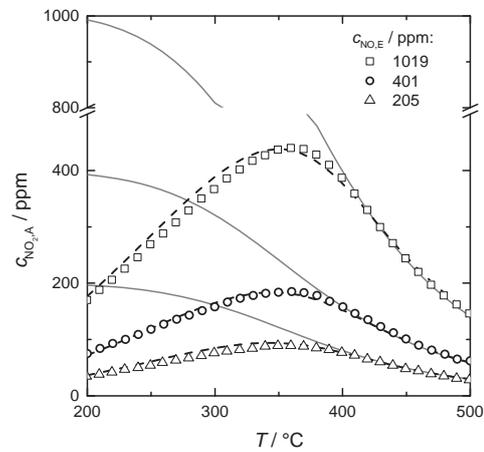


Abbildung 9.2: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen (Linien), Messdaten (Symbole) und Simulationen (unterbrochene Linien) der NO₂-Austrittskonzentration bei Variation der NO-Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,55 bar.

Abbildung 9.3 zeigt die Messdaten und Simulationen für unterschiedliche O_2 -Eintrittskonzentrationen. Durch die Anpassung der Reaktionsordnung von O_2 auf einen Wert von 0,75 kann der nicht lineare, beschleunigende Effekt von O_2 auf die NO-Oxidation beschrieben werden. Die beobachtete Hemmung von NO_2

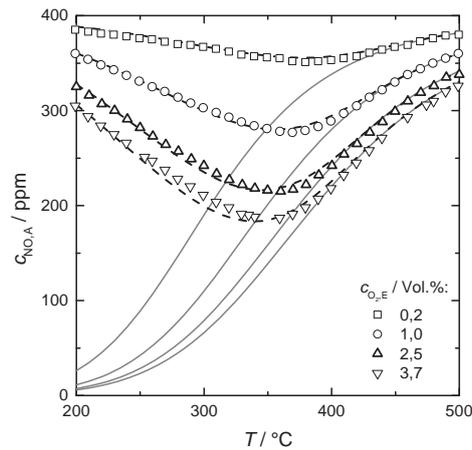


Abbildung 9.3: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen (Linien), Messdaten (Symbole) und Simulationen (unterbrochene Linien) der NO-Austrittskonzentration ($c_{NO,E} \approx 400$ ppm) bei Variation der O_2 -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,55 bar.

auf die Oxidation von NO wird durch die Implementierung der Hemmkonstante für NO_2 im kinetischen Ansatz und deren Anpassung berücksichtigt. Die Messdaten und Simulationen sind in Abbildung 9.4 dargestellt.

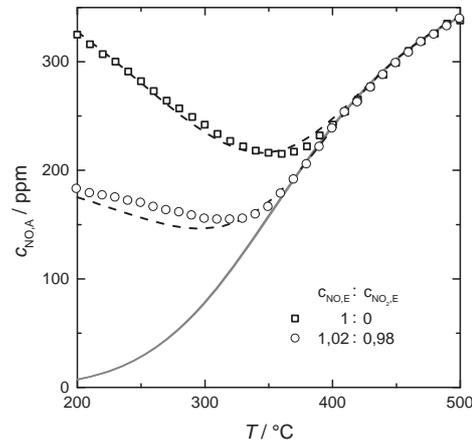


Abbildung 9.4: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen (Linien), Messdaten (Symbole) und Simulationen (unterbrochene Linien) der NO-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO}_x, \text{E}} \approx 400$ ppm) bei Variation des NO:NO₂-Eintrittsverhältnisses als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,55 bar.

Der Verlauf der NO-Austrittskonzentration kann bei Variation der H₂O-Eintrittskonzentration für Konzentrationen von 0,11 bis 1,07 Vol.% abgebildet werden (Abbildung 9.5). Die Messung in Abwesenheit von Wasserdampf kann mit dem entwickelten Reaktionsgeschwindigkeitsansatz jedoch nicht beschreiben werden. Im Abgas von Salpetersäureanlagen befindet sich allerdings immer Wasserdampf, daher hat die Messung in Abwesenheit von Wasser keine industrielle Relevanz und wird im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt. Die Messung ist nur der Vollständigkeit halber dargestellt. Der Einfluss des Druckes auf die NO-Oxidation wurde ebenfalls untersucht. Der entwickelte kinetische Ansatz kann die Verläufe der NO-Austrittskonzentration auch bei 3,5 und 6,63 bar beschreiben (Abbildung 9.6). Die erfolgreiche Beschreibung dieser Versuche ist ein besonders wichtiges Ergebnis, da bei diesen Experimenten alle Konzentrationen über die Änderung des Gesamtdruckes variiert werden.

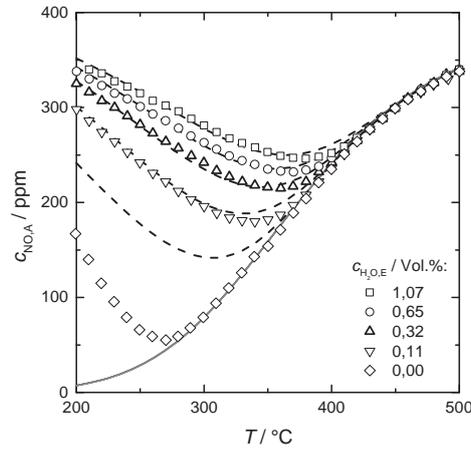


Abbildung 9.5: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen (Linien), Messdaten (Symbole) und Simulationen (unterbrochene Linien) der NO-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 400 \text{ ppm}$) bei Variation des H₂O-Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,55 bar.

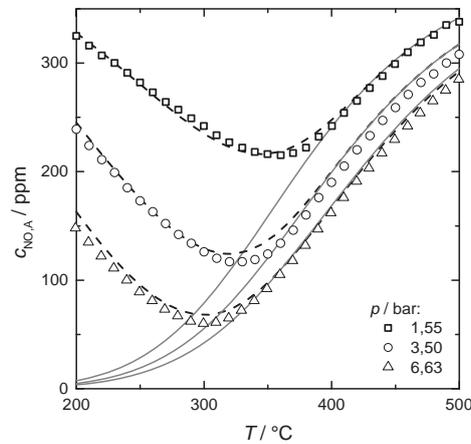


Abbildung 9.6: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen (Linien), Messdaten (Symbole) und Simulationen (unterbrochene Linien) der NO-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 400 \text{ ppm}$) bei Variation des Druckes als Funktion der Temperatur.

Zum Vergleich der simulierten und insgesamt 370 experimentell ermittelten NO-Austrittskonzentrationen ist das Paritätsdiagramm in Abbildung (9.7) dargestellt. Die Qualität der Simulationsergebnisse lässt sich anhand von Paritätsdiagrammen belegen. Dabei wird ein gemessener Wert (exp) gegen seinen durch das kinetische Modell ermittelte Wert (sim) aufgetragen. Je näher die resultierenden Punkte an der Winkelhalbierenden des Diagramms liegen, desto exakter ist die numerische Beschreibung. Die in Abwesenheit von Wasserdampf ermittelten Mess- und Simulationsdaten sind im Paritätsdiagramm nicht enthalten. Mit dem entwickelten Modell werden die Messdaten mit einem mittleren Fehler

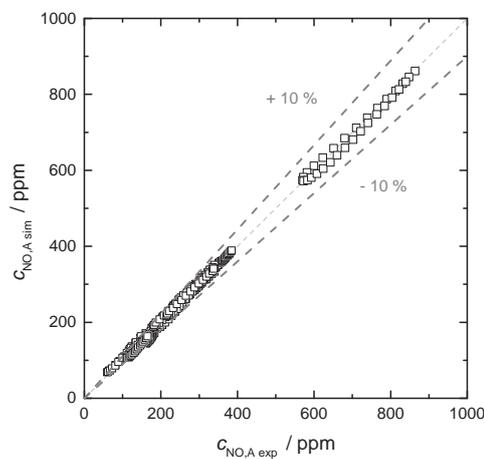


Abbildung 9.7: Paritätsdiagramm für die NO-Oxidation.

von $\pm 2,6\%$ beschrieben. Der Gültigkeitsbereich für die ermittelten kinetischen Koeffizienten ist in Tabelle 9.3 angegeben.

Tabelle 9.3: Gültigkeitsbereich des entwickelten Modells.

$c_{\text{NO}_x} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{H}_2\text{O}} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{O}_2} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	p / bar	$T / ^\circ\text{C}$
0,009 bis 0,045	0,0047 bis 0,477	0,080 bis 1,650	1,55 bis 6,63	200 bis 500

NH₃-Oxidation mit O₂

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass bei der NH₃-Oxidation mit O₂ am eingesetzten Eisen-Zeolith-Katalysator neben den Reaktanten NH₃ und O₂ auch der Einfluss von Wasserdampf zur kinetischen Beschreibung berücksichtigt werden muss. Der Einfluss der NH₃-Eintrittskonzentration muss durch die Anpassung ermittelt werden. Die beobachteten Effekte sind in Tabelle 9.4 zusammengefasst.

Tabelle 9.4: Beobachtete Einflüsse auf die NH₃-Oxidation mit O₂.

Eintritts- konzentration $c_{i,E}$	Effekt
H ₂ O	hemmend

Bisherige Arbeiten (vgl. Abschnitt 4.3) zur kinetischen Beschreibung der NH₃-Oxidation mit Sauerstoff berücksichtigen die eigentlich bekannte Hemmung durch Wasserdampf nicht. Jedoch haben die experimentellen Untersuchungen gezeigt, dass im für diese Arbeit relevanten Konzentrationsbereich die H₂O-Eintrittskonzentration einen nicht vernachlässigbaren Effekt auf die NH₃-Oxidation hat. Zur Beschreibung der Messdaten wird daher ein neuer kinetischer Ansatz entwickelt. Dieser basiert auf einem Potenzansatz unter Berücksichtigung der beobachteten Inhibierung von Wasserdampf.

$$r_{\text{NH}_3\text{-Ox.}} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{NH}_3}^s \cdot c_{\text{O}_2}^q}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^o} \quad (9.2)$$

Bei der Parameteranpassung stellte sich heraus, dass zur Beschreibung der Variation der NH₃-Eintrittskonzentration eine von 1 abweichende Reaktionsordnung (s) nötig ist. In Tabelle 9.5 sind für die durchgeführten Versuche die ermittelten, kinetischen Parameter aufgeführt (Bacher et al., 2015). Die Beschreibung der Messdaten mit dem entwickelten kinetischen Modell ist in Abbildung 9.8 bis 9.11 dargestellt. Zur Abbildung der NH₃-Austrittskonzentrationen bei unterschiedlichen NH₃-Eintrittskonzentrationen wurde durch Anpassung eine

Tabelle 9.5: Kinetische Parameter für die NH₃-Oxidation.

$k_0 / \frac{\text{mol}^{0,1} \cdot \text{m}^{2,7}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	s	q	$K_{\text{H}_2\text{O}} / \frac{\text{m}^{0,9}}{\text{mol}^{0,3}}$	o
$6,83 \cdot 10^5$	96,3	0,6	0,3	19,1	0,3

Reaktionsordnung für NH₃ von 0,6 ermittelt. Die Verläufe der NH₃-Austrittskonzentration als Funktion der Temperatur bei Variation der NH₃-Eintrittskonzentration sind in Abbildung 9.8 dargestellt. Wasserdampf zeigt einen nicht linearen, hemmenden Einfluss auf die NH₃-Oxidation. Damit die Inhibierung nicht stetig mit steigender H₂O-Konzentration ansteigt, wird die Abhängigkeit über eine Reaktionsordnung ($o = 0,3 < 1$) gedämpft. Auf diese Weise können die Verläufe der NH₃-Austrittskonzentration bei Variation der H₂O-Eintrittskonzentration abgebildet werden (Abbildung 9.9).

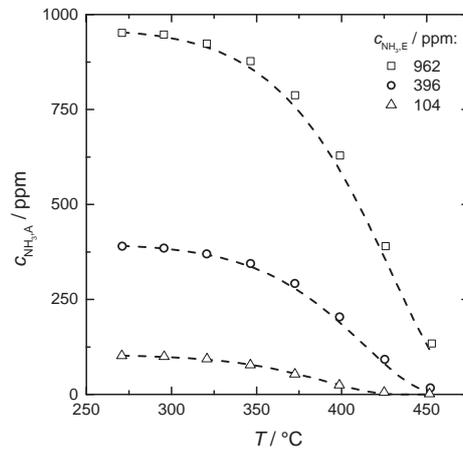


Abbildung 9.8: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 -Austrittskonzentration bei Variation der NH_3 -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

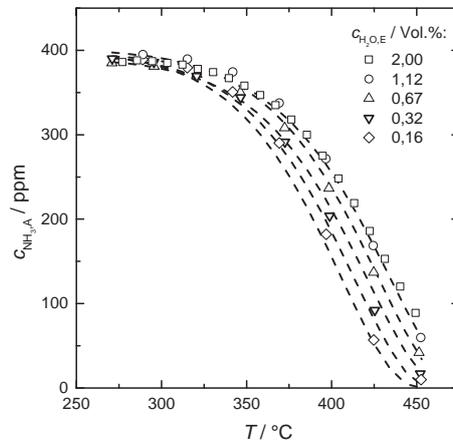


Abbildung 9.9: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 -Austrittskonzentration ($c_{\text{NH}_3,\text{E}} \approx 400$ ppm) bei Variation der H_2O -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

In Abbildung 9.10 sind die experimentellen und simulierten Verläufe der NH_3 -Austrittskonzentration als Funktion der Temperatur bei Variation der O_2 -Eintrittskonzentration dargestellt. Der beobachtete Einfluss der Eintrittskonzentration kann mithilfe einer Reaktionsordnung von 0,3 bezüglich der O_2 -Konzentration abgebildet werden.

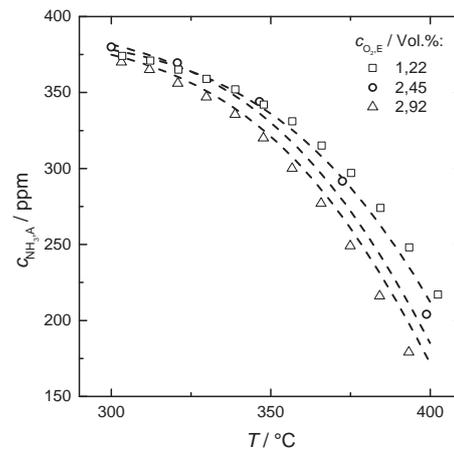


Abbildung 9.10: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 -Austrittskonzentration ($c_{\text{NH}_3,\text{E}} \approx 400$ ppm) bei Variation der O_2 -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

Bei Druckerhöhung auf 6,7 bar vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der NH_3 -Oxidation, d.h. die beschleunigende Wirkung der Druckerhöhung von NH_3 und O_2 überwiegt die inhibierende Wirkung der H_2O -Partialdruckerhöhung, bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen. Durch den entwickelten kinetischen Ansatz kann dieser Effekt ebenfalls simuliert werden. Die Verläufe der NH_3 -Austrittskonzentration bei Variation des Druckes sind in Abbildung 9.11 dargestellt.

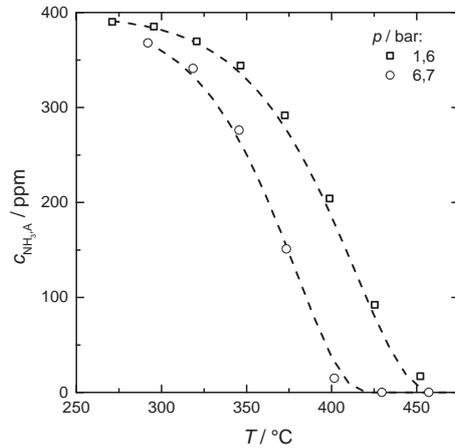


Abbildung 9.11: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 -Austrittskonzentration ($c_{\text{NH}_3,\text{E}} \approx 400$ ppm) bei Variation des Druckes als Funktion der Temperatur.

Zum Vergleich der simulierten und insgesamt 107 experimentell ermittelten NH_3 -Austrittskonzentrationen ist das Paritätsdiagramm in Abbildung 9.12 dargestellt. Mit dem entwickelten Modell werden die Messdaten mit einem mittleren Fehler von $\pm 7,3\%$ beschrieben. Der Gültigkeitsbereich für die ermittelten kinetischen Koeffizienten ist in Tabelle 9.6 angegeben.

Tabelle 9.6: Gültigkeitsbereich des entwickelten Modells.

$c_{\text{NH}_3} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{H}_2\text{O}} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{O}_2} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	p / bar	$T / ^\circ\text{C}$
0,007 bis 0,144	0,0113 bis 5,901	0,860 bis 11,449	1,6 bis 6,7	250 bis 450

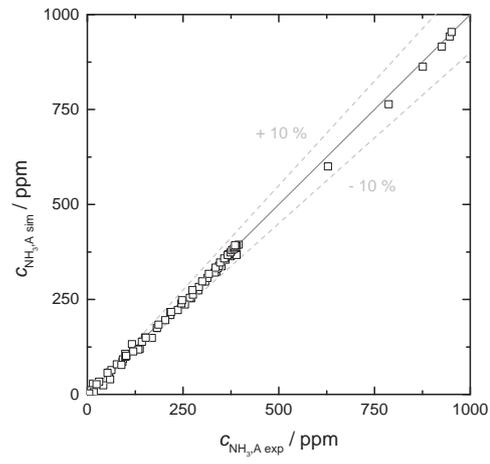


Abbildung 9.12: Paritätsdiagramm für die NH_3 -Oxidation.

NO_x-SCR

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass zur Abbildung der NO_x-SCR am eingesetzten Eisen-Zeolith-Katalysator nur die Reaktanten NH₃, NO, NO₂ und O₂ zur kinetischen Beschreibung berücksichtigt werden müssen. Des Weiteren muss bei der Reaktion ein überstöchiometrischer NH₃-Verbrauch berücksichtigt werden. Dieser zeigt eine Abhängigkeit von der NO- und O₂-Eintrittskonzentration, dem Eintrittsverhältnis NH₃:NO sowie dem Oxidationsgrad. Diese Einflüsse sind in Tabelle 9.7 zusammengefasst.

Tabelle 9.7: Beobachtete Einflüsse auf den beobachteten NH₃-Mehrverbrauch.

Eintrittskonzentration $c_{i,E}$	Effekt
NO	beschleunigend
O ₂	beschleunigend
NH ₃ :NO ↑	beschleunigend
NO ₂ :NO _x < 0,5	hemmend

Zur kinetischen Beschreibung der *Standard*-SCR sind bereits zahlreiche Arbeiten publiziert (vgl. Abschnitt 4.4). Es werden zwei verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet, der Eley-Rideal und der Potenzansatz. Da es sich bei der Abgasnachbehandlung von Salpetersäureanlagen um einen stationären Prozess handelt, müssen Sorptionsvorgänge zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt werden. Daher wird das dynamische Sorptionsverhalten von Ammoniak am Katalysator nicht explizit untersucht und es wird zur Abbildung der Messdaten folgender Potenzansatz verwendet.

$$r_{Standard-SCR} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{NH_3}^s \cdot c_{O_2}^q \cdot c_{NO}}{1 + K_{NH_3} \cdot c_{NH_3}^2} \quad (9.3)$$

Ab Temperaturen von 200 °C dominiert in Anwesenheit von NO₂ die *Fast*-SCR. Bei einem Oxidationsgrad < 0,5 läuft am Katalysator bis zum vollständigen Umsatz von NO₂ die *Fast*-SCR und erst im Anschluss die *Standard*-SCR ab (Iwasaki und Shinjoh, 2010). Diese Reaktion kann aufgrund ihrer hohen Ge-

schwindigkeit nicht gesondert untersucht werden. Zur Beschreibung der *Fast*-SCR wird ein allgemeiner Potenzansatz verwendet, der die Einflüsse der Reaktanten mit einer Reaktionsordnung von jeweils 1 berücksichtigt.

$$r_{Fast-SCR} = k_0 \cdot \exp \frac{-E_A}{R \cdot T} \cdot c_{NH_3} \cdot c_{NO} \cdot c_{NO_2} \quad (9.4)$$

In dieser Arbeit wird das Abgas einer stationären Salpetersäureanlage untersucht. Da dieses immer einen Oxidationsgrad $< 50\%$ aufweist, muss die NO_2 -SCR zur Beschreibung der durchgeführten Versuche nicht berücksichtigt werden. Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass bei Temperaturen ($T < 400^\circ C$), bei denen der eingesetzte Katalysator für die NH_3 -Oxidation nicht aktiv ist, zusätzlich zur Stöchiometrie der *Standard*-SCR NH_3 umgesetzt wird. Werden zur Beschreibung der durchgeführten Experimente nur die Reaktionsgeschwindigkeiten der *Standard*-SCR, der *Fast*-SCR und der NH_3 -Oxidation mit O_2 berücksichtigt, können die Messdaten nicht beschrieben werden. Eine beispielhafte Simulation unter Berücksichtigung der Gleichungen (9.3), (9.4) und (9.2) des Experimentes mit einem $NH_3:NO$ -Eintrittsverhältnis von 1,00 ist in Abbildung 9.13 dargestellt. NH_3 und NO werden nach dem Modell zu gleichen Anteilen am Katalysator umgesetzt. Über diesen Ansatz können die durchgeführten Versuche deshalb nicht beschrieben werden. Zur Berücksichtigung der temperaturabhängigen Stöchiometrien bildet Schuler (Schuler, 2009) im kinetischen Modell verschiedene stöchiometrische Koeffizienten ab, die in Kennfeldern hinterlegt sind. Die Arbeitsgruppe um Tronconi (Colombo et al., 2012) integriert zur Beschreibung des NH_3 -Mehrverbrauchs einen beschleunigenden Effekt von NO auf die NH_3 -Oxidation (vgl. Gleichung (4.37)). Arbeiten, die bisher zur kinetischen Beschreibung ebenfalls einen Potenzansatz verwendet haben, berücksichtigen den NH_3 -Mehrverbrauch nicht. Daher wird zur Abbildung des beobachteten temperaturabhängigen NH_3 -Mehrverbrauchs ein additiver Term in die Beschreibung der NH_3 -Oxidation integriert. Die Reaktionsgeschwindigkeit der NH_3 -Oxidation setzt sich somit wie folgt zusammen.

$$r_{NH_3-Ox.,ges.} = r_{NH_3-Ox.} + r_{NH_3-Mehrverbrauch} \quad (9.5)$$

Zur Beschreibung des NH_3 -Mehrverbrauchs wird wiederum ein Potenzansatz verwendet. Da es sich um eine Reaktion handelt, die nur gekoppelt mit der

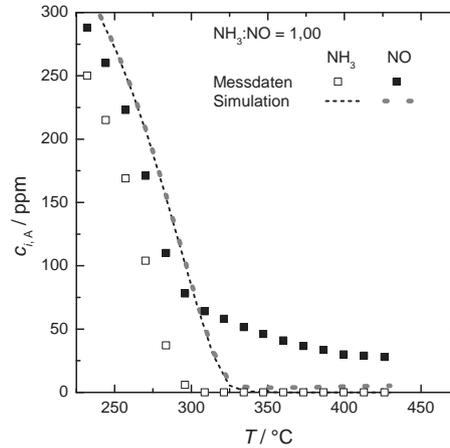


Abbildung 9.13: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und NO -Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 410 \text{ ppm}$) bei einem $\text{NH}_3:\text{NO}$ -Eintrittsverhältnis von 1,00 als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Standard-SCR auftritt, wird wie in Gleichung (9.3) eine Hemmung durch adsorbiertes NH_3 auf die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt. Der beobachtete Effekt der O_2 -Konzentration auf den NH_3 -Mehrverbrauch (Abbildung 7.10) wird durch die Reaktionsordnung bezüglich O_2 integriert.

$$r_{\text{NH}_3\text{-Mehrverbrauch}} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{O}_2}^q \cdot c_{\text{NO}}^w}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}^2} \quad (9.6)$$

Durch Anpassung an die Messdaten werden für die durchgeführten Versuche, die in Tabelle 9.8 dargestellten Parameter ermittelt (Bacher et al., 2015). Bei der Aktivierungsenergie der *Fast-SCR* handelt es sich um einen Literaturwert (Schuler, 2009). Die finalen Anpassungen der Parameter sind von Dr.-Ing. C. Perbandt und Dr.-Ing. S. Pinnow der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG durchgeführt worden.

Tabelle 9.8: Kinetische Parameter für die *Standard-*, *Fast-SCR* und den NH_3 -Mehrverbrauch.

Geschwindigkeitsansatz	k_0	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	s	q	w	$K_{\text{NH}_3} / \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$
(9.3)	$9,13 \cdot 10^{10} \frac{\text{m}^{9,18}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{2,06}}$	66,7	1,5	0,56	-	$4,73 \cdot 10^7$
(9.4)	$5,0 \cdot 10^7 \frac{\text{m}^9}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^2}$	36,0	-	-	-	-
(9.6)	$2,58 \cdot 10^4 \frac{\text{m}^{9,03}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{2,01}}$	48,0	-	0,98	1,03	$1,11 \cdot 10^4$

Die Beschreibung der Messdaten mit dem entwickelten kinetischen Modell ist in Abbildung 9.14 bis 9.18 dargestellt. Zur Beschreibung der beobachteten Inhibition der SCR-Aktivität mit steigender NH_3 -Konzentration ist die Integration einer Hemmkonstante im kinetischen Ansatz erforderlich. Durch Anpassung ergibt sich für NH_3 eine Reaktionsordnung von 1,5 und für die NH_3 -Konzentration zur Berücksichtigung der Hemmung eine Reaktionsordnung von 2. Während der Ermittlung der Parameter zur Beschreibung der Messdaten der *Standard-SCR* hat sich gezeigt, dass zur Beschreibung des NH_3 -Mehrverbrauchs ebenso eine Hemmung durch NH_3 benötigt wird. Die Verläufe der NO -Austrittskonzentration bei Variation des NH_3 : NO -Eintrittverhältnisses sind in Abbildung 9.14 dargestellt. Die Verläufe können für kleine ebenso wie für höhere NH_3 : NO -Eintrittverhältnisse abgebildet werden.

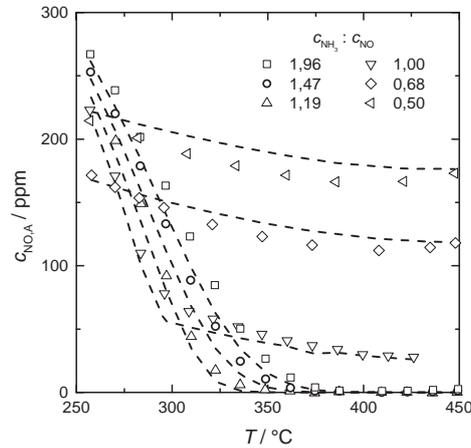


Abbildung 9.14: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NO-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 410$ ppm) bei Variation des NH_3 :NO-Eintrittsverhältnisses als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Die zugehörigen NH_3 -Konzentrationen sind in Abbildung 9.15 dargestellt. Bei NH_3 :NO-Eintrittsverhältnissen < 1 tritt kein NH_3 am Reaktorausstritt mehr auf. Bei Eintrittsverhältnissen > 1 ist ein charakteristischer Konzentrationsverlauf zu erkennen. Sobald NO am Reaktorausstritt nicht mehr auftritt, steigt die NH_3 -Austrittskonzentration mit steigender Temperatur wieder beziehungsweise sie wird konstant (\square). Ab Temperaturen > 400 °C sinkt wiederum die Austrittskonzentration durch das "Anlaufen" der NH_3 -Oxidation mit O_2 . Mit den ermittelten Parametern kann die Variation des NH_3 :NO-Eintrittsverhältnisses von 0,50 bis 1,96 dargestellt werden. Bei den durchgeführten Experimenten zeigte sich, dass die Variation der NO-Eintrittskonzentration mit einer Reaktionsordnung von 1 berücksichtigt werden kann. Die simulierten und experimentellen Verläufe der NH_3 - und NO-Austrittskonzentration sind in Abbildung 9.16 dargestellt. Sie können mit dem entwickelten Ansatz in guter Näherung beschrieben werden.

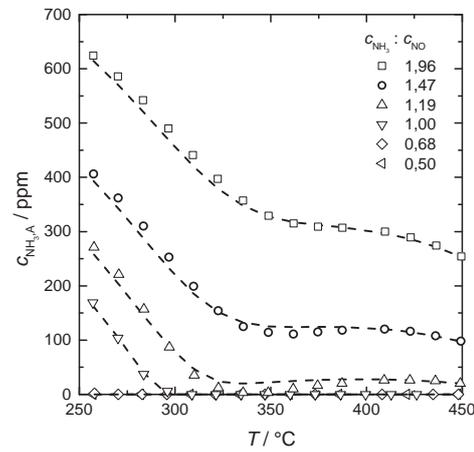


Abbildung 9.15: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 -Austrittskonzentration ($c_{\text{NO,E}} \approx 410$ ppm) bei Variation des NH_3 : NO -Eintrittsverhältnisses als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

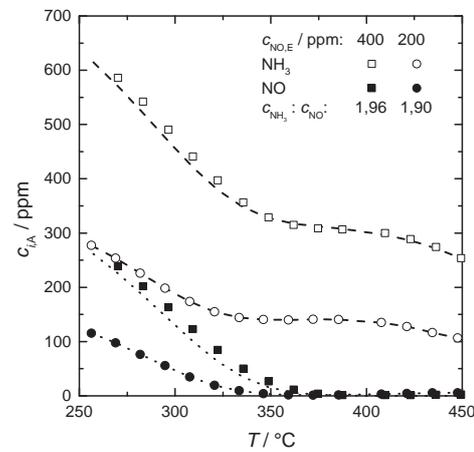


Abbildung 9.16: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und NO -Austrittskonzentration bei Variation der NO -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Die Erhöhung der O_2 -Eintrittskonzentration zeigt einen beschleunigenden Effekt sowohl auf die *Standard*-SCR als auch auf den zugehörigen NH_3 -Mehrverbrauch. Durch Anpassung wird für die Reaktionsordnung von O_2 im kinetischen Ansatz für die *Standard*-SCR und den NH_3 -Mehrverbrauch ein Wert von 0,56 bzw. 0,98 ermittelt. Für den NH_3 -Mehrverbrauch wird zusätzlich eine Reaktionsordnung von NO von 1,03 benötigt. In Abbildung 9.17 sind die Messdaten und die mittels der entwickelte Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung berechneten Konzentrationsverläufe bei Variation der O_2 -Konzentration von 1,46 bis 3,40 Vol.% dargestellt. Der Einfluss von O_2 auf den Umsatz von NH_3 und NO kann abgebildet werden. Die *Fast*-SCR konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht

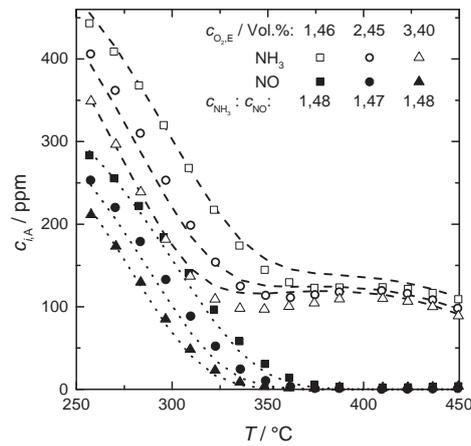


Abbildung 9.17: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und NO -Austrittskonzentration ($c_{NO,E} \approx 410$ ppm) bei Variation der O_2 -Eintrittskonzentration als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

explizit untersucht werden. Um ihren Einfluss auf die *Standard*-SCR zu untersuchen wird der Oxidationsgrad variiert. Durch Anpassung an diese Messreihen kann zur Beschreibung der *Fast*-SCR auf diese Weise ein Stoßfaktor ermittelt werden. Die experimentellen und simulierten Verläufe von NH_3 und NO sind in Abbildung 9.18 dargestellt. Durch die in Tabelle 9.8 ermittelten Parameter

lässt sich der Einfluss von NO_2 auf die *Standard*-SCR abbilden. Zum besseren

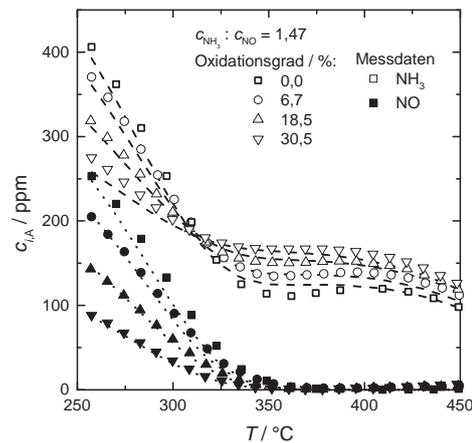


Abbildung 9.18: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und NO -Austrittskonzentration ($c_{\text{NO}_x,E} \approx 410$ ppm) bei Variation des Oxidationsgrades als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Verständnis der Beobachtungen sind in Abbildung 9.19 die Verläufe der NH_3 - und NO -Konzentration für die Reaktionsbedingungen von Abbildung 9.18 als Funktion der Länge der Katalysatorschüttung dargestellt. Bei Dosierung von NO_2 am Reaktoreintritt sinkt die NH_3 -Konzentration in Abhängigkeit von der NO_2 -Eintrittskonzentration stark ab. Die NH_3 -Konzentrationsverläufe schneiden sich bei einer Katalysatorschüttungslänge von ca. 8 mm. Am Reaktorausgang weisen diese jedoch für höhere NO_2 -Eintrittskonzentrationen höhere Konzentrationswerte auf. Dies kann durch die entsprechenden höheren durchschnittlichen NO -Konzentrationen im Reaktor erklärt werden, die zu einem höheren Umsatz von Ammoniak durch Oxidation führen. Abbildung 9.19 zeigt ebenfalls den Vergleich zwischen den Berechnungen mit und ohne (intrinsisch) Berücksichtigung von Stofftransportwiderständen. Unterschiede sind nur direkt am Reaktoreingang, in dem NO_2 noch vorhanden ist und somit die *Fast*-SCR auftritt, zu sehen. Dies verdeutlicht noch einmal, dass mit der gewählten Partikelfraktion

tatsächlich die intrinsische Kinetik am Katalysator bestimmt werden kann.

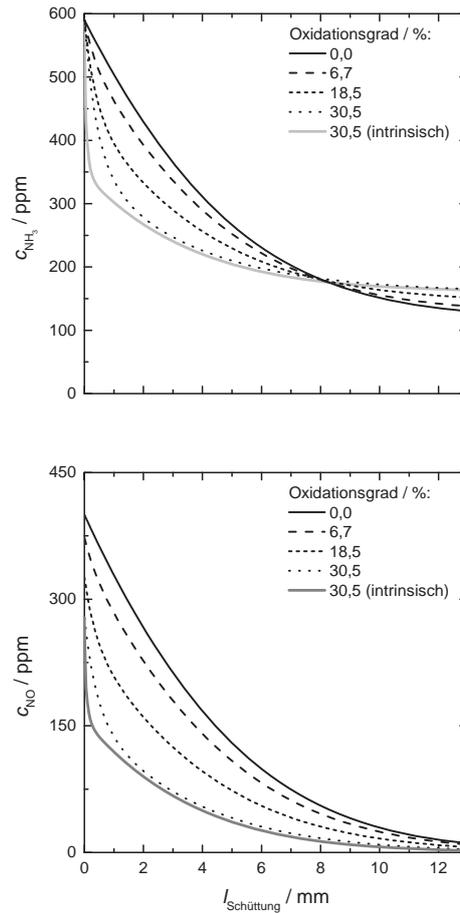


Abbildung 9.19: Simulationen (Linien) der NH_3 - und NO -Konzentration bei Variation des Oxidationsgrades als Funktion der Länge der Katalysatorschüttung für ein $\text{NH}_3:\text{NO}$ -Eintrittsverhältnis von 1,47, einer Temperatur von 343°C und einen Druck von 1,7 bar.

Zum Vergleich der simulierten und insgesamt 273 experimentell ermittelten

NH_3 - und NO -Austrittskonzentrationen ist das Paritätsdiagramm in Abbildung 9.20 dargestellt. Mit dem entwickelten Modell werden die Messdaten mit einem mittleren Fehler von $\pm 15\%$ beschrieben. Zur Bewertung der Güte der Anpassung muss berücksichtigt werden, dass die größten relativen Abweichungen bei sehr kleinen Austrittskonzentrationen (< 8 ppm) auftreten. Der Gültigkeitsbereich für die ermittelten kinetischen Koeffizienten ist in Tabelle 9.9 angegeben.

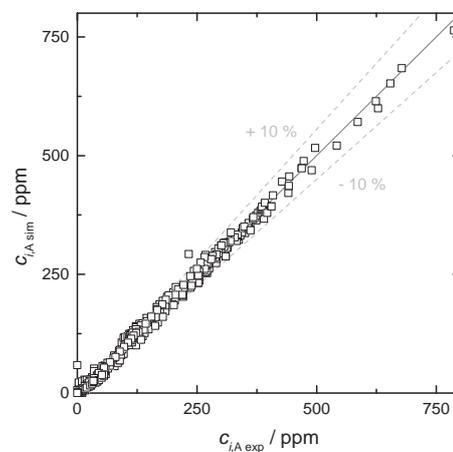


Abbildung 9.20: Paritätsdiagramm für die NO_x -SCR.

Tabelle 9.9: Gültigkeitsbereich des entwickelten Modells.

$c_{\text{NH}_3} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{NO}} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{NO}_2} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{O}_2} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$T / ^\circ\text{C}$
0,028 bis 0,056	0,014 bis 0,028	0,002 bis 0,009	1,028 bis 2,395	250 bis 450

Durch Berücksichtigung der äußeren und inneren Stofftransportphänomene im bestehenden Modell (vgl. Abschnitt 8.1) kann die intrinsisch ermittelte Kinetik zur Berechnung der Austrittskonzentrationen bei Variation der Katalysatorpartikelgröße verwendet werden. Zur Berechnung des Partikelvolumens (V_{Partikel})

und der Oberfläche der Partikel (A_{Partikel}) wird vereinfachend angenommen, dass die gebrochenen Katalysatorstücke kugelhähnlich sind. Die durchschnittlichen Geometriedaten des Extrudates wurden von Perbandt (Perbandt, 2011) über 100 zufällig ausgewählte Einzelstücke ermittelt. Die dabei für die Berechnungen bestimmten Abmessungen liegen im Anhang in Abbildung A.5 bei. Abbildung 9.21 zeigt die experimentellen und simulierten Verläufe der NO-Austrittskonzentration bei Variation der Partikelgröße. Die Messdaten der Katalysatorfraktion von 1,3 und 2,25 mm können über den gesamten Temperaturbereich abgebildet werden. Beim Konzentrationsverlauf für die Fraktion von 0,4 mm treten bis zu einer Temperatur < 400 °C geringe Abweichungen zwischen den Messdaten und der Simulation auf. Bei Temperaturen > 400 °C bildet das entwickelte Modell den experimentellen Verlauf für das Extrudat weniger genau ab. Es sagt einen höheren Umsatz an NO vorher und kann somit die Verlangsamung der *Standard-SCR* durch Stofftransportphänomene nicht exakt abbilden.

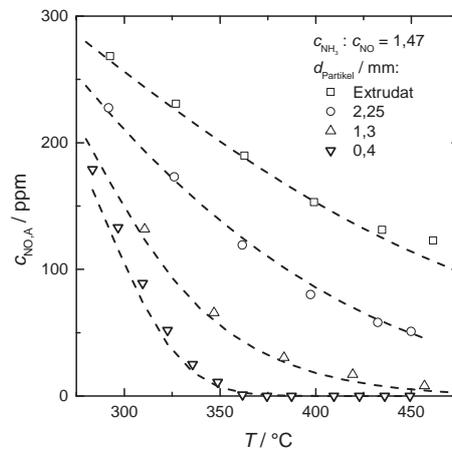


Abbildung 9.21: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NO-Austrittskonzentration ($c_{\text{NO},E} \approx 410$ ppm) bei Variation der Katalysatorpartikelgröße als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

Die zugehörigen Verläufe der NH_3 -Austrittskonzentration sind in Abbildung 9.22 dargestellt. Das entwickelte Modell bildet die Veränderung der Konzentrationsverläufe ab. Geringe Abweichungen bestehen für die untersuchten Fraktionen im mittleren Temperaturbereich. Unter Berücksichtigung der getroffenen vereinfachenden Annahmen können die experimentell ermittelten Verläufe der NO - und NH_3 -Austrittskonzentration mit dem entwickelten Modell insgesamt sehr zufriedenstellend berechnet werden.

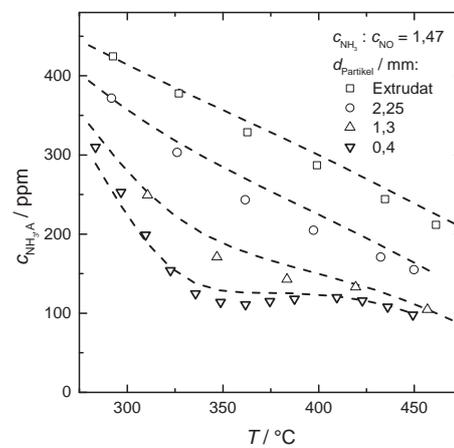


Abbildung 9.22: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 -Austrittskonzentration ($c_{\text{NO}, \text{E}} \approx 410 \text{ ppm}$) bei Variation der Katalysatorpartikelgröße als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,7 bar.

N₂O-SCR

Neben der bereits diskutierten NO_x-SCR läuft in Anwesenheit von N₂O und NH₃ im Abgasstrom auch die N₂O-SCR am eingesetzten Katalysator ab. Die durchgeführten Experimente zeigen, dass neben den Reaktionspartnern NH₃ und N₂O auch H₂O und O₂ einen Einfluss auf die Reaktion haben. Die beobachteten Effekte sind in Tabelle 9.10 zusammengefasst.

Tabelle 9.10: Beobachtete Einflüsse auf die N₂O-SCR.

Eintritts- konzentration $c_{i,E}$	Effekt
H ₂ O	schwach hemmend
O ₂	hemmend ab $T > 360$ °C

Zur kinetischen Beschreibung gibt es im Gegensatz zur *Standard*-SCR und *Fast*-SCR nur wenige Arbeiten in der Literatur (vgl. Abschnitt 4.5). Bisherige Arbeiten basieren weitgehend auf einem Eley-Rideal-Mechanismus und berücksichtigen weder den Einfluss von NH₃, O₂ noch von H₂O. Daher wird in der vorliegenden Arbeit zur Beschreibung der Messdaten ein Reaktionsgeschwindigkeitsansatz basierend auf den entwickelten Ansätzen zur Beschreibung der NO_x-SCR verwendet. Es handelt sich hier wiederum um einen Potenzansatz mit Berücksichtigung der beobachteten Hemmung von NH₃. Die Berücksichtigung des Einflusses von Wasserdampf ist zur Beschreibung der Messdaten nicht erforderlich, da H₂O nur einen schwach hemmenden Einfluss hat und sich bei der Parameterermittlung zeigt, dass der Term keinen signifikanten Einfluss auf die Güte der Anpassung hat.

$$r_{\text{N}_2\text{O-SCR}} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}^2} \quad (9.7)$$

Am Katalysator läuft ebenfalls die N₂O-Zersetzung ab, die über nachstehenden einen parallelen Reaktionsgeschwindigkeitsansatz berücksichtigt wird, der auf entsprechenden Arbeiten von Perbandt (Perbandt, 2011) basiert.

$$r_{\text{N}_2\text{O-Zers.}} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{N}_2\text{O}}^f}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^o} \quad (9.8)$$

Die durch Anpassung an die Messdaten ermittelten Parameter sind in Tabelle 9.11 dargestellt. Die Parameter für die Zersetzung angepasst auf den eingesetzten Eisen-Zeolith-Katalysator zur NO_x -Reduktion sind von der ThyssenKrupp Industrial Solutions AG zur Verfügung gestellt worden.

Tabelle 9.11: Kinetische Parameter für die N_2O -SCR und die N_2O -Zersetzung.

Geschwindigkeitsansatz	Parameter				
(9.7)	$k_0 / \frac{\text{m}^6}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}}$	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$K_{\text{NH}_3} / \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$		
	$5,26 \cdot 10^{15}$	168,3	$1,74 \cdot 10^5$		
(9.8)	$k_0 / \frac{\text{mol}^{0,43} \cdot \text{m}^{1,71}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	f	$K_{\text{H}_2\text{O}} / \frac{\text{m}^{2,1}}{\text{mol}^{0,7}}$	o
	$4,50 \cdot 10^8$	168,0	0,57	4,19	0,7

Die Beschreibung der Messdaten mit dem entwickelten kinetischen Modell ist in Abbildung 9.23 bis 9.27 dargestellt. In Abbildung 9.23 sind die Verläufe für eine N_2O -Eintrittskonzentration von 250 ppm bei Variation des $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$ -Eintrittsverhältnisses dargestellt. Durch die Integration der Hemmkonstante für NH_3 und Anpassung dieser an die Messdaten können die Verläufe der N_2O -Austrittskonzentration und die zugehörigen NH_3 -Austrittskonzentrationen (Abbildung 9.24) beschrieben werden.

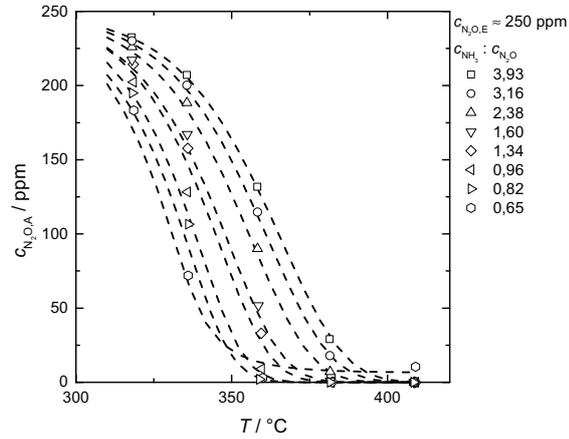


Abbildung 9.23: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der N₂O-Austrittskonzentration in Abwesenheit von O₂ bei Variation des NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnisses als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

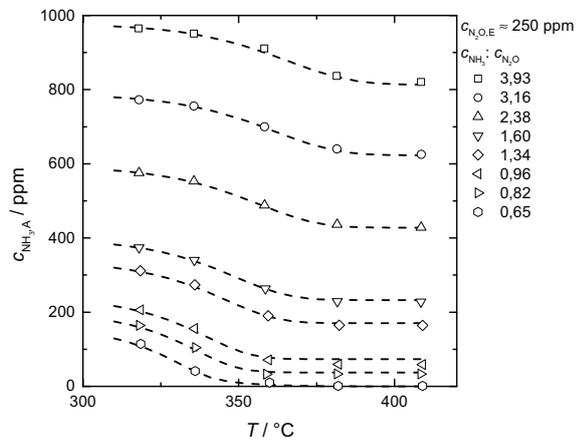


Abbildung 9.24: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH₃-Austrittskonzentration in Abwesenheit von O₂ bei Variation des NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnisses als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

Bei den durchgeführten Experimenten zeigt sich, dass die Variation der N_2O -Eintrittskonzentration mit einer Reaktionsordnung von 1 erfasst werden kann. Die experimentellen und simulierten Verläufe der N_2O - und NH_3 -Austrittskonzentration bei Variation des $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$ -Eintrittsverhältnisses für eine N_2O -Eintrittskonzentration von 600 ppm sind in Abbildung 9.25 und 9.26 dargestellt.

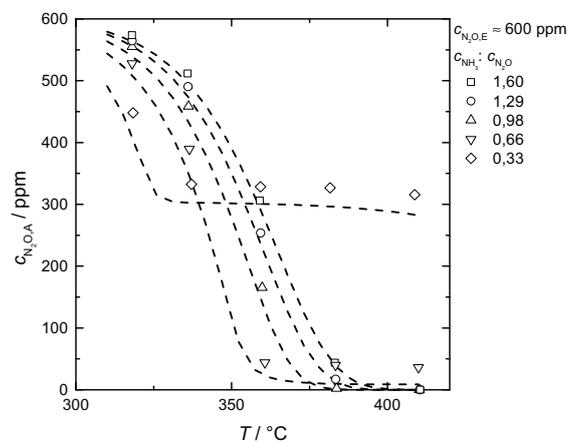


Abbildung 9.25: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der N_2O -Austrittskonzentration in Abwesenheit von O_2 bei Variation des $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$ -Eintrittsverhältnisses als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

Für beide untersuchten N_2O -Eintrittskonzentrationen (250 und 600 ppm) in Abwesenheit von O_2 fällt auf, dass bei Eintrittsverhältnissen < 1 die Verläufe der N_2O -Austrittskonzentration weniger exakt als die zugehörigen NH_3 -Verläufe beschrieben werden können. Bisher ist ungeklärt, warum bei diesen Eintrittsverhältnissen scheinbar, abweichend von der in Gleichung (4.53) dargestellten Stöchiometrie, zu viel NH_3 umgesetzt wird. Ein Grund könnte darin liegen, dass sich in den eingesetzten Prüfgasen für N_2O kleinste Mengen von O_2 befinden, die diesen NH_3 -Mehrverbrauch hervorrufen. Diese Vermutung wird im Anschluss noch näher diskutiert.

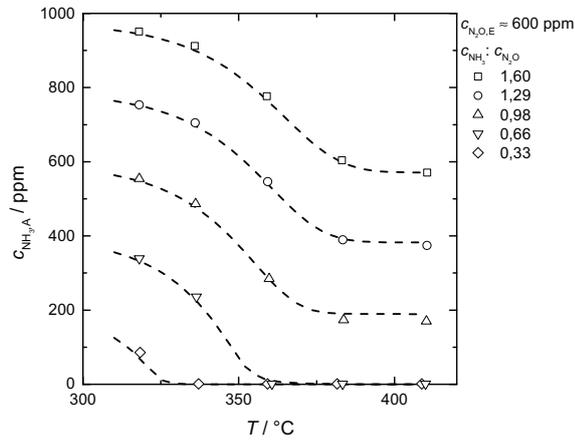


Abbildung 9.26: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 -Austrittskonzentration in Abwesenheit von O_2 bei Variation des NH_3 : N_2O -Eintrittsverhältnisses als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

Bei Erhöhung des Druckes auf 6,7 bar für ein NH_3 : N_2O -Eintrittsverhältnis von $\approx 0,66$ wird der Umsatz von NH_3 und N_2O geringfügig erhöht. Die Ergebnisse der Variation des Druckes sind in Abbildung 9.27 dargestellt, sie können durch das entwickelte Modell wiederum abgebildet werden. Auch hier fällt allerdings ein zusätzlicher NH_3 -Verbrauch auf.

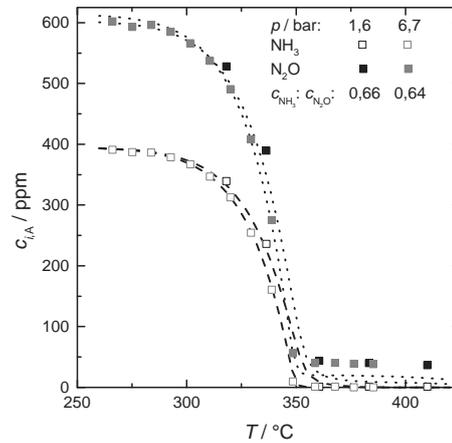


Abbildung 9.27: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und N_2O -Austrittskonzentration ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 600$ ppm) in Abwesenheit von O_2 bei Variation des Druckes als Funktion der Temperatur.

Einfluss von Sauerstoff auf die N_2O -SCR:

Zur Untersuchung des O_2 -Einflusses auf die N_2O -SCR wurden ebenfalls Versuche durchgeführt. Bei den Experimenten in Anwesenheit von O_2 zeigt sich, dass bei Temperaturen < 400 °C der NH_3 -Umsatz höher ist, als der Stöchiometrie der N_2O -SCR entspricht. Werden zur Beschreibung der Versuche in Anwesenheit von O_2 nur die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der N_2O -SCR, der N_2O -Zersetzung und der NH_3 -Oxidation mit O_2 berücksichtigt, können die Messdaten nur mit sehr unzureichender Genauigkeit beschrieben werden. Eine beispielhafte Simulation bei Berücksichtigung der Gleichungen (9.7), (9.8) und (9.2) der Messreihe für ein $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$ -Eintrittsverhältnis von 0,64 in Anwesenheit von O_2 (2,5 Vol.%) ist in Abbildung 9.28 dargestellt. Auch wenn der Verlauf der NH_3 -Austrittskonzentration mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden kann, ist die Beschreibung der N_2O -Austrittskonzentration jedoch weder qualitativ noch quantitativ befriedigend. Das entwickelte Modell sagt für Temperaturen von 300 bis 470 °C einen zu großen N_2O -Umsatz am Katalysator vorher. Der berechnete Konzentrationsverlauf von N_2O zeigt den typischen

Verlauf für Messungen in Abwesenheit von O_2 . Die Messung für eine O_2 -Konzentration von 2,5 Vol.% hingegen zeigt für vollständigen Umsatz von NH_3 einen N_2O -Verlauf, der linear mit der Temperatur abfällt. Durch Kombination der entwickelten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze sind Messungen in Anwesenheit von O_2 offensichtlich nicht abbildbar. Daher werden diese Versuche im anschließenden Abschnitt separat betrachtet und der Effekt von O_2 auf die N_2O -SCR diskutiert. Zum Vergleich der simulierten und insgesamt 184 experimentell er-

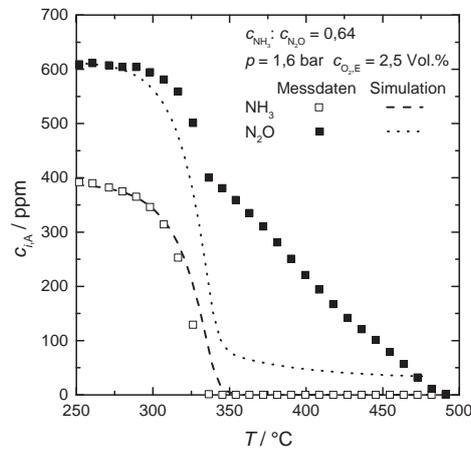
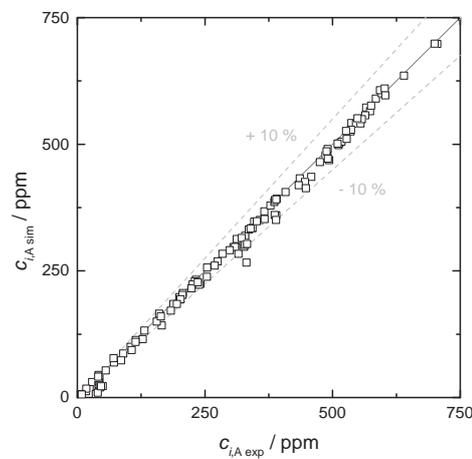


Abbildung 9.28: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und N_2O -Austrittskonzentration ($c_{N_2O,E} \approx 615$ ppm) für eine O_2 -Eintrittskonzentration von 2,5 Vol.% als Funktion der Temperatur für einen Druck von 1,6 bar.

mittelten NH_3 - und NO -Austrittskonzentrationen in Abwesenheit von O_2 ist das Paritätsdiagramm in Abbildung 9.29 dargestellt. Mit dem entwickelten Modell werden die Messdaten mit einem mittleren Fehler von $\pm 8,2\%$ beschrieben. Der Gültigkeitsbereich für die ermittelten kinetischen Koeffizienten ist in Tabelle 9.12 angegeben.

Tabelle 9.12: Gültigkeitsbereich des entwickelten Modells.

$c_{\text{NH}_3} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{N}_2\text{O}} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	$c_{\text{O}_2} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	p/bar	$T/^\circ\text{C}$
0,014 bis 0,118	0,018 bis 0,177	0	1,6 bis 6,7	270 bis 410

Abbildung 9.29: Paritätsdiagramm für die N₂O-SCR in Abwesenheit von O₂.

Weitere Arbeiten zur kinetischen Simulation des Einflusses von O₂ auf die N₂O-SCR

Kieger und Mitarbeiter (Mauvezin et al., 1999) haben bisher als einzige Gruppe Untersuchungen zur N₂O-Reduktion an Eisen-Zeolithen in der Literatur vorgestellt (vgl. Abschnitt 4.5). Sie vermuten (Delahay et al., 2002), dass an Eisen-Zeolith-Katalysatoren in Anwesenheit von Sauerstoff zusätzlich zur bekannten 2:3-Stöchiometrie (Gleichung (4.53)) folgende 1:1-Stöchiometrie ebenfalls abläuft.



Für die Parameteranpassung der Messdaten der N₂O-SCR in Anwesenheit von O₂ wurde diese Stöchiometrie nun zusätzlich in das Modell integriert. Der beobachtete NH₃-Mehrverbrauch kann auch durch diese zusätzliche Reaktion nicht abgebildet werden, da über Gleichung (9.9) NH₃ und N₂O zu gleichen Anteilen umgesetzt werden und damit ein insgesamt zu hoher N₂O-Umsatz resultiert.

In einem weiteren Ansatz wurde daher versucht, den zur 2:3-Stöchiometrie der N₂O-SCR zusätzlich umgesetzten Ammoniak analog zur NO_x-SCR über die Integration eines additiven Terms bei der NH₃-Oxidation (9.5) zu beschreiben. Für die Beschreibung der N₂O-SCR wird ein Potenzansatz, nach der stöchiometrischen Gleichung (4.53), mit Berücksichtigung der Hemmung durch NH₃ verwendet.

$$r_{\text{N}_2\text{O-SCR}} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}^2} \quad (9.10)$$

Zur Beschreibung des stöchiometrischen NH₃-Mehrverbrauchs wird die Reaktionsgeschwindigkeit der einzeln untersuchten NH₃-Oxidation mit O₂ (9.2) um folgenden Term erweitert.

$$r_{\text{NH}_3\text{-Mehrverbrauch}} = \frac{k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot c_{\text{O}_2}^g}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}^2} \quad (9.11)$$

Die durch Anpassung an die durchgeführten Messungen in Anwesenheit von O₂ ermittelten Parameter sind in Tabelle 9.13 gezeigt.

Bei der Parameterermittlung zeigt sich, dass zur Beschreibung der Messungen in Anwesenheit von O₂ verglichen mit den kinetischen Parametern in Abwesenheit von O₂ eine um $18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ erhöhte Aktivierungsenergie benötigt wird. Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der ebenfalls ablaufenden Zersetzung wird wiederum Gleichung (9.8) mit den in Tabelle 9.13 dargestellten Parametern verwendet. Die Beschreibung der Messdaten mit dem entwickelten kinetischen Modell ist in Abbildung 9.30 bis 9.33 dargestellt. In Abbildung 9.30 sind die experimentellen und simulierten Verläufe der NH₃- und N₂O-Austrittskonzentration für ein NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnis von 0,64 bei einem Druck von 1,6 und 6,7 bar dargestellt. Mit dem entwickelten Reaktionsgeschwindigkeitsansatz

Tabelle 9.13: Kinetische Parameter für die N₂O-SCR in Anwesenheit von O₂ und dem NH₃-Mehrverbrauch.

Geschwindigkeitsansatz		Parameter		
(9.10)	$k_0 / \frac{\text{m}^6}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}}$	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$K_{\text{NH}_3} / \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$	
	$8,72 \cdot 10^{16}$	186,0	$2,06 \cdot 10^5$	
(9.11)	$k_0 / \frac{\text{mol}^{0,43} \cdot \text{m}^{1,71}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}}$	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	q	$K_{\text{NH}_3} / \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$
	$6,19 \cdot 10^{11}$	128,4	0,33	$2,39 \cdot 10^5$

kann nun sowohl die NH₃- als auch die N₂O-Austrittskonzentration beschrieben werden.

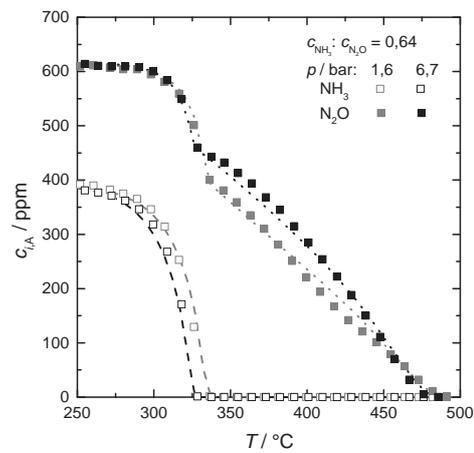


Abbildung 9.30: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH₃- und N₂O-Austrittskonzentration ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 615$ ppm) für ein NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnis von 0,64 bei Variation des Druckes und einer O₂-Eintrittskonzentration von 2,5 Vol.% als Funktion der Temperatur.

Abbildung 9.31 zeigt die Ergebnisse der Variation des Druckes für ein $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$ -Eintrittsverhältnis von 0,95. Bei dieser Messung wird die NH_3 -Eintrittskonzentration auf 583 ppm angehoben. Der entwickelte Ansatz kann die gemessenen Austrittskonzentrationen für das NH_3 zu N_2O Verhältnis von 0,95 in Anwesenheit von O_2 ebenfalls abbilden.

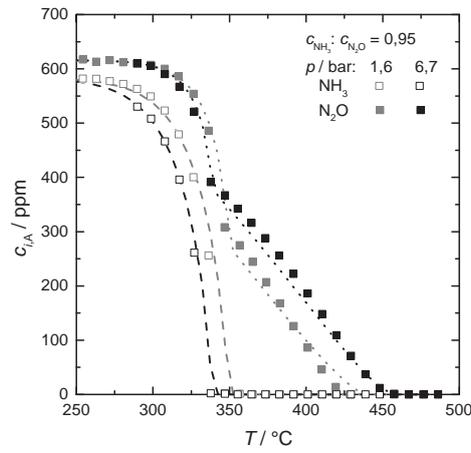


Abbildung 9.31: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und N_2O -Austrittskonzentration ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 615$ ppm) für ein $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$ -Eintrittsverhältnis von 0,95 bei Variation des Druckes als Funktion der Temperatur.

Die durchgeführten Experimente zeigen weiterhin, dass der beobachtete NH_3 -Mehrverbrauch bei der N_2O -SCR ebenso wie bei der *Standard*-SCR von der O_2 -Eintrittskonzentration abhängt. Die Konzentrationsverläufe für NH_3 und N_2O bei einer sehr kleinen O_2 -Eintrittskonzentration von 0,26 Vol.% sind in Abbildung 9.32 dargestellt. Auch diese können durch die Integration des additiven Terms zur Beschreibung der NH_3 -Oxidation ausreichend gut beschrieben werden. Der Verlauf der N_2O -Konzentration wird sehr genau abgebildet. Der simulierte Verlauf der NH_3 -Konzentration hingegen weicht von den Messdaten ab. Das Modell sagt einen geringeren Umsatz an NH_3 als experimentell ermittelt voraus.

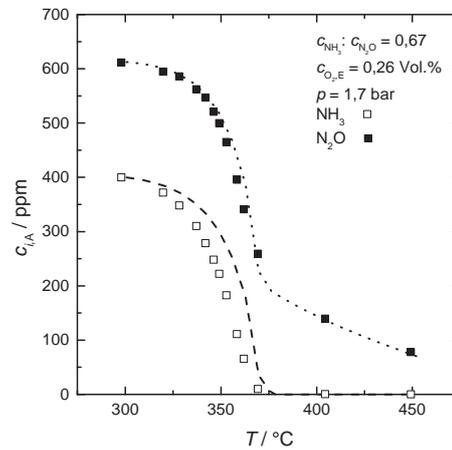


Abbildung 9.32: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und N_2O -Austrittskonzentration ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 600 \text{ ppm}$) als Funktion der Temperatur.

Abbildung 9.33 zeigt einen entsprechenden Versuch für eine O_2 -Eintrittskonzentration von 0,26 Vol.% und einen Druck von 6,7 bar. Durch die Druckerhöhung verstärken sich die Abweichungen der Simulation vom Experiment. Der simulierte Umsatz beider Komponenten ist bis zu einer Temperatur von 370 °C zu gering. Sobald kein NH_3 mehr am Reaktoraustritt auftritt, kann jedoch der N_2O -Verlauf wiederum beschrieben werden. In Summe kann der Verlauf der experimentell ermittelten N_2O - und NH_3 -Austrittskonzentration damit nicht mit ausreichender Genauigkeit abgebildet werden.

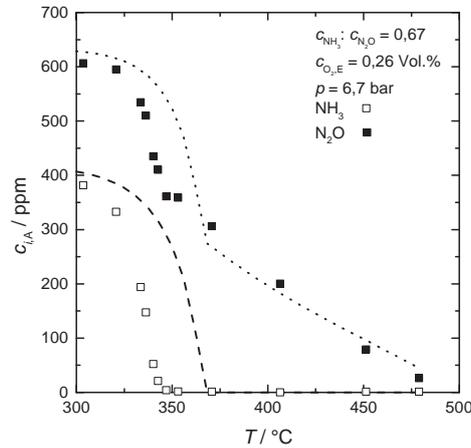


Abbildung 9.33: Messdaten (Symbole) und Simulationen (Linien) der NH_3 - und N_2O -Austrittskonzentration ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 600$ ppm) als Funktion der Temperatur.

Die diskutierten Ergebnisse zeigen, dass mit dem entwickelten Modell der Einfluss der N_2O - und NH_3 -Konzentration in Anwesenheit von einer konstanten O_2 -Eintrittskonzentration von 2,5 Vol.% auch bei Variation des Druckes abgebildet werden kann (vgl. Abbildung 9.30 und 9.31). Die Variation der O_2 -Konzentration kann jedoch nur für einen begrenzten Konzentrationsbereich mit ausreichender Güte dargestellt werden. Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 9.34 der Vergleich zwischen den simulierten und experimentell ermittelten NH_3 - und N_2O -Konzentrationen dargestellt. Die größten Abweichungen treten hier bei den Versuchen mit Variation der O_2 -Eintrittskonzentration ($\neq 2,5$ Vol.%) auf.

Für eine ausreichend gute Beschreibung dieser Reaktion und zum besseren Verständnis des am Katalysator ablaufenden Reaktionsmechanismus wäre es hilfreich, detailliertere Studien basierend auf den Arbeiten der Gruppe um Kieger (Mauvezin et al., 2000) durchzuführen. Anschließend könnten durch Berücksichtigung aller am Katalysator ablaufenden Reaktionen bei der N_2O -SCR in Anwesenheit von O_2 entsprechende kinetische Ansätze entwickelt und durch Parameterermittlung an die vorhandenen Messdaten angepasst werden.

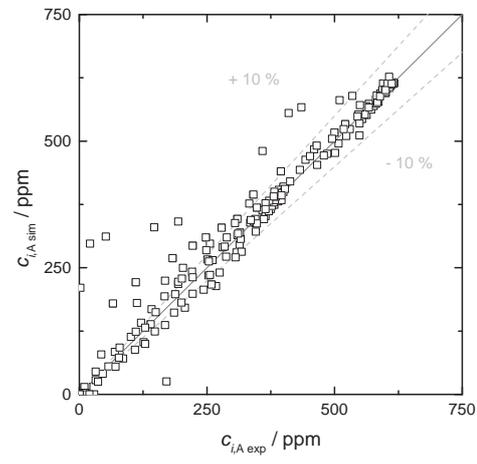


Abbildung 9.34: Paritätsdiagramm für die N_2O -SCR in Anwesenheit von O_2 .

10 Fazit

In dieser Arbeit wurde erstmalig der Einfluss von Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Wasserdampf und Sauerstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation für Temperaturen von 200 bis 500 °C an einem Eisen-Zeolith-Katalysator untersucht. Unter Berücksichtigung der beobachteten Einflüsse und durch Anpassung der kinetischen Parameter an die Messdaten kann die komplette Versuchsmatrix mit einem mittleren Fehler von $\pm 2,6\%$ beschrieben werden.

Beim Einsatz des Reduktionsmittels Ammoniak läuft neben den Reduktionsreaktionen ebenfalls die NH_3 -Oxidation mit O_2 an Eisen-Zeolith-Katalysatoren ab. Diese ist bezüglich der Einflüsse von Ammoniak, Sauerstoff und Wasserdampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht worden. Die beobachteten Effekte wurden bei der Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung berücksichtigt und die kinetischen Parameter durch Anpassung an die Messdaten ermittelt. Es handelt sich hierbei um die erste kinetische Beschreibung mit Berücksichtigung des inhibierenden Effekts durch Wasserdampf. Die durchgeführten Experimente werden mit einem mittleren Fehler von $\pm 7,3\%$ beschrieben.

Zur Ermittlung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x am Eisen-Zeolith-Katalysator sind Untersuchungen zu den Einflüssen von Ammoniak, Stickstoffmonoxid, -dioxid, Sauerstoff und Wasserdampf durchgeführt worden. Im Unterschied zu den Oxidationsreaktionen muss bei dieser Reaktion kein Einfluss von Wasserdampf berücksichtigt werden. Zur kinetischen Beschreibung dieser Reduktion reicht die Stöchiometrie der *Standard-SCR* nicht aus, da außerdem ein zusätzlicher Ammoniakverbrauch auftritt, der nicht durch die ebenfalls ablaufende NH_3 -Oxidation mit O_2 abbildbar ist. Der überstöchiometrische Ammoniakverbrauch wird mittels eines additiven Terms der Ammoniak-Oxidation integriert. Mit den durch Anpassung ermittelten kinetischen Parametern werden die Messdaten mit einem mittleren

Fehler von $\pm 15\%$ beschrieben. Die durch Variation der Partikelgröße experimentell bestimmten Stofftransporteinflüsse werden durch ein mathematisches Modell berücksichtigt, in dem die äußeren und inneren Stofftransporteinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit hinterlegt sind. Die Messdaten und auch die Konzentrationsprofile im stagnierenden Film und Katalysatorkorn können somit in Abhängigkeit der Partikelgröße durch Simulation dargestellt werden.

In Anwesenheit aller zu berücksichtigenden Komponenten im Salpetersäureabgas läuft zusätzlich zur NO_x -SCR auch die N_2O -SCR am Eisen-Zeolith-Katalysator ab. Die Reduktion von N_2O mit NH_3 ist in Ab- und Anwesenheit von O_2 untersucht worden. Dabei sind die Einflüsse von Ammoniak, Distickstoffmonoxid und Wasserdampf betrachtet worden. Unter Berücksichtigung der beobachteten Einflüsse der Reduktion in Abwesenheit von O_2 wurde ein Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit entwickelt. Mit den an die Messdaten angepassten, kinetischen Parameter können die Experimente mit einem mittleren Fehler von $\pm 8,2\%$ beschrieben werden. Auch zur Beschreibung der N_2O -SCR in Anwesenheit von O_2 ist eine Gleichung basierend auf den erlangten Kenntnissen der *Standard*-SCR zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit entwickelt worden. Die Versuchsmatrix kann mit den entwickelten Ansätzen nur bezüglich des Einflusses von NH_3 und N_2O bei einem konstanten Sauerstoffgehalt ausreichend genau beschrieben werden. Zur Beschreibung des Einflusses von O_2 müssen noch weitere Studien zum am Katalysator ablaufenden Reaktionsmechanismus unternommen werden.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass die am Eisen-Zeolith-Katalysator ablaufenden Reaktionen durch systematische Variation der Parameter Eintrittskonzentrationen, Temperatur, Druck und Partikelgröße mithilfe von neu entwickelten kinetischen Ansätzen beschrieben werden können. Auch hat sich das gewählte Konzept der separaten Bestimmung einzelner Reaktionskinetiken und nachfolgender Überlagerung bewährt.

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze ermöglichen in Kombination mit den Ergebnissen von Perbandt (Perbandt, 2011) die Auslegung eines industriellen, zweistufigen (N_2O -Zersetzungs- und NO_x -Reduktionsstufe) EnviNOx[®]-Verfahrens in den untersuchten Konzentrationsbereichen.

11 Ausblick

Das EnviNOx[®]-Verfahren ist eine Technologie, die zur Verbesserung der Luftgüte beiträgt. Durch die Charakterisierung der einzeln am Katalysator ablaufenden Reaktionen und die Untersuchung der Einflüsse der im HNO₃-Abgas enthaltenen Komponenten (O₂, H₂O, N₂O, NO, NO₂) kann das Reaktionsnetz besser verstanden und eine Übertragung auf abweichende Abgaszusammensetzungen erleichtert werden.

Die Vorgehensweisen von Perbandt (Perbandt, 2011) und dieser Arbeit zeigen, dass durch Untersuchung einzelner Einflüsse Abgasverfahren labortechnisch und industriell mathematisch beschrieben werden können. Allein die Beschreibung der selektiven katalytischen Reduktion von N₂O mit NH₃ bei Variation der O₂-Eintrittskonzentration muss noch verbessert werden. Gelingt dies, kann durch Überlagerung der ermittelten Reaktionskinetiken erwartet werden, dass die vollständige Berechnung technischer, stationär betriebener Reaktoren jeglicher Verfahrensvarianten der EnviNOx[®]-Technologie (1- und 2-stufig) mit Einspeisung des Reduktionsmittels Ammoniak möglich ist.

Die Entwicklung und Optimierung solcher Technologien können umwelt- und gesundheitsschädliche Anlagenemissionen verringern beziehungsweise vollständig vermeiden, eine steigende Luftqualität für die Zukunft sichern und abwenden, so dass sich ein Zitat des Schriftstellers Norman Mailer bewahrheitet.

In unserer verschmutzten Umwelt wird die Luft langsam sichtbar.

A Anhang

A.1 N₂O- und NO_x-Emissionen bei unterschiedlichen HNO₃-Anlagen

Tabelle A.1: Typische Konzentrationen des Restgases nach dem Absorptionsturm (EIPPCB, 2006; Wiesenberger, 2001; Gry, 2001).

Parameter	Bereich		Einheit
c_{NO_x} als c_{NO_2}	200	bis 4000	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3_{\text{N}}}$
$c_{\text{NO}}/c_{\text{NO}_2}$	1/1		
$c_{\text{N}_2\text{O}}$	600	bis 4000	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3_{\text{N}}}$
c_{O_2}	1	bis 4	Vol. %
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	0,3	bis 0,7	Vol. %

Tabelle A.2: N₂O-Emissionen abhängig vom NH₃-Oxidationsverfahren (IPCC, 2000).

Prozesstyp	$p_{\text{abs}}/\text{bar}$	N ₂ O-Emission/	
		$\frac{\text{kg}}{t_{100\% \text{HNO}_3}}$	ppmv
Niederdruckverfahren (N)	1 bis 5	4 bis 5	650 bis 810
Mitteldruckverfahren (M)	4 bis 6	6 bis 7,5	970 bis 1220
Hochdruckverfahren (H)	8 bis 10	10 bis 19	1620 bis 3080

Tabelle A.3: NO_x-Emissionen abhängig von der Betriebsweise der HNO₃-Anlage (IPCC, 2008).

Anlagentyp	NO _x - Emission/	
	$\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3}$	ppmv
Zweidruckanlage L/M	158 bis 410	90 bis 200
Eindruckanlage M/M	309 bis 492	150 bis 240
Zweidruckanlage M/H	103 bis 410	50 bis 200
Eindruckanlage H/H	103 bis 371	50 bis 180

A.2 Details der Reaktionsgeschwindigkeitsansätze aus der Literatur

Berechnung von K_{eq} nach Metkar (Metkar et al., 2012).

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_3 \cdot \sqrt{K_1 \cdot K_2}}{K_4} \quad K_i = k_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{A.1})$$

Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle A.4 aufgeführt.

Tabelle A.4: Kinetische Parameter für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante nach Metkar (Metkar et al., 2012).

	$k_0 / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}_{\text{washcoat}}$	$E_A / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
K_1	$1,44 \cdot 10^8 \pm 0,5 \cdot 10^8$	0
K_2	$1,17 \cdot 10^{14} \pm 0,16 \cdot 10^{14}$	48
K_3	$5,14 \cdot 10^{13}$	83,3
K_4	$5,12 \cdot 10^{15}$	161,4

A.3 Versuchsanlage und Experimentelles

Tabelle A.5: Gültigkeitsbereich der Referenzspektren, Wellenzahlbereiche und zu berücksichtigende Interferenzen der FTIR Analytik für die Komponenten NO, NO₂, N₂O, NH₃ und H₂O.

Komponente	Bereich/ppm			Auswertebanden/cm ⁻¹	Interferenz mit
NO	0	bis	1000	1857,50-1849,88	H ₂ O
				1906,75-1896,88	H ₂ O
				1930,88-1925,09	H ₂ O
NO ₂	0	bis	1000	1605,26-1584,95	H ₂ O, NH ₃
				1633,65-1628,83	NH ₃
N ₂ O	0	bis	5000	2246,42-2210,75	
NH ₃	0	bis	1000	1124,76-989,24	
H ₂ O	0	bis	20000	1505,89-1383,19	NH ₃
				1764,79-1665,23	NH ₃

Tabelle A.6: Durchflussbereiche der MFC der Firma Bronkhorst High-Tech.

Komponente	Durchflussbereich		
N ₂	0,04	bis	$2 \frac{L_N}{min}$
N ₂ (Trägergas H ₂ O)	0	bis	$1 \frac{L_N}{min}$
H ₂ O	0,1	bis	$2 \frac{g}{h}$
NO	4	bis	$200 \frac{mL_N}{min}$
NO ₂	4	bis	$200 \frac{mL_N}{min}$
N ₂ O	0,08	bis	$4 \frac{mL_N}{min}$
O ₂	1,6	bis	$80 \frac{mL_N}{min}$
NH ₃	4	bis	$200 \frac{mL_N}{min}$

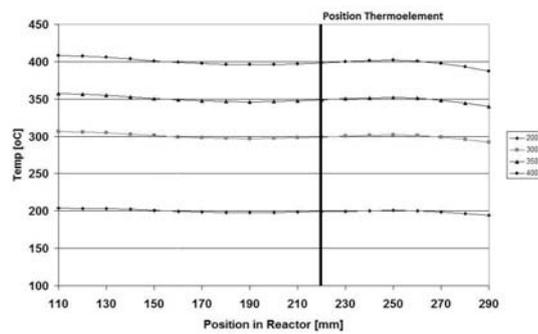


Abbildung A.1: Temperaturprofil über die Länge des eingesetzten beschichteten Reaktors.

Tabelle A.7: Nebenbestandteile von Stickstoff 5.0.

Komponente	Grenzwert
H ₂ O	≤ 2 ppm
O ₂	≤ 2 ppm

Tabelle A.8: Nebenbestandteile von Distickstoffmonoxid.

Komponente	Grenzwert
H ₂ O	≤ 1 ppm
O ₂	≤ 1 ppm
N ₂	≤ 5 ppm
CO	≤ 1 ppm
CO ₂	≤ 1 ppm
C _n H _m	≤ 1 ppm

Tabelle A.9: Eingesetzte Prüfgase der Linde AG.

Komponente	Prüfgasklasse	Konzentration/Vol.%	Restgas
NO	I	2,00	N ₂
NO ₂	I	0,50	Synthetische Luft
NH ₃	I	2,00	N ₂

Tabelle A.10: Chemische Zusammensetzung der Glasperlen (A553.1) der Firma Carl Roth GmbH + Co. KG.

Komponente	Anteil/%
SiO ₂	72,5
Na ₂ O	13
K ₂ O	0,2
CaO	9,06
MgO	4,22
Al ₂ O ₃	0,58
Fe ₂ O ₃	0,11

Abschätzung der Bodensteinzahl

Die Bodenstein-Zahl Bo ist eine dimensionslose Kennzahl, sie beschreibt das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Konvektion und Dispersion und charakterisiert somit das Rückvermischen innerhalb eines Systems. Sie ist ein Maß für die Abweichung der Strömung in einem realen Reaktor vom idealisierten Pfropfströmungsverhalten. Ihre Berechnung erfolgt über die axiale Peclet-Zahl Pe_{ax} in Festbettreaktoren.

$$Bo = Pe_{ax} \cdot \frac{l_{Schüttung}}{d_{Partikel}} \quad (A.2)$$

Für die Ermittlung der Kennzahl Pe_{ax} für Reynolds-Zahlen von 0,008 bis 400 und Schmidt-Zahlen von 0,28 bis 2,2 gilt folgende Korrelation.

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,3}{Re_{Partikel} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{Partikel} \cdot Sc}} \quad (A.3)$$

Dabei erfolgt die Ermittlung der Reynolds-Zahl des Partikels ($Re_{Partikel}$) nach Gleichung (A.4).

$$Re_{Partikel} = \frac{U \cdot d_{Partikel}}{\nu_{Fluid}} \quad (A.4)$$

Unter der Annahme, dass für die Ermittlung der kinematischen Viskosität (ν_{Fluid}) vereinfachend N₂ als Medium angenommen wird, da die Anteile der übrigen

Komponenten vernachlässigbar klein sind, gilt:

$$\nu_{\text{Fluid}} = \frac{\eta_{\text{Fluid}}}{\rho_{\text{N}_2}} \quad (\text{A.5})$$

Für die unverdünnte Katalysatorfraktion bei der "NO_x-SCR" ergibt sich dadurch ein Wert von 66 für die Bodensteinzahl, durch volumetrische Verdünnung von 1:1 kann somit ein Wert von 132 erreicht werden und Pfropfenströmung gewährleistet werden.

A.4 Versuchsmatrix

Tabelle A.11: NO-Oxidation: Variation der NO-Eintrittskonzentration (vgl. Abbildung 9.1 und 9.2).

$c_{\text{NO,E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{O}_2,\text{E}} / \text{Vol.}\%$	$c_{\text{H}_2\text{O,E}} / \text{Vol.}\%$	p / bar
205	2,5	0,32	1,55
401	2,5	0,32	1,55
1019	2,5	0,32	1,55

Tabelle A.12: NO-Oxidation: Variation der O₂-Eintrittskonzentration (vgl. Abbildung 9.3).

$c_{\text{O}_2,\text{E}} / \text{Vol.}\%$	$c_{\text{NO,E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{H}_2\text{O,E}} / \text{Vol.}\%$	p / bar
0,2	402	0,32	1,55
1,0	402	0,32	1,55
2,5	401	0,32	1,55
3,7	402	0,32	1,55

Tabelle A.13: NO-Oxidation: Variation der NO_x -Eintrittskonzentration (vgl. Abbildung 9.4), $c_{\text{O}_2,\text{E}} = 2,5 \text{ Vol.}\%$; $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32 \text{ Vol.}\%$.

$c_{\text{NO},\text{E}}:c_{\text{NO}_2,\text{E}}$	$c_{\text{NO},\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{NO}_2,\text{E}} / \text{ppm}$	p / bar
1:0	402	0	1,55
1,02:0,98	200	192	1,55

Tabelle A.14: NO-Oxidation: Variation des Druckes (vgl. Abbildung 9.6).

p / bar	$c_{\text{NO},\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{O}_2,\text{E}} / \text{Vol.}\%$	$c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} / \text{Vol.}\%$
1,55	401	2,5	0,32
3,50	398	2,5	0,32
6,63	403	2,5	0,32

Tabelle A.15: NH_3 -Oxidation: Variation der NH_3 -Eintrittskonzentration (vgl. Abbildung 9.8).

$c_{\text{NH}_3,\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{O}_2,\text{E}} / \text{Vol.}\%$	$c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} / \text{Vol.}\%$	p / bar
104	2,5	0,32	1,6
396	2,5	0,32	1,6
962	2,5	0,32	1,6

Tabelle A.16: NH₃-Oxidation: Variation der H₂O-Eintrittskonzentration (vgl. Abbildung 9.9).

$c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}}$ / Vol.%	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{O}_2,\text{E}}$ / Vol.%	p / bar
0,16	398	2,5	1,6
0,32	396	2,5	1,6
0,67	396	2,5	1,6
1,12	396	2,5	1,6
2,00	396	2,5	1,6

Tabelle A.17: NH₃-Oxidation: Variation der O₂-Eintrittskonzentration (vgl. Abbildung 9.10).

$c_{\text{O}_2,\text{E}}$ / Vol.%	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}}$ / Vol.%	p / bar
1,22	390	0,32	1,6
2,45	396	0,32	1,6
2,92	390	0,32	1,6

Tabelle A.18: NH₃-Oxidation: Variation des Druckes (vgl. Abbildung 9.11).

p / bar	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{O}_2,\text{E}}$ / Vol.%	$c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}}$ / Vol.%
1,6	396	2,5	0,32
6,7	393	2,5	0,32

Tabelle A.19: NO_x-SCR: Variation des NH₃:NO_x-Eintrittsverhältnisses (vgl. Abbildung 9.14 und 9.15), $c_{\text{O}_2,\text{E}} = 2,5 \text{ Vol.}\%$; $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32 \text{ Vol.}\%$.

$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{NO},\text{E}}$	$c_{\text{NH}_3,\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{NO},\text{E}} / \text{ppm}$	p / bar
0,50	205	412	1,7
0,68	281	411	1,7
1,00	409	410	1,7
1,19	491	412	1,7
1,47	605	411	1,7
1,96	801	409	1,7

Tabelle A.20: NO_x-SCR: Variation der NO-Eintrittskonzentration (vgl. Abbildung 9.16), $c_{\text{O}_2,\text{E}} = 2,5 \text{ Vol.}\%$; $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32 \text{ Vol.}\%$.

$c_{\text{NO},\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{NH}_3,\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{NO},\text{E}}$	p / bar
214	407	1,90	1,7
409	801	1,96	1,7

Tabelle A.21: NO_x-SCR: Variation der O₂-Eintrittskonzentration (vgl. Abbildung 9.17), $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32 \text{ Vol.}\%$.

$c_{\text{O}_2,\text{E}} / \text{Vol.}\%$	$c_{\text{NH}_3,\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{NO},\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{NO},\text{E}}$	p / bar
1,46	608	411	1,48	1,7
2,45	605	411	1,47	1,7
3,40	608	411	1,48	1,7

Tabelle A.22: NO_x-SCR: Variation des Oxidationsgrades (vgl. Abbildung 9.18),
 $c_{\text{O}_2,\text{E}} = 2,5 \text{ Vol.}\%$; $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32 \text{ Vol.}\%$.

Oxidationsgrad / %	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{NO}_x,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{NO},\text{E}}$	p / bar
0,0	605	411	1,47	1,7
6,7	598	406	1,47	1,7
18,5	598	406	1,47	1,7
30,5	598	406	1,47	1,7

Tabelle A.23: NO_x-SCR: Variation der Katalysatorpartikelgröße (vgl. Abbildung
 9.21 und 9.22), $c_{\text{O}_2,\text{E}} = 2,5 \text{ Vol.}\%$; $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32 \text{ Vol.}\%$.

Partikelgröße / mm	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{NO}_x,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{NO},\text{E}}$	p / bar
0,4	605	411	1,47	1,7
1,3	605	411	1,47	1,7
2,25	605	411	1,47	1,7
Extrudat	605	411	1,47	1,7

Tabelle A.24: N₂O-SCR in Abwesenheit von O₂ ($c_{\text{N}_2\text{O,E}} \approx 250$ ppm): Variation des NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnisses (vgl. Abbildung 9.23 und 9.24), $c_{\text{H}_2\text{O,E}} = 0,32$ Vol. %.

$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{N}_2\text{O,E}}$	$c_{\text{NH}_3,\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{N}_2\text{O,E}} / \text{ppm}$	p / bar
0,65	163	252	1,6
0,82	203	249	1,6
0,96	241	252	1,6
1,34	338	252	1,6
1,60	398	249	1,6
2,38	593	249	1,6
3,16	788	249	1,6
3,93	978	249	1,6

Tabelle A.25: N₂O-SCR in Abwesenheit von O₂ ($c_{\text{N}_2\text{O,E}} \approx 600$ ppm): Variation des NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnisses (vgl. Abbildung 9.25 und 9.26), $c_{\text{H}_2\text{O,E}} = 0,32$ Vol. %.

$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{N}_2\text{O,E}}$	$c_{\text{NH}_3,\text{E}} / \text{ppm}$	$c_{\text{N}_2\text{O,E}} / \text{ppm}$	p / bar
0,33	201	605	1,6
0,66	395	603	1,6
0,98	591	605	1,6
1,29	785	607	1,6
1,60	971	606	1,6

Tabelle A.26: N₂O-SCR in Abwesenheit von O₂ ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 600$ ppm): Variation des Druckes (vgl. Abbildung 9.27), $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32$ Vol.%.

p / bar	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}}$
1,6	395	603	0,66
6,7	395	614	0,64

Tabelle A.27: N₂O-SCR in Anwesenheit von O₂ ($c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}} \approx 615$ ppm): Variation des Variation des NH₃:N₂O-Eintrittsverhältnisses und des Druckes (vgl. Abbildung 9.28, 9.30 und 9.31), $c_{\text{O}_2,\text{E}} = 2,5$ Vol.%; $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32$ Vol.%.

$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}}$	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}}$ / ppm	p / bar
0,64	390	613	1,6
0,64	392	616	6,7
0,95	583	615	1,6
0,95	583	616	6,7

Tabelle A.28: N₂O-SCR in Anwesenheit von O₂: Variation des Druckes (vgl. Abbildung 9.32, und 9.33), $c_{\text{O}_2,\text{E}} = 0,26$ Vol.%; $c_{\text{H}_2\text{O},\text{E}} = 0,32$ Vol.%.

p / bar	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}}$ / ppm	$c_{\text{NH}_3,\text{E}}:c_{\text{N}_2\text{O},\text{E}}$
1,7	405	604	1,6
6,7	413	620	6,7

A.5 Adiabate Temperaturerhöhung

Die adiabate Temperaturerhöhung lässt sich für die stöchiometrisch begrenzende Komponente i mit einem Molenbruch von y_i und einem stöchiometrischen

Koeffizienten ν_i nach Gleichung (A.6) berechnen.

$$T_{\text{ad}} = \frac{\Delta_{\text{R}}H_j \cdot y_i}{\nu_i \cdot c_{\text{p},i}} \quad (\text{A.6})$$

Die in Tabelle A.29 dargestellten Reaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}H_j$ sind mit thermodynamischen Werten der NIST-Datenbank (NIST, 2009) für eine Temperatur von 698 K berechnet worden. Für die spezifische Wärmekapazität $c_{\text{p},i}$ kann aufgrund des sehr geringen Molenbruchs von NH_3 und der übrigen Komponenten die Wärmekapazität des Inertgases N_2 eingesetzt werden. Die ermittelten adiabatischen Temperaturerhöhungen unter der Annahme, dass bei den Reduktionsreaktionen NH_3 ($c_{\text{NH}_3,\text{E}} = 400 \text{ ppm}$) die stöchiometrisch begrenzende Komponente ist, sind ebenfalls in der Tabelle dargestellt.

Tabelle A.29: Reaktionsenthalpien und adiabate Temperaturerhöhungen der untersuchten Reaktionen für 698 K.

Reaktion	$\Delta_{\text{R}}H_j / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T_{ad} / K
NO-Oxidation	-51,5	0,29
NH_3 -Oxidation	-2428,5	6,76
<i>Standard</i> -SCR	-2835,4	7,89
<i>Fast</i> -SCR	-2732,5	7,60
N_2O -SCR	-1514,8	8,43

Bei den durchgeführten Messungen hat sich jedoch gezeigt, dass auch bei vollständigem Umsatz der Reduktionskomponente NH_3 die Schüttung nicht um die adiabate Temperaturerhöhung erwärmt wird. Abbildung A.2 zeigt dies beispielhaft für die in Abbildung 9.14 und 9.15 dargestellte Messung mit einem NH_3 :NO-Eintrittsverhältnis von 1,00. Die O_2 - und H_2O -Eintrittskonzentrationen betragen 2,5 und 0,32 Vol.%. Somit kann die Temperatur der Katalysatorschüttung bei der Anpassung und Simulation der Messdaten als konstant angesehen werden. Man erkennt, dass bei einer konstanten Katalysatorschüttungstemperatur von $411,6^\circ\text{C}$ unter Inertgas sich die Temperatur der Schüttung sich nach Beaufschlagung ($t = 610 \text{ s}$) mit den Reaktionskomponenten NH_3 und NO auf eine konstante Temperatur von $412,85^\circ\text{C}$ erhöht. Diese Erhöhung der Temperatur

wird durch frei werdende Adsorptionswärme von NH_3 und Reaktionswärme hervorgerufen. Während der gesamten Versuchsdurchführung trat kein NH_3 am Reaktorausstritt auf, es wurde somit vollständig umgesetzt (vgl. Abbildung 9.15).

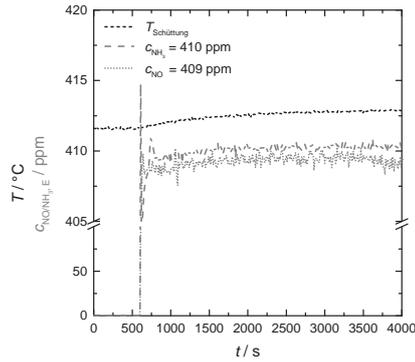


Abbildung A.2: Beobachtetes Temperaturprofil bei Beaufschlagung der Katalysatorschüttung mit den Reaktionskomponenten NH_3 und NO in Anwesenheit von O_2 und Wasserdampf bei vollständigem Umsatz von NH_3 , einer anfänglichen Temperatur von $411,6\text{ °C}$ und einem Druck von $1,7\text{ bar}$.

A.6 Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_c erfolgt über thermodynamische Daten. Dazu wird die allgemeine (dimensionslose) thermodynamische Gleichgewichtskonstante K^0 verwendet. Der Zusammenhang zwischen K_c und K^0 lautet (Bacher et al., 2014):

$$K_c = K^0 \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p^0} \right)^{-\sum \nu_i} \quad (\text{A.7})$$

Die allgemeine Gleichgewichtskonstante kann über die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ ermittelt werden.

$$K^0 = \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{R}}G(T, p)}{R \cdot T} \right) \quad (\text{A.8})$$

$\Delta_{\text{R}}G$ berechnet sich über die Summe der Freien Bildungsenthalpien $\Delta_{\text{f}}G_i$ der an der Reaktion beteiligten Komponenten.

$$\Delta_{\text{R}}G / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_{\text{f}}G_i \quad (\text{A.9})$$

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$ erfolgt analog zu Gleichung (A.9). Die dazu benötigten Bildungsenthalpien sind in Tabelle A.30 aufgeführt.

Tabelle A.30: Freie Bildungsenthalpien und Bildungsenthalpien für NO und NO₂ (Atkins und de Paula, 2006).

	NO	NO ₂
$\Delta_{\text{f}}G^0 / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	86,55	51,31
$\Delta_{\text{f}}H^0 / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	90,25	33,18

Die Temperaturabhängigkeit der Freien Standardreaktionsenthalpie wird über Gleichung (A.10) berücksichtigt. Die Referenztemperatur (T_{Ref}) beträgt 293,15 K.

$$\frac{\Delta_{\text{R}}G^0(T)}{T} = \frac{\Delta_{\text{R}}G^0(T_{\text{Ref}})}{T_{\text{Ref}}} - \int_{T_{\text{Ref}}}^T \frac{\Delta_{\text{R}}H^0(T)}{T^2} dT \quad (\text{A.10})$$

Die Standardreaktionsenthalpie wird über die nachstehende Beziehung berechnet.

$$\Delta_{\text{R}}H^0(T) = \Delta_{\text{R}}H^0(T_{\text{Ref}}) + \int_{T_{\text{Ref}}}^T c_{\text{p}}(T) dT \quad (\text{A.11})$$

Die Berechnung der molaren Wärmekapazität c_{p} erfolgt nach folgendem Ansatz.

$$c_{\text{p}}(T) / \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3 + e \cdot \frac{1}{t^2} \quad (\text{A.12})$$

$$t = \frac{T/\text{K}}{1000}$$

Die für die Ermittlung erforderlichen Konstanten sind in Tabelle A.31 aufgelistet. Zur Berücksichtigung der Druckabhängigkeit muss Gleichung (A.10) um

Tabelle A.31: Konstanten zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität (NIST, 2009).

	NO	O ₂	NO ₂
<i>a</i>	23,83491	29,65900	16,10857
<i>b</i> /K ⁻¹	12,58878	6,137261	75,89525
<i>c</i> /K ⁻²	-1,139011	-1,186521	-54,38740
<i>d</i> /K ⁻³	-1,497459	-0,095780	14,30777
<i>e</i> /K ²	0,214194	-0,219663	0,239423

den Term der Volumenarbeit erweitert werden.

$$\frac{\Delta_{\text{R}}G^0(T)}{T} = \frac{\Delta_{\text{R}}G^0(T_{\text{Ref}})}{T_{\text{Ref}}} - \int_{T_{\text{Ref}}}^T \frac{\Delta_{\text{R}}H^0(T)}{T^2} dT + \int_{p_{\text{Ref}}}^p \frac{V(T, p)}{T} dp \quad (\text{A.13})$$

Nach Integration und Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{A.14})$$

ergibt sich für die Berechnung der Freien Reaktionsenthalpie schließlich folgende Gleichung.

$$\Delta_{\text{R}}G^0(T, p) = \left(\frac{\Delta_{\text{R}}G^0(T_{\text{Ref}})}{T_{\text{Ref}}} - \int_{T_{\text{Ref}}}^T \frac{\Delta_{\text{R}}H^0(T)}{T^2} dT \right) \cdot T + \left(R \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{Ref}}} \right) \cdot T \quad (\text{A.15})$$

Mit Hilfe der stöchiometrischen Bilanzgleichung

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi \quad (\text{A.16})$$

ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (A.7) ein Nullstellenproblem bezüglich der Reaktionslaufzahl (ξ). Mit Hilfe des Newtonschen Iterationsverfahrens lässt sich die Lösung für die Reaktionslaufzahl ermitteln und durch erneute Anwen-

dung der Gleichung (A.15) können die gesuchten Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden.

Integration der Gleichgewichtskonstante in das bestehende Modell

Die Integration der Berechnung der gesuchten Gleichgewichtskonzentrationen in das verwendete Simulations-/Anpassungsprogramm Presto-Kinetics erforderte durch die Berechnung des Integrals einen erhöhten Rechenaufwand. Daher ist zur Optimierung der Rechenleistung zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_c eine Näherungsgleichung zur Ermittlung von K_0 entwickelt worden. Die approximierete Gleichung lautet:

$$K_{\text{app}}^0 = K_{T_{\text{Ref}}}^0 \cdot e^{\left(A_1 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{Ref}}}\right) + A_2 \cdot \ln \frac{T}{T_{\text{Ref}}} + A_3 \cdot (T - T_{\text{Ref}})\right)} \quad (\text{A.17})$$

Die ermittelten Konstanten zur Berechnung der approximierten thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K_{app}^0 sind in Tabelle A.32 aufgeführt.

Tabelle A.32: Konstanten zur Berechnung der approximierten thermodynamischen Gleichgewichtskonstante.

Konstante	Wert
$K_{T_{\text{Ref}}}^0$	$2,226 \cdot 10^{12}$
A_1	10 340 K
A_2	-2,948
A_3	$0,2116 \text{ K}^{-1}$

In Abbildung A.3 sind die Verläufe der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K^0 berechnet nach Abschnitt A.6 und der approximierten Werte K_{app}^0 nach Gleichung (A.17) im Temperaturbereich von 200 bis 500 °C dargestellt.

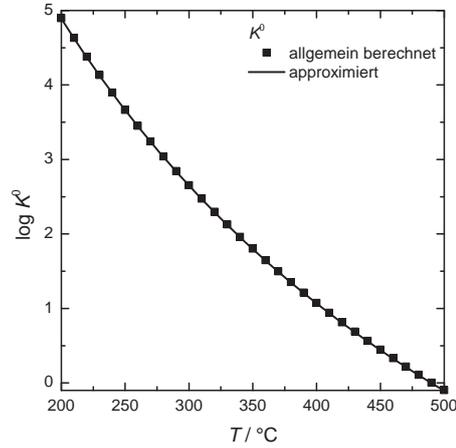


Abbildung A.3: Approximation der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante als Funktion der Temperatur.

A.7 Stofftransportphänomene

Die Berechnung der Sherwood-Zahl wird analog zur Nusselt-Zahl durchgeführt (VDI, 2006).

$$Sh = 1,5 \cdot (1 - \varepsilon_{\text{Schütt}}) \cdot Sh_K \quad (\text{A.18})$$

$$Sh_K = \min Sh \cdot \sqrt{Sh_{\text{lam}}^2 \cdot Sh_{\text{turb}}^2} \quad \min Sh \approx 2 \quad (\text{A.19})$$

$$Sh_{\text{lam}} = 0,664 \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re_{\text{Partikel}}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.20})$$

$$Sh_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot Sc \cdot Re_{\text{Partikel}}^{\frac{4}{5}}}{1 + 2,44 \left(Sc^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \cdot Re_{\text{Partikel}}^{-\frac{1}{10}}} \quad (\text{A.21})$$

Die für die Berechnung der Sherwood-Zahlen bei laminarer und turbulenter Strömung benötigte Schmidt-Zahl (Sc), berechnet sich wie folgt. Die Ermittlung der Reynolds-Zahl erfolgt nach Gleichung (A.4).

$$Sc = \frac{\nu_{\text{Fluid}}}{D_{12}} \quad (\text{A.22})$$

Hierbei wird für die Ermittlung der kinematischen Viskosität (ν_{Fluid}) wiederum vereinfachend N_2 als Medium angenommen, da die Anteile der übrigen Komponenten vernachlässigbar klein sind.

$$\nu_{\text{Fluid}} = \frac{\eta_{\text{Fluid}}}{\rho_{\text{N}_2}}$$

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität wird durch eine Polynomregression (VDI, 2006) im Bereich zwischen 200 und 600 °C beschrieben. Da die Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität im untersuchten Bereich vernachlässigbar ist, werden die Werte für 5 bar verwendet.

$$\begin{aligned} \eta_{\text{Fluid}}(T) / 10^{-6} \text{Pa} \cdot \text{s} = & -0,0001 \cdot (T/K - 273,15)^2 \\ & + 0,040541 \cdot (T/K - 273,15) + 17,382 \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Die zur Berechnung verwendeten binären Diffusionskoeffizienten D_{12} (Tabelle A.33) werden aus den Arbeiten von Massman (Massman, 1998) entnommen. Er ermittelte diese als Funktion der Temperatur und des Druckes.

$$D(T, p) = D_{12} \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,81} \quad T_0 = 273,15 \text{ K} \quad (\text{A.24})$$

$$p_0 = 1 \text{ bar}$$

Tabelle A.33: Binäre Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten in N_2 /Luft nach Massman ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 273,15 \text{ K}$) berechnet nach Gleichung (??) (Massman, 1998).

Komponente	$D_{12} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
N_2O	0,1402
NO	0,1809
NO_2	0,1359
H_2O	0,2178
O_2	0,1809
NH_3	0,1978
N_2	0,1783

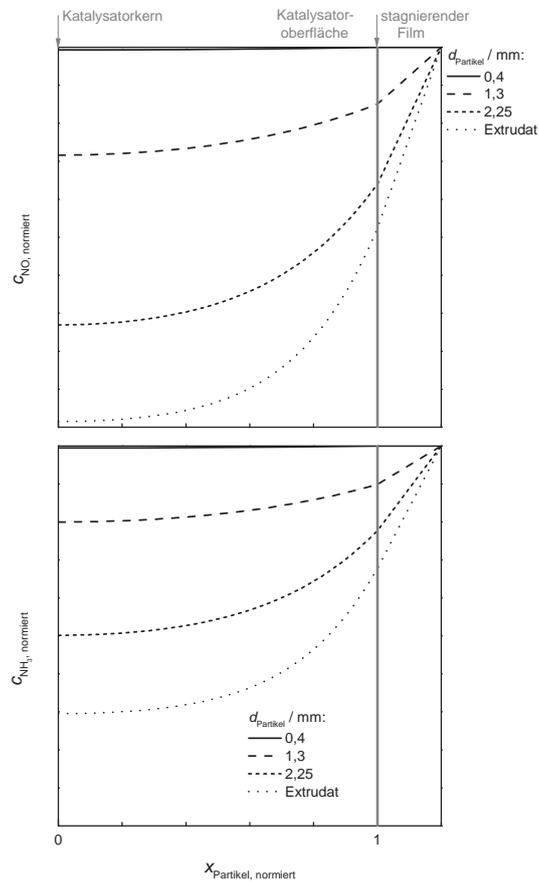


Abbildung A.4: Exemplarische NH_3 - und NO -Konzentrationsprofile im stagnierenden Film (willkürliche Größe) und Katalysatorkorn am Reaktorende bei Variation der Partikelgröße bei 343 °C für einen Druck von $1,7\text{ bar}$.

Presto-Kinetics

Im Simulationsprogramm Presto-Kinetics erfolgt die Berücksichtigung der Filmdiffusion durch die Funktion PDE: Fluidbalance. Als minimale Randbedingung zur Lösung der partiellen Differenzialgleichung wird eine Neumann-Randbedin-

gung verwendet. Sie gibt bei der Simulation die Mitte des Katalysatorkorns, den linken Rand, an und setzt somit den Gradienten im Katalysatorpartikel gleich null. Im Modell wird diese Bedingung für die jeweilige Komponente i als PDE: Neumann-left hinterlegt.

$$\left. \frac{dc_i}{dx_{\text{Partikel}}} \right|_{x_{\text{Partikel}}=0} = 0 \quad (\text{A.25})$$

Zur Definition der rechten Randbedingung wird die Funktion PDE: Flux verwendet. Diese besagt, dass die Stoffströme an der äußeren geometrischen Oberfläche der Katalysatorpartikel im stationären Zustand gleich groß sind.

$$D_{\text{eff},i} \cdot \left. \frac{dc_i}{dx_{\text{Partikel}}} \right|_{x_{\text{Partikel}}=1} = \beta_i \cdot (c_{i,G} - c_{i,S}) \quad (\text{A.26})$$

Die Initialisierung der Konzentrationsprofile erfolgt unter der Verwendung der im Modell hinterlegten Eintrittskonzentrationen der einzelnen Komponenten.

Abmessungen Katalysator

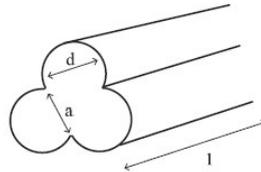


Abbildung A.5: Ermittelte Geometriedaten des Katalysator-Extrudats VK-EZ-AK, Mittelwert aus über 100 zufällig ausgewählten Einzelpartikeln: $l = 5,78$ mm, $d = 1,63$ mm, $a = 1,56$ mm (Perbandt, 2011).

A.8 Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A_{Partikel}	Oberfläche des Katalysatorpartikels
a	spezifische Oberfläche des Katalysatorpartikels
Bo	Bodenstein-Zahl
b	Reaktionsordnung bezüglich NO (<i>Standard-SCR</i>)
c	Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
D_{Kn}	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_{Pore}	Poren-Diffusionskoeffizient
d_{Partikel}	Partikeldurchmesser
E_A	Aktivierungsenergie
f	Reaktionsordnung bezüglich N ₂ O (N ₂ O-Zersetzung)
G	freie Enthalpie
$\Delta_f G$	Freie Bildungsenthalpie
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie
GG	Gleichgewicht
H	Enthalpie
$\Delta_f H$	Bildungsenthalpie
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
K	Hemmkonstante

K_c	konzentrationsabhängige Gleichgewichtskonstante
K^0	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
K_{app}^0	approximierte thermodynamische Gleichgewichtskonstante
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_0	Stoßfaktor
$l_{\text{Schüttung}}$	Länge der Katalysatorschüttung
M	Molmasse
m	Masse
n	Stoffmenge
\dot{n}	Stoffmengenstrom
o	Reaktionsordnung bezüglich H_2O (NH_3 -Oxidation, N_2O -Zersetzung)
Pe_{ax}	axiale Peclet-Zahl
p	Druck
q	Reaktionsordnung bezüglich O_2 (NO -, NH_3 -Oxidation, <i>Standard-SCR</i> , NH_3 -Mehrverbrauch)
R	universelle Gaskonstante
Re	Reynolds-Zahl
Re_{Partikel}	Reynolds-Zahl des Katalysatorpartikels
r	Reaktionsgeschwindigkeit
r_{Pore}	Porenradius
S	Sorptionszentrum
s	Reaktionsordnung bezüglich NH_3 (NH_3 -Oxidation, <i>Standard-SCR</i>)

Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
T	Temperatur
T_{ad}	adiabate Temperaturerhöhung
t	Zeit
U	Strömungsgeschwindigkeit
U_{Leerrohr}	Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr
V	Volumen
V_{Partikel}	Volumen des Katalysatorpartikels
\dot{V}	Volumenstrom
w	Reaktionsordnung bezüglich NO (NH ₃ -Mehrverbrauch)
X	Umsatz
x	Länge des Rohrreaktors
y	Molenbruch
x_{Kat}	Feststoffanteil des Katalysators im Reaktor
x_{Partikel}	spezifische Diffusionslänge im Katalysatorpartikel
z	axiale Reaktionskoordinate

Griechische Symbole

β	Stoffübergangskoeffizient
γ	Konstante zur Beschreibung der Abhängigkeit von der NO-Eintrittskonzentration für Gleichung (4.37)
δ_{Film}	Dicke des stagnierenden Films
ε	Konstante zur Beschreibung der Abhängigkeit von der NO ₂ -Eintrittskonzentration für Gleichung (4.49)
ε_{Kat}	Porosität des Katalysators
$\varepsilon_{\text{Schütt}}$	Hohlraumanteil der Schüttung der Katalysatorpartikel
η_{Fluid}	dynamische Viskosität des Fluids
θ	Bedeckungsgrad
ν	stöchiometrischer Koeffizient
ν_{Fluid}	kinematische Viskosität des Fluids
ξ	Reaktionslaufzahl
ρ	Dichte
ρ_{Kat}	Dichte des Katalysators
τ	Tortuosität

Indizes

A	Austritt
abs	absolut
ad	adiabat
c	Konzentration
E	Eintritt
eff	effektiv
exp	experimentell
G	Gasphase
hin	Hinreaktion
<i>i</i>	Komponente
<i>j</i>	Reaktion
Kat	Katalysator
lam	laminar
m	Masse
N	Normbedingung
Ref	Referenzbedingung
rück	Rückreaktion
S	Oberfläche des Katalysators
sim	simuliert
turb	turbulent
V	Volumen

Literaturverzeichnis

- Atkins, P. W. und de Paula, J. (2006). *Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim.
- Bacher, V., Harting, K., Pfeuffer, B., Kunz, U., Perbandt, C., Schwefer, M. und Turek, T. (2010). Untersuchungen zur Kinetik der NO-Oxidation an Eisen-Zeolith-Katalysatoren. Posterbeitrag, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.
- Bacher, V., Perbandt, C., Schwefer, M., Siefert, R., Pinnow, S. und Turek, T. (2015). Kinetics of ammonia consumption during the selective catalytic reduction of NO_x over an iron zeolite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162:158–166.
- Bacher, V., Perbandt, C., Schwefer, M., Siefert, R. und Turek, T. (2013). Kinetics of the NO/NO₂ equilibrium reaction over an iron zeolite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135:55–59.
- Bacher, V., Perbandt, C., Schwefer, M., Siefert, R. und Turek, T. (2014). Corrigendum to Kinetics of the NO/NO₂ equilibrium reaction over an iron zeolite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149:607.
- Baerns, M., Hofmann, H. und Renken, A. (1999). *Chemische Reaktionstechnik, Vol.3*. Thieme Verlag, Stuttgart.
- BAM (2004). Ermittelte Porositätsparameter VK-EZ-Uhde. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- Baukal, C. (2005). Everything You Need to Know About NO_x. *Metal Finishing*, 103:18–24.

- BMBF (2013). Erklärung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung <http://www.kooperation-international.de/detail/info/kommission-erklart-2013-zum-jahr-der-luft.html> abgerufen am 05.03.2013.
- BMU (2002). Technische Anleitung Luft. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum BImSchV.
- BMU (2013). Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit <http://www.bmu.de/themen/strategien-bilanzen-gesetze/gesetz-verordnungen/alle-gesetze-und-verordnungen-aus-dem-bmu-geschaeftsbe-reich/> abgerufen am 05.03.2013.
- Brandenberger, S., Kröcher, O., Tissler, A. und Althoff, R. (2008). The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 50:492–531.
- Brosius, R. und Martens, J. A. (2004). Reaction mechanism of lean-burn hydrocarbon SCR over zeolite catalyst. *Topics in Catalysis*, 28:119–130.
- Centi, G. und Perathoner, S. (2007). Past and Present in DeNO_x Catalysis, introduction: State of the Art in the Development of Catalytic processes for the Selective Catalytic Reduction of NO_x into N₂. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 171:1–23.
- Chatterjee, D., Burkhardt, T., Weibel, M., Nova, I., Grossale, A. und Tronconi, E. (2007). Numerical Simulation of Zeolite- and V-Based Catalytic Converters. *SAE TECHNICAL PAPER SERIES*, 2007-01-1136, ISBN 0-7680-1635-5.
- Chatterjee, D., Burkhardt, T., Weibel, M., Tronconi, E., Nova, I. und Ciardelli, C. (2006). Numerical Simulation of NO/NO₂/NH₃ Reactions on SCR-Catalytic Converters: Model Development and Applications. *SAE TECHNICAL PAPER SERIES*, 2006-01-0468, ISBN 0-7680-1758-0.

- Chatterjee, D., Kočí, P., Schmeißer, V., Marek, M., Weibel, M. und Krutzsch, B. (2010). Modelling of a combined NO_x storage and NH₃-SCR catalytic system for Diesel exhaust gas aftertreatment. *Catalysis Today*, 151:395–409.
- Čapek, L., Vradman, L., Sazama, P., Herskowitz, M., Wichterlová, B., Zukerman, R., Brosius, R. und Martens, A. (2007). Kinetic experiments and modeling of NO oxidation and SCR of NO_x with decane over Cu- and Fe-MFI catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70:53–57.
- Chen, H.-Y. und Sachtler, W. M. H. (1998). Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalyst for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor. *Catalysis Today*, 42:73–83.
- Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D., Bandl-Konrand, B., Weibel, M. und Krutzsch, B. (2007). Reactivity of NO/NO₂-NH₃ SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO₂ feed content. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70:80–90.
- Clariant SE (2012). Katalysatoren gegen den Klimakiller Lachgas. Innovation Spotlight ENVICAT N₂O, abgerufen am 23.01.2014.
- Colombo, M., Nova, I. und Tronconi, E. (2010). A comparative study of the NH₃-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst. *Catalysis Today*, 151:223–230.
- Colombo, M., Nova, I., Tronconi, E., Schmeißer, V., Bandl-Konrad, B. und Zimmermann, L. (2012). NO/NO₂/N₂O-NH₃ SCR reactions over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust aftertreatment: Intrinsic kinetics and monolith converter modelling. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112:106–118.
- Coq, B., Mauvezin, M., Delahay, G., J.-B., B. und Kieger, S. (2000a). The simultaneous catalytic reduction of NO and N₂O by NH₃ using an Fe-zeolite-beta catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27:193–198.

- Coq, B., Mauvezin, M., Delahay, G. und Kieger, S. (2000b). Kinetics and Mechanism of the N_2O Reduction by NH_3 on a Fe-Zeolite-Beta Catalyst. *Journal of Catalysis*, 195:298–303.
- DECHEMA (2008). Innenbeschichtung eines Rohrreaktors. Untersuchungsbericht AF497/7224/WF.
- Delahay, G., Mauvezin, M., Coq, B. und Neveau, B. (1999). Removing nitrogen and nitrous oxides in exhaust gas from nitric acid production by adding ammonia and circulating hot gas over beta-zeolite iron catalyst. Patentnummer: FR2789911.
- Delahay, G., Mauvezin, M., Neveau, B., Neveu, G. und Coq, B. (2002). Method for Simultaneously Abating Nitric Oxides and Nitrous Oxides in Gases Containing Them. Patentnummer: US004902.
- Devadas, M. (2006). Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides with Ammonia over Fe-ZSM5. Dissertation, ETH Zürich No. 16524.
- Devadas, M., Kröcher, O., Elsener, M., Wokaun, A., Mitrikas, G., Söger, N., Pfeifer, M., Demel, Y. und Mussmann, L. (2007). Characterization and catalytic investigation of Fe-ZSM5 for urea-SCR. *Catalysis Today*, 119:137–144.
- Devadas, M., Kröcher, O., Elsener, M., Wokaun, A., Söger, N., Pfeifer, M., Demel, Y. und Lothar, M. (2006). Influence of NO_2 on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67:187–196.
- Devadas, M., Kröcher, O. und Wokaun, A. (2005). Catalytic Investigation of Fe-ZSM5 in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 . *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 86:347–354.
- DIN (2002a). Gasanalysegeräte - Angabe zum Betriebsverhalten Teil 3 (Berichtigung): Paramagnetische Sauerstoffanalysegeräte. Beuth Verlag, Berlin: DIN EN 61207-3:2002-11.
- DIN (2002b). Gasanalysegeräte - Angabe zum Betriebsverhalten Teil 3: Paramagnetische Sauerstoffanalysegeräte. Beuth Verlag, Berlin: DIN EN 61207-3:2002-11.

- Dittmeyer, R., Keim, W., Kreysa, G. und Oberholz, A. (2005). *Winnacker-Küchler, Chemische Technik Prozesse und Produkte*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim.
- EIPPCB (2006). Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, Seville.
- Eng, J. und Bartholomew, C. H. (1997). Kinetic and Mechanistic Study of NO_x Reduction by NH₃ over H-Form Zeolites. *Journal of Catalysis*, 171:14–26.
- Gongshin, Q. und Yang, R. T. (2005). Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM-5 catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 287:25–33.
- Grossale, A., Nova, I. und Tronconi, E. (2008a). Study of a Fe-zeolite-based system as NH₃-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment. *Catalysis Today*, 136:18–27.
- Grossale, A., Nova, I. und Tronconi, E. (2009). Ammonia blocking of the “Fast SCR“ reactivity over a commercial Fe-zeolite catalyst for Diesel exhaust aftertreatment. *Journal of Catalysis*, 265:141–147.
- Grossale, A., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D. und Weibel, M. (2008b). The chemistry of the NO/NO₂-NH₃ “fast“ SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis. *Journal of Catalysis*, 256:312–322.
- Groves, M. und Sasonow, A. (2009). Uhde EnviNOx[®] - Technology for NO_x and N₂O abatement: a contribution to reducing emissions from nitric acid plants. *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 7:211–222.
- Groves, M., Schwefler, M. und Siefert, R. (2006). Nitric acid - without the emissions. *The Chemical Engineer*, April:30–31.
- Gry, P. (2001). Program to reduce NO_x emissions of HNO₃ plants with selective catalytic reduction. NO_xConf 2001, Collection of papers, Session 8, Paris.

- Günzl, W. (1998). *Siehe: Menschen!* VWF Berlin.
- Hallan, T., Nirisen, O., Schöffel, K. und Waller, D. (2001). NO_x-N₂O Emission Control: Panel of Available Techniques. International Conference on Industrial Atmospheric Pollution, Paris.
- Harting, K. (2010). Charakterisierung von Eisen-Zeolithkatalysatoren für die Entfernung von Stickoxiden durch dynamische Experimente. Diplomarbeit, TU Clausthal.
- Hauptmann, W., Drochner, A., Vogel, H., Votsmeier, M. und Gieshoff, G. (2007). Global kinetic models for the oxidation of NO on platinum under lean conditions. *Topics in Catalysis*, 42-43:157–160.
- Heraeus (2000). http://heraeus-katalysatoren.de/de/catalyticsystems/produkte_1/ftcsysteme.html, abgerufen am 13.03.2013.
- Holzmann, H. (1967). Über die katalytische Oxidation von Ammoniak bei der industriellen Salpetersäure-Herstellung. *Chemie Ingenieur Technik*, 39:89–95.
- Huang, H. Y., Long, R. Q. und Yang, R. T. (2002). Kinetics of selective catalytic reduction of NO with NH₃ on Fe-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 235:241–251.
- IPCC (2000). N₂O emission from adipic and nitric production. Intergovernmental Panel on Climate Change, Good Practice Guidance and uncertainty management in National Greenhouse Gas Inventories.
- IPCC (2008). Klimaänderungen 2007, Synthesebericht. Intergovernmental Panel on Climate Change, Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen.
- Iwasaki, M. und Shinjoh, H. (2010). A comparative study of “standard“, “fast“ and “NO₂“ SCR reactions over Fe/zeolite catalyst. *Applied Chemistry A: General*, 390:71–77.
- Iwasaki, M., Yamazaki, K. und Shinjoh, H. (2009). Transient reaction analysis and steady-state kinetic study of the selective catalytic reduction of NO and NO + NO₂ by NH₃ over Fe/ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 366:84–92.

- Jannsen, F. und Meijer, R. (1993). Quality control of DeNO_x catalysts: Performance testing, surface analysis and characterization of DeNO_x catalysts. *Catalysis Today*, 16:157–185.
- Kamasamudram, K., Currier, N. W., Chen, X. und Yezerets, A. (2010). Overview of the practically important behaviors of zeolite-based urea-SCR catalysts, using compact experimental protocol. *Catalysis Today*, 151:212–222.
- Kato, Y., Konishi, K. und Ohta, M. (1986). Ammonia reduction-denitration process and apparatus therefor. Patentnummer: US4.571.329.
- Koebel, M., Elsener, M. und Madia, G. (2001). Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40:52–59.
- Koebel, M., Madia, G. und Elsener, M. (2002). Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures. *Catalysis Today*, 73:239–247.
- Kögel, M. (2001). Katalytische Entfernung von N₂O aus Salpetersäureabgasen mit Hilfe zeolithischer Katalysatoren. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH).
- Kögel, M., Abu-Zied, B. M., Schwefer, M. und Turek, T. (2001). The Effect of NO_x on the Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide over Fe-MFI Zeolites. *Catalysis Communications*, 2:273–276.
- Kröcher, O. (2007). Aspect of catalyst development for mobile urea-SCR systems - From Vanadia-Titania catalysts to metal-exchanged zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 171:261–289.
- Kröcher, O., Devadas, M., Elsener, M., Wokaun, A., Söger, N., Pfeifer, M., Demel, Y. und Mussmann, L. (2006). Investigation of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on Fe-ZSM5 monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66:208–216.
- Kyoto Protokoll (1997). United Nations Framework Convention on Climate Change UNFCCC. <http://unfccc.int/2860.php>, abgerufen am 30.07.2013.

- Long, R. Q. und Yang, R. T. (2000). Superior Ion- Exchanged ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen. *Chemical Communications*, 17:1651–1652.
- Long, R. Q. und Yang, R. T. (2001). Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Fe-Exchanged Zeolites. *Journal of Catalysis*, 201:145–152.
- Long, R. Q. und Yang, R. T. (2002). Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 Catalyst. *Journal of Catalysis*, 207:224–231.
- Mars, P. und van Krevelen, D. W. (1954). Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 3:41–59.
- Massman, W. J. (1998). A Review of the Molecular Diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in Air, O₂ and N₂ near STP. *Atmospheric Environment*, 32:1111–1127.
- Mauvezin, M., Delahay, G., Coq, B. und Kieger, S. (2000). The selective catalytic reduction of N₂O by NH₃ on a Fe-BEA Catalyst. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130:1475–1480.
- Mauvezin, M., Delahay, G., Kiflich, F., Coq, B. und S., K. (1999). Catalytic reduction of N₂O by NH₃ in presence of oxygen using Fe- exchanged zeolites. *Catalysis Letters*, 62:41–44.
- Metkar, P. S., Balakotaiah, V. und Harold, M. P. (2012). Experimental and kinetic modeling study of NO oxidation: Comparison of Fe and Cu-zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 184:115–128.
- Metkar, P. S., Harold, M. P. und Balakotaiah, V. (2013). Experimental and kinetic modeling study of NH₃-SCR of NO_x on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts. *Chemical Engineering Science*, 87:51–66.

- Metkar, P. S., Salazar, N., Muncrief, R., Balakotaiah, V. und Harold, M. P. (2011). Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104:110–126.
- Nedyalkova, R., Kamasamudram, K., Currier, N. W., Li, J., Yezerets, A. und Ollson, L. (2013). Experimental evidence of the mechanism behind NH₃ overconsumption during SCR over Fe-zeolites. *Journal of Catalysis*, 299:101–108.
- NIST (2009). <http://www.nist.gov/index.html>, abgerufen am 14.07.2013.
- Nojiri, N., Sakai, Y. und Watanabe, Y. (1995). Two Catalytic Technologies of Much Influence on Progress in Chemical Process Development in Japan. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 37:145–178.
- Ostwald, W. (1902). Apparat zur Darstellung von Salpetersäure. Patentnummer: GB190208300.
- Perbandt, C. (2011). Kinetische Modellierung der Zersetzung von N₂O an Eisen-Zeolith-Katalysatoren in Abgasen der Salpetersäureproduktion. Dissertation, TU Clausthal.
- Perbandt, C., Bacher, V., Groves, M., Schwefer, M., Siefert, R. und Turek, T. (2013). Kinetics and Reactor Design for N₂O Decomposition in the EnviNOx[®] Process. *Chemie Ingenieur Technik*, 85:705–709.
- Peréz-Ramírez, J. (2002). Catalyzed N₂O Activation. Dissertation, Technische Universität Delft.
- Ravishankara, A. R., Daniel, J. S. und Portmann, R. W. (2009). Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science*, 326:123–125.
- Rivallan, M., Ricchiardi, G., Bordiga, S. und Zecchina, A. (2009). Adsorption and reactivity of nitrogen oxides (NO₂, NO, N₂O) on Fe-zeolites. *Journal of Catalysis*, 264:104–116.

- Savva, P. G. und Costa, N. (2011). Hydrogen Lean-DeNO_x as an Alternative to the Ammonia and Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction (SCR). *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 53:2:91–151.
- Schuler, A. (2009). Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak an Fe-Zeolith-Katalysatoren. Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- Schuler, A., Votsmeier, M., Kiwic, P., Gieshoff, J., Hauptmann, W., Drochner, A. und Vogel, H. (2009). NH₃-SCR on Fe zeolite catalyst - From model setup to NH₃ dosing. *Chemical Engineering Journal*, 154:333–340.
- Schwefer, M., Maurer, R. und Turek, T. (2000). Removal of Laughing Gas in Nitric Acid Production. Patentnummer: DE10001540.
- Schwefer, M., Turek, T. und Tißler, A. (2005). Simultaneous Reduction of N₂O and NO_x Emmissions - From Laboratory Experiments to Commercial Scale Implementation. International Conference on Environmental Catalysis, Heidelberg.
- Siemens AG (2011). Kontinuierliche Gasanalysengeräte, extraktiv. Katalog PA 01 2012, Geräte für die Prozessanalytik.
- Sjövall, H., Blint, R. J., Gopinath, A. und Olsson, L. (2010). A Kinetic Model for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over an Fe-zeolite Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49:39–52.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M. and Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M. und Miller, H. L. (2007). Contribution of Working Group I of the Fourth Assessment Report of Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Steland, A. (2007). *Basiswissen Statistik*. Springer, Berlin.
- Sun, Q., Gao, Z.-X., Chen, H.-Y. und Sachtler, W. M. H. (2001). Reduction of NO_x with Ammonia over Fe/MFI: Reaction Mechanism Based on Isotopic Labeling. *Journal of Catalysis*, 201:89–99.

- Takamitsu, Y., Ito, Y., Ogawa, H. und Sano, T. (2012). Effect of Oxygen Concentration in NH₃-SCR Reaction over Fe- and Cu-loaded Beta Zeolites. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 55:57–66.
- Thiemann, M., Scheibler, E. und Wiegand, K. W. (2001). Nitric Acid, Nitrous Acid and Nitrogen Oxides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, pages 177–225.
- ThyssenKrupp Industrial Solutions AG (2013). EnviNOx[®] - Setting Emission Standard for Nitric Acid Plants. ThyssenKrupp Uhde Brochures, abgerufen am 28.07.2013.
- Tißler, A., Turek, T., Köegel, M., Schwieger, W., Rauscher, M., Mönnig, R. und Kisanaduth, K. (1999). Process to prepare a catalyst for exhaust gas purification. Patentnummer: DE19820515.
- Uwe, L. und Lambrecht, U. (2008). Weiterhin hohe NO₂- Belastung: Ursachen und Minderungsmaßnahmen. 11. Technischer Kongress des VDA 2008.
- VDI (2006). *VDI-Wärmeatlas*. Verein Deutscher Ingenieure. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Voskoboinikov, T. V., Chen, H. Y. und Sachtler, W. M. H. (1998). On the nature of active sites in Fe/ZSM-5 catalysts for NO_x abatement. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19:279–287.
- Wang, T. J., Baek, S. W., Kwon, H. J., Kim, Y. J., Nam, I.-S., Cha, M.-S. und Yeo, G. K. (2011). Kinetic Parameter Estimation of a Commercial Fe-Zeolite SCR. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:2850–2864.
- Wester (2004). http://www.wester-mineralien.de/Start_deutsch/Produkte/SiC/sic.html, abgerufen am 03.03.2011.
- Wiesenberger, H. (2001). State-of-the-Art for the Production of Nitric Acid with Regard to IPPC Directive. *Austrian UBA*, M-150.
- Wiley, R. J., Eldridge, J. W. und Kittrell, J. R. (1985). Mechanistic Model of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. *Industrial & Engineering Chemistry Research and Development*.

Wulkow, M. (2005). *Handbook Presto-Kinetics*. Computing in Technology (CiT) GmbH, Rastede.

Wupperverband (2013). http://www.wupperverband.de/internet/web.nsf/id/pa_startseite.html abgerufen am 05.03.2013.

Zhdanov, V. P. (2011). A kinetic model of standard selective catalytic reduction of NO by NH₃ on single sites. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 103:11–18.