

Philipp Marius Hackel

Katalytische Umsetzung von Rauchgaskomponenten in imprägnierten kornkeramischen Filterelementen – Experimentelle und rechnerische Modelluntersuchungen

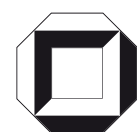


Philipp Marius Hackel

**Katalytische Umsetzung von Rauchgaskomponenten in
imprägnierten kornkeramischen Filterelementen – Experimentelle
und rechnerische Modelluntersuchungen**

Katalytische Umsetzung von Rauch- gaskomponenten in imprägnierten kornkeramischen Filterelementen – Experimentelle und rechnerische Modelluntersuchungen

von
Philipp Marius Hackel



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2007

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2007
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-163-7

Katalytische Umsetzung von Rauchgaskomponenten in imprägnierten kornkeramischen Filterelementen – Experimentelle und rechnerische Modelluntersuchungen

Zur Erlangung
des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(Dr.-Ing.)

an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Philipp Marius Hackel

aus

Frankfurt am Main

Tag des Kolloquiums: 28. März 2007
Referent: Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Die vornehmste Kraft
des Menschen
ist die Vernunft.

Das höchste Ziel
der Vernunft ist
die Erkenntnis Gottes.

Albertus Magnus



Quelle: Universität Köln (mit freundlicher Druckerlaubnis)

Albertus-Magnus-Statue, Universität Köln

Für meinen Vater Uwe

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand von April 2002 bis Mai 2006 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Engler-Bunte-Institut im Bereich Gas, Erdöl und Kohle der Universität Karlsruhe (TH).

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. *Georg Schaub*, danke ich sehr herzlich für die interessante Aufgabenstellung, die stets wohlwollende Förderung, Unterstützung und das große entgegengebrachte Vertrauen.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. *Thomas Turek* bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. rer. nat. *Manfred Nacken* und Herrn Dr.-Ing. *Steffen Heidenreich* bin ich sehr dankbar für die Bereitstellung katalytischer Filtermedien sowie der wissenschaftlichen/technischen Unterstützung und Beratung während meiner ganzen Arbeit.

Fua Kweku Nipah, Alba Mena i Subiranas, Iván Mosquera Val, Monika Knorn und Xavier Roigé Torrell haben mit ihren Diplomarbeiten wesentlich zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen. Ihnen, sowie allen Mitarbeitern und Kollegen des Engler-Bunte-Instituts danke ich für die Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt hierbei Frau *Marion Benoit*, Frau *Sabina Hug*, Frau *Gabriele Jalowy*, Herrn *Horst Haldenwang* und Herrn *Gustav Kliwer*.

Meinen Kollegen *Markus Brune, Till Henrich, Ullrich Hennings* und *Luan Ngyuen* möchte ich herzlich danken, sei es für die schöne gemeinsame Zeit als Bürokollegen oder die stete Bereitschaft zur fachlichen Diskussion. Ganz besonders möchte ich dabei *Luan Ngyuen* erwähnen, der durch seine geduldige und sehr gute Unterstützung zur numerischen Simulation mir wesentlich geholfen hat. Ohne ihn wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Allen nicht explizit genannten Mitarbeitern, Kollegen und Studenten danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre an unserem Lehrstuhl und ihren Beitrag zu meiner Promotion.

Am Wichtigsten war mich jedoch die Unterstützung, die mir durch meine geliebte Frau *Edeltraut*, meine Mutter *Felicitas*, meinen Bruder *Nicolas*, meine Freunde (besonders *Matthias Schmayl*) und meine Familienangehörige zuteil wurde. Sie haben Freude und Erfolge, aber auch Trauer und Mißerfolge mit mir geteilt und stets zu mir gestanden.

Katalytische Umsetzung von Rauchgaskomponenten in imprägnierten kornkeramischen Filterelementen – Experimentelle und rechnerische Modelluntersuchungen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Hintergrund	1
2. Zielsetzung	5
3. Literaturübersicht	
3.1 NO _x -Reduktion.....	6
3.2 Katalytische Oxidation flüchtiger organischer Komponenten (VOC)....	8
3.3 Kinetische Ansätze für die NO _x -Reduktion und VOC-Oxidation.....	10
3.4 Simultane katalytische NO _x -Reduktion und VOC-Oxidation.....	12
3.5 Katalytische Filter	
3.5.1 Katalytische Filtration unter oxidierenden Bedingungen.....	17
3.5.2 Katalytische Filtration unter reduzierenden Bedingungen.....	23
3.6 Kornkeramisches SiC-Filtermaterial.....	23
4. Vorgehensweise und Methoden	
4.1 Überblick - Vorgehensweise.....	25
4.2 Experimentelle Untersuchungen	
4.2.1 Verwendete Filtersegmente und Katalysatoren.....	28
4.2.1.1 Katalytische imprägnierte Filtersegmente.....	28
4.2.1.2 Katalytisch imprägnierte SiC-Partikeln.....	29
4.2.2 Versuchsapparaturen und Versuchsdurchführung	
4.2.2.1 Festbettreaktor für zerkleinerte Filtersegmente (Vorversuche).....	30
4.2.2.2 Laborapparaturen für kinetische Messungen von Modellreaktionen.....	32
4.2.2.3 Laborapparat für Verweilzeitmessungen.....	40
4.2.3 Versuchsauswertung	
4.2.3.1 Korrektur der Gasanalyse.....	43
4.2.3.2 Berechnung der Verweilzeit/Raumgeschwindigkeit...	44
4.2.3.3 Berechnung von Umsatz, Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit	46
4.2.4 Umfang der Messungen und Versuchsplan.....	47

4.3 Mathematische Modellierung	
4.3.1 Bilanzen.....	49
4.3.2 Numerische Lösung der Differentialgleichungssysteme.....	53
4.3.3 Validierung.....	56
5. Ergebnisse und Diskussion	
5.1 Untersuchungen am Festbett	
5.1.1 Selektive katalytische Reduktion (SCR).....	58
5.1.2 VOC Oxidation mit Modellkomponenten.....	64
5.1.3 Simultane katalytische NO _x -Reduktion und VOC-Oxidation...	68
5.2 Untersuchungen am Filtersegment	
5.2.1 Selektive katalytische Reduktion (SCR) und der Vergleich Filtersegment und Festbett.....	73
5.2.2 Simultane katalytische NO _x -Reduktion und VOC-Oxidation...	78
5.3 Physiko-chemische Charakterisierung	
5.3.1 BET-Oberflächenmessung, Hg-Porosimetrie und REM-Untersuchungen.....	80
5.3.2 Bestimmung des axialen Dispersionskoeffizienten.....	82
5.4 Fallstudien zur katalytischen Filtration	
5.4.1 Einfluß der Porosität.....	87
5.4.2 Einfluß des axialen Dispersionskoeffizienten.....	87
5.4.3 Radiale Katalysatorverteilung im Filtersegment.....	88
5.4.4 Einfluß der Filterelementdicke.....	90
5.4.5 Katalytische Schwämme.....	90
6. Technische Anwendung der katalytischen Filtration	
6.1 Anwendbarkeit katalytischer Filter am Beispiel einer Pilotanlage in Spanien.....	93
6.2 Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit.....	95
7. Schlußfolgerungen und Ausblick.....	99
8. Zusammenfassung.....	103
9. Symbolverzeichnis.....	108
10. Literaturverzeichnis.....	117

11. Anhang

11.1 Ergänzungen zur experimentellen Arbeit an der Laborapparatur	
11.1.1 Fehlerbetrachtung.....	133
11.1.2 Umrechnung der Normkonzentration auf die gesetzliche H ₂ O- und O ₂ -Bezugskonzentration.....	134
11.1.3 Voruntersuchungen an zerkleinerten Filtersegmenten.....	135
11.1.4 Grundlagen und Durchführung der FTIR-Spektrometrie.....	135
11.1.5 Anlagendruckverlust für den Segmentreaktor.....	140
11.1.6 Einfluß der Verteilung des Eduktgasstromes im Segmentreaktor	140
11.1.7 Berechnungen für den Betrieb der Sättiger.....	141
11.2 Ergänzungen zu den Ergebnissen am Festbett	
11.2.1 Separate NH ₃ -Oxidation mit O ₂	144
11.2.2 Ergänzende Abbildungen zur Propen- und Naphthalin- oxidation.....	146
11.2.3 Ergänzende Abbildungen zur simultanen NO _x -Reduktion und VOC-Oxidation.....	149
11.3 Ergänzungen zu den Ergebnissen am Filtersegment	
11.3.1 Chronologische Darstellung der Filtersegmententwicklung...	151
11.3.2 Ergänzende Abbildungen zur simultanen NO _x -Reduktion und C ₁₀ H ₈ -Oxidation.....	152
11.3.3 Bifunktionaler Katalysator Pt/V ₂ O ₅ /TiO ₂	152
11.4 Überprüfung auf Stofftransportlimitierung.....	155
11.5 Darcy-Gesetz	
11.5.1 Grundlagen.....	159
11.5.2 Berechnungen für das Filtersegment.....	160
11.6 Numerische Lösung der Differentialgleichungssysteme in MATLAB	
11.6.1 Lösung der DGL 1. Ordnung für das Festbett.....	163
11.6.2 Lösung der DGL 2. Ordnung für das Filtersegment.....	164
11.6.3 Plausibilitätsprüfung der numerischen Lösung für eine Differentialgleichung 2. Ordnung.....	169
11.6.4 Programmcodes.....	170

1. Einleitung und Hintergrund

Bei der industriellen Verbrennung von Kohle, Biomasse und Abfällen zur Energieerzeugung fallen unterschiedliche Schadstoffe im Rauchgas an. Neben kontaminierten Stäuben sind dies Stickoxide (NO_x), saure Gaskomponenten wie HCl und SO_x und flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (Volatile Organic Compounds, VOC), welche aus einer unvollständigen Verbrennung stammen oder im Rauchgasweg neu gebildet werden (Dioxine und Furane). Darüber hinaus stellen die fossilen CO_2 - und N_2O -Emissionen einen wesentlichen Anteil an der anthropogenen Verstärkung des Treibhauseffektes dar. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick der spezifischen Auswirkungen der Schadstoffe auf Mensch und Umwelt.

Tab. 1.1 Auswirkungen typischer Schadstoffe aus Rauchgasen (Baumbach 1994, Brauer et al. 1996, Görner und Hübner 2002, Schwister et al. 2003)

Schadstoff	Auswirkung
CO	Toxizität für Organismen
CO_2	Verstärkung des Treibhauseffektes
Dioxine/ Furane	Krebsbildung und Toxizität für Organismen
N_2O	Verstärkung des Treibhauseffektes
NO_x	- Toxizität für Organismen - Bildung von saurem Regen - Bildung von Photooxidantien (z.B. Ozon) mit gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter UV-Lichteinwirkung
SO_x	- Toxizität für Organismen - Bildung von saurem Regen - Smogbildung mit Staubpartikeln
Staub	- Erkrankung der Atemwege - Smogbildung mit SO_x
VOC	Gesundheitsschädigung bis hin zur Krebsbildung und Toxizität für Organismen

Aufgrund der genannten negativen Auswirkungen auf die Umwelt hat der Gesetzgeber spezifische Emissionsgrenzwerte festgesetzt. In Deutschland sind diese Grenzwerte durch die Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) geregelt. Eine Klassifizierung erfolgt dabei über Ursprung des Brennstoffes, Art und Feuerungswärmeleistung des Prozesses und ist somit auf die technisch verfügbaren Rauchgasreinigungsverfahren abgestimmt. Tabelle 1.2 zeigt als Beispiel die gesetzlich zugelassenen Emissionen für Abfallverbrennungsanlagen.

Tab. 1.2 Emissionsgrenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen gemäß 17. BImSchV (Einheiten in i.N. tr., 11 vol% O₂, Tagesmittelwerte)

		17. BImSchV (2003)
Gesamtstaub	mg/m ³	10
C _{organisch} (VOC) ¹⁾		10
HCl		10
HF		1
SO ₂ ¹⁾		50
NO ₂ ¹⁾		200
Hg ¹⁾		0,03
CO		50
Dioxine/Furane	ng/m ³	0,1

¹⁾ Bezugsgröße für entsprechende Verbindungen

Durch sogenannte Primärmaßnahmen kann der Verbrennungsprozeß derart gestaltet werden, daß die Bildung von Schadgasen gemindert wird:

- SO₂-Emissionen können dadurch vermieden werden, daß der Brennstoff vor der Verbrennung entschwefelt wird. Dies wird besonders für flüssige und gasförmige Brennstoffe (Heizöl/Erdgas) angewendet (Baumbach 1994, DVGW 2000).
- Vor allem thermisch gebildete Stickoxide bei Verbrennungen oberhalb 1300 °C können durch gezielte Brennluftmenge, stufenweise durchgeführte Verbrennung, geringe Luftvorwärmung, Verminderung volumenspezifischer Brennraumbelastung und/oder Rauchgasrückführung während des Verbrennungsvorgangs wesentlich vermieden werden (Baumbach 1994).
- Durch eine gut gesteuerte Brennluftzufuhr kann die CO-Emission minimiert werden (Schwister et al. 2003).
- Dioxine und Furane können durch genügend lange Verweilzeit bei Temperaturen oberhalb 850 °C nahezu vollständig zerstört werden. Problematisch ist jedoch eine erneute Bildung dieser Schadstoffe (De-Novo-Synthese) bei entsprechend niedrigeren Temperaturen und ausreichender Verweilzeit in nachfolgenden Prozeßschritten (Baumbach 1994, Kleine-Möllhoff et al. 1999).

Erzielen Primärmaßnahmen nicht die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte, so müssen entsprechende Sekundärmaßnahmen vorgenommen werden (Baumbach 1994, Görner, Hübner et al. 2002, Kleine-Möllhoff et al. 1999, Chu et al. 1990, Schaub 1996, Schwister et al. 2003):

- Eine Entstaubung des Rauchgases kann verfahrenstechnisch über einen Zyklon, elektrischen Abscheider oder einen Filter vorgenommen werden.
- NO_x wird durch Zugabe des Reduktionsmittels Ammoniak (NH_3) entweder katalytisch (SCR) oder nicht katalytisch (SNCR) selektiv entfernt. Aufgrund des höheren Umsatzes, eines breiteren Temperaturbereiches und geringeren NH_3 -Schlupfes hat sich das katalytische Verfahren durchgesetzt.
- Mit einem Redox-Katalysator können Dioxine/Furane oxidativ zerstört werden. Die Entfernung von VOC-Komponenten kann aber auch durch Adsorption (beispielsweise an Aktivkohle) durchgeführt werden. Weitere Möglichkeiten zur VOC-Entfernung sind thermische oder katalytische Nachverbrennungsverfahren.
- Die Reinigung des Rauchgases von HCl und SO_2 erfolgt über Wäscher, Sprühsorption (quasi-trockene Sorption) oder trockene Sorption. Die trockenen Sorptionsverfahren sind besonders für kleinere Anlagen interessant, da hier eine Waschwasseraufbereitung nicht notwendig ist. Zudem wird die Rauchgastemperatur für die Entschwefelung nicht gesenkt, so daß eine kostenintensive Wiederaufheizung des Rauchgases zur NO_x -Entfernung entfällt (entsprechend 1-2 % der Energiegewinnung).

Als Gesamtanlage der Rauchgasreinigung findet sich in Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen oft eine Hintereinanderschaltung der beschriebenen Verfahren.

Für kleinere und mittlere Verbrennungsanlagen, bei denen die Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte durch Primärmaßnahmen nicht gewährleistet werden kann, ist eine Rauchgasreinigung mit möglichst wenigen Verfahrensstufen aus Kostengründen besonders attraktiv. In diesem Sinne bietet sich zum Beispiel eine Kombination von Filtration, trockener Sorption und katalytischer Umsetzung in einer Filtrationsstufe an (Abb. 1.1).

Erstmals vorgeschlagen wurde dieses Verfahrenskonzept von der Firma Babcock & Wilcox 1980 als sogenannter SO_x - NO_x -Rox-Box (SNRB) -Prozeß (Pirsh 1980, Chu et al. 1990, Kudlac et al. 1992). Hierbei wird dem aus der Verbrennung kommenden Rauchgas ein festes basisches Sorbens und Ammoniak zugegeben. Saure Gaskomponenten wie HCl oder SO_2 werden sorbiert und zusammen mit der Flugasche über eine Oberflächenfiltration abgeschieden. Der anwachsende Staubkuchen wird periodisch nach Erreichen eines maximal zulässigen Druckverlusts durch einen von innen aufgebracht Druckluftstoß abgeworfen und aus dem System ausgeschleust. Nach der Filtration strömt das Rauchgas durch das poröse Filtermedium, in dessen Porenstruktur Katalysator aufgebracht ist. Am Katalysator findet nun sowohl die erwünschte Reduktion der Stickoxide unter Verbrauch des Reduktionsmittels Ammoniak als auch die VOC-Oxidation mit

restlichem Sauerstoff aus der Verbrennung statt. Das mit diesem einstufigen Verfahren gereinigte Abgas entspricht den gesetzlichen Anforderungen und darf ohne weitere Prozessschritte emittiert werden.

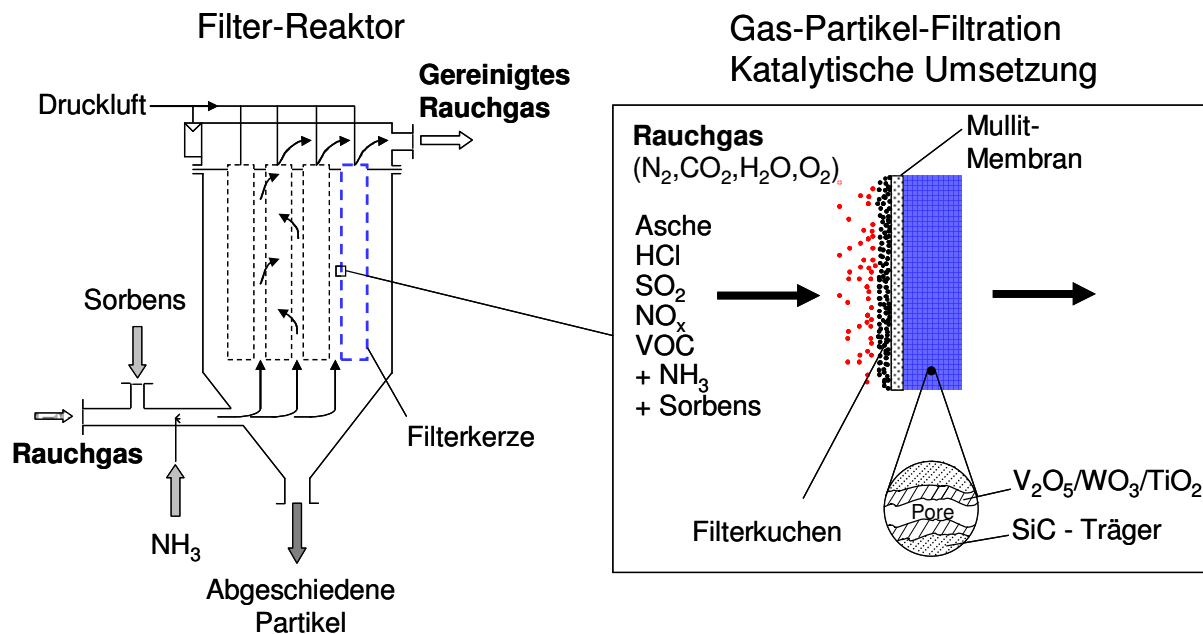


Abb. 1.1 Kombinierte trockene Rauchgasreinigung mittels katalytischer Filtration (Beispiel: Filterelement/-kerze aus SiC mit aufgebrachtener Mullit-Membran, schematisch dargestellt)

Katalytische Filtration ist möglich, wenn Filtrationsgeschwindigkeit und Verweilzeit am Katalysator für eine gegebene Reaktion den gewünschten Umsatz ermöglichen. Die Rahmenbedingungen der Katalyse werden dabei durch die (Oberflächen-) Filtrationsgeschwindigkeiten von typischerweise 1-5 cm/s (bei Betriebsbedingungen, VDI-Richtlinie 3926, 1994) bestimmt.

Anwendungspotential für die kombinierte trockene Rauchgasreinigung ergibt sich z.B. bei der thermischen Nutzung von Biomasse, für die in der Regel dezentrale Anlagen mit einer Leistung von 25-40 MW_{th} verwendet werden (BWK 2002-2005). Diese Anlagengröße basiert auf einem Einzugsgebiet von Reststoff-Biomassen aus Land- und Forstwirtschaft entsprechend einem Umkreis von etwa 50 km (VDI-Nachrichten 1999).

Weitere Anwendungsgebiete können aber auch in der Glas- oder Metallindustrie liegen, bei denen in partikelbelasteten Prozessgasen gleichzeitig eine NO_x - und/oder VOC- Entfernung nötig ist (Madison Filters 2005). Auch für Rauchgase aus der Regeneratoreinheit des FCC-Verfahrens (Fluid Catalytic Cracking) in einer Erdölraffinerie bietet sich die katalytische Filtration an. Die NO_x -Reduktion kann dabei gleichzeitig mit einer Filtration von Ruß- und Katalysatorpartikeln aus dem Abgas erfolgen (Heidenreich et al. 2005). Der Einsatz von Filterkerzen im FCC-Verfahren für die Partikelentfernung ohne Katalysator konnte bereits erfolgreich industriell durchgeführt werden, weitere Anwendungen sind in Planung (BP 2004).

2. Zielsetzung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Nutzung der katalytischen Filtration im Rahmen einer kombinierten trockenen Rauchgasreinigung. Die Zielsetzungen lassen sich dabei unterteilen in:

- a) Reaktionstechnische Charakterisierung eines katalytisch imprägnierten kornkeramischen Filtersystems für die Gas-Partikel Filtration (SiC-Träger mit Mullit-Membran)
 - Bestimmung der Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x (SCR) und VOC-Oxidation am Beispiel von Rauchgasmodellkomponenten
 - Verständnis von Auswirkungen des Strömungsverhaltens in Filtermedien auf die Katalyse,
- b) Bestimmung von Grundlagen für die technische Auslegung von katalytischen Filterkerzen,
- c) Ermittlung der Potentiale für katalytische Reaktionen in Hochtemperaturfilterkerzen allgemein.

Diese Arbeit war eingebunden in das europäische Forschungsprojekt BioWaRe (Biomass and Waste Residues Combustion) innerhalb des Joule-Programmes (Vertragsnummer EN K5 – CT2001 – 00053). Sieben Partner aus vier EU-Ländern waren an diesem Projekt beteiligt: das Forschungszentrum CIEMAT in Madrid (Spanien), die Firma CARE Ltd. aus Holywood (Großbritannien), das chemische Institut für Lederproduktion INESCOP aus Alicante (Spanien), die Firmen Pall Schumacher GmbH in Crailsheim und Solvay S.A. in Brüssel (Belgien) sowie das Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik und das Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.

Ziel des EU-Projektes war die Entwicklung katalytischer Filter für eine kombinierte trockene Rauchgasreinigung, deren wissenschaftliche Charakterisierung und Anwendung in einer Pilotanlage unter realen Prozeßbedingungen bei der Verbrennung von Biomassen. Insbesondere Rückstände aus der Lederherstellung (mit hohen Anteilen an N und S) sowie aus der Olivenölherstellung gaben den Anstoß, da hierbei Aschepartikel, NO_x und SO_x abgeschieden werden müssen. Kornkeramische SiC-Hochtemperaturfilterkerzen mit einer oberflächenfilternden Mullit-Membran wurden als Filtermedium für das BioWaRe-Projekt von der Firma Pall Schumacher (seit 01/2006 Pall Seitz Schenk Filtersystems GmbH) katalytisch imprägniert.

3. Literaturübersicht

Dieses Kapitel stellt zunächst das nichtkatalytische und katalytische NO_x-Reduktionsverfahren (SNCR bzw. SCR) sowie die katalytische Oxidation flüchtiger organischer Komponenten (VOC) einzeln vor und betrachtet im Anschluß die simultane SCR und VOC-Oxidation. Literaturdaten typischer in der Rauchgasreinigung angewandter Katalysatoren sowohl für die SCR-Reaktion als auch VOC-Oxidation werden gegenübergestellt und verglichen (Tab. 3.2). Eine nähere Betrachtung erfolgt dabei für die hier verwendeten V₂O₅/WO₃/TiO₂- und Pt/V₂O₅/TiO₂-Katalysatorsysteme. Ausgehend von der Literaturrecherche wird der Stand der Forschung für katalytische Filtermedien betrachtet und abschließend auf die Materialeigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Filtermedien eingegangen.

3.1 NO_x-Reduktion

Aufgrund der rund 30jährigen Forschung auf dem Gebiet der katalytischen Rauchgasreinigung gibt es eine Vielzahl an Publikationen. Einen guten Überblick für diese NO_x-Reduktionsverfahren (besonders das SCR-Verfahren) und die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen geben z.B. die Veröffentlichungen von Bosch und Janssen (1988), Busca et al. (1998), Hums (1998) und Janssen (1997).

SNCR-Verfahren

Das SNCR-Verfahren (Selective Non Catalytic Reduction) ist ein thermisches Verfahren zur Stickoxidminderung. Bei Temperaturen von 850-1000 °C wird das Reduktionsmittel NH₃ in den Feuerraum dem Rauchgasstrom zugegeben. NO_x reagiert ohne einen Katalysator zu N₂ und H₂O und wird zu 30-80 % umgesetzt. Nachteilig dabei ist der enge Temperaturbereich des Verfahrens. Zu hohe Temperaturen oxidieren das Reduktionsmittel mit O₂ zu H₂O und NO, zu niedrige Temperaturen bewirken eine Emission an unreaktiertem NH₃ (NH₃-Schlupf). Da sich die Temperatur im Betrieb nicht optimal einstellen läßt, resultiert für das SNCR-Verfahren entweder ein niedriger NO_x-Umsatz oder ein hohes NH₃/NO_x-Verhältnis. Es ist daher nur für Verbrennungsprozesse mit niedrigen NO_x-Konzentrationen geeignet, z.B. für die industrielle Ölfeuerung oder die Rostfeuerung für kommunalen Abfall (Baumbach 1994, Thomé-Kozmiensky 1994).

SCR-Verfahren

Aufgrund der begrenzten Anwendbarkeit des SNCR-Verfahrens erfolgt die Entfernung von Stickoxiden aus Rauchgasen großtechnisch meist durch eine heterogen katalysierte Reduktionsreaktion (Selective Catalytic Reduction). Dazu wird wie beim SNCR-Verfahren NH₃ zudosiert, welches mit NO_x und Restsauerstoff aus der Verbrennung folgende Redox-Reaktionen eingeht (Gl. 3.1, 3.2, Baumbach 1994,

3. Literaturübersicht

Janssen 1997). Mit dem typischen Verhältnis $y_{\text{NO}}/y_{\text{NO}_x} = 0,95$ hinter der Verbrennung dominiert so Gleichung 3.1 (Busca et al. 1998).



Für die SCR-Reaktion wird meist ein extrudierter $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Vollkatalysator in monolithischen Wabenelementen verwendet (Abb. 3.1, Tab. 3.2). Die gewünschten Reaktionen laufen bei Temperaturen von 160-350 °C ab (Thomé-Kozmiensky 1994). Da die Emission an unreaktiertem NH_3 (NH_3 -Schlupf) in der Regel auf 5 ppmv beschränkt ist (Cobb et al. 1991), wird NH_3 bei industriellen Verfahren nicht äquimolar zudosiert. Für einen NO_x -Umsatz von 60-85 % reicht laut Bosch und Janssen (1988) ein unterstöchiometrisches Verhältnis NH_3/NO_x von 0,6-0,9 mit einem resultierendem NH_3 -Schlupf von 1-5 ppmv aus. Eine alternative, kostenintensivere Maßnahme ist die Nachschaltung von zusätzlichem Katalysator, der nicht nur unverbrauchtes NH_3 oxidiert, sondern auch die VOC-Oxidation fördert (Thomé-Kozmiensky 1994).

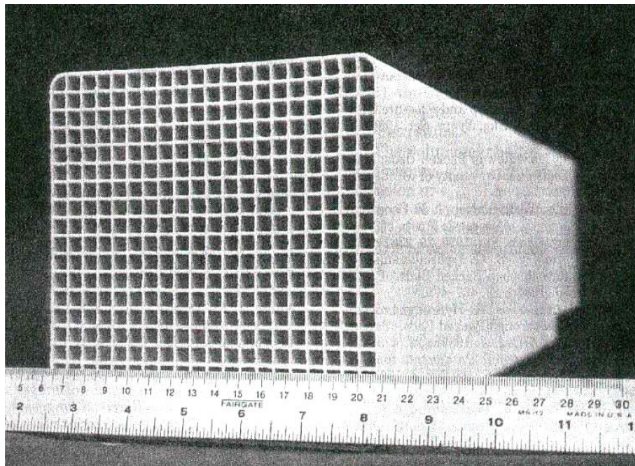
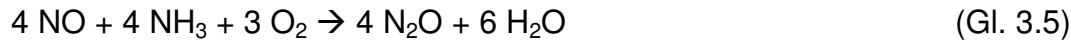


Abb. 3.1 Monolithischer SCR-Mischoxid-Wabenkatalysator (Beeckman, Hegedus 1991)

Die Betriebstemperaturen werden durch unerwünschte Nebenreaktionen begrenzt. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen an NH_3 und SO_3 kommt es zu katalysatordeaktivierenden Salzbildungen. Dabei reagiert SO_3 , gebildet durch die Oxidation von SO_2 auf dem Katalysator, mit NH_3 und H_2O zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4HSO_4 (Thomé-Kozmiensky 1994). Des Weiteren ist eine Bildung von NH_4NO_3 aus NO_2 und NH_3 möglich (Bosch und Janssen 1988). Temperaturen oberhalb 350 °C bewirken eine unerwünschte Oxidation des NH_3 zu N_2 bzw. NO entsprechend Gleichung 3.3 und 3.4 (Janssen 1997, Odenbrand et al. 1991).



Eine weitere unerwünschte Nebenreaktion ist die Teilreduktion von NO bzw. die Oxidation von NH_3 zu N_2O , das als Gaskomponente in der Atmosphäre ein hohes Treibhauspotential besitzt (Gl. 3.5 und 3.6).



Sämtliche aufgeführte Reaktionen sind exotherm, aufgrund der geringen Konzentrationen laufen sie technisch nahezu isotherm ab. Die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} beträgt etwa 7 K für Gleichung 3.1 (für $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 500 \text{ ppmv}$, $c_{p,\text{air}} = 29 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $\Delta_{\text{RH}} = -1600 \text{ kJ}/\text{mol}$).

Nach Isotopenuntersuchungen ist Gleichung 3.5 die relevantere Reaktion (Janssen et al. 1987 a), b), Kumthekar und Ozkan 1997). Die Reaktionen entsprechend Gleichung 3.5 und 3.6 werden in Gegenwart von H_2O stark gehemmt, so daß sich eine entsprechende Verbesserung der N_2 -Selektivität ergibt. Diese Hemmung nimmt typischerweise mit niedrigem H_2O -Eintrittsgehalt stark zu, wird hingegen mit zunehmender Reaktionstemperatur kleiner (Bosch und Janssen 1988, Busca et al. 1998, Lietti und Forzatti 1996, Lintz und Turek 1992, Sun et al. 2001).

Das SCR-Verfahren findet typischerweise mit einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von $5.000\text{-}30.000 \text{ h}^{-1}$ statt und ist damit eine vergleichsweise sehr schnelle Reaktion (Schaub et al. 2003). Neben NH_3 sind auch andere Reduktionsmittel möglich (z.B. CH_4 , CO oder H_2 , Janssen 1997).

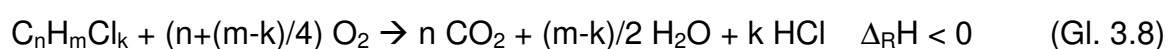
Erdalkali-Verbindungen, Alkalimetallsalze, Arsenoxide und Schwefelverbindungen bewirken eine Deaktivierung der Katalysatoren (Bosch und Janssen 1988, Janssen 1997, Thomé-Kozmiensky 1994). Der Grad der Deaktivierung hängt dabei vom jeweiligen Katalysatorsystem ab. Durch den Promotor WO_3 in den $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wird nicht nur die Resistenz gegen Alkalimetallsalze und Arsenoxide erhöht, sondern auch die SO_3 -Bildung gemindert. Ein weiterer positiver Effekt ist die Vergrößerung des Temperaturbereiches für die SCR-Reaktion sowie eine Hemmung der NH_3 -Oxidation nach den Gleichungen 3.5 und 3.6 (Chen und Yang 1992).

Der Schwerpunkt der hier durchgeführten Literaturrecherche liegt auf dem Verhalten von $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren, da diese die größte Verbreitung in der Anwendung besitzen und auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Zusätzlich finden sich Informationen zu anderen SCR-Katalysatorsystemen (Tab. 3.2): Edelmetalle (Pt, Pd, Cu), Fe-, Cr-, Mo-, Mn-, W-Oxide, sowie Perovskite und weitere Mischoxide. Als typische Trägermaterialien dienen TiO_2 und SiO_2 , Zeolithe und Aktivkohle (Janssen 1997, Kapteijn et al. 1994, Pasel et al. 1998).

3.2 Katalytische Oxidation flüchtiger organischer Komponenten (VOC)

Ziel der katalytischen VOC-Oxidation in der Rauchgasreinigung ist eine Totaloxidation gemäß Gleichung 3.7 und 3.8.



3. Literaturübersicht

Katalysatoren ermöglichen die Oxidation bereits weit unterhalb der Zündtemperaturen (800-1200 °C, Everaert und Baeyens 2004). Ein Problem dabei kann die je nach VOC-Komponente und Katalysator auftretende unvollständige Oxidation und geringe CO₂-Selektivität sein. Typische Temperaturen für die katalytische VOC-Oxidation liegen etwa im gleichen Temperaturbereich wie für die SCR-Reaktion. Ebenfalls ist aufgrund der geringen Konzentrationen ein nahezu isothermes Reaktionsverhalten gegeben. Als Katalysatoren werden nahezu die gleichen Systeme wie für die SCR-Reaktion verwendet (Janssen 1997), wie in der Übersicht von Tabelle 3.2 dargestellt. Ein umfassender Überblick ist von Spivey (1987) gegeben.

V₂O₅/WO₃/TiO₂-Katalysatoren

Die Vorteile der katalytischen Oxidation liegen gegenüber einer adsorptiven Entfernung darin, daß a) die Oxidation, aufgrund des gleichen Temperaturbereiches, im SCR-Verfahren integrierbar ist, b) keine weiteren Betriebsmittel benötigt werden und c) zu deponierende Reststoffe (beladene Sorbentien) entfallen. Die Integration wird technisch angewendet zur katalytischen Umsetzung von Dioxinen/Furanen in Rauchgasen der Abfallverbrennung. Dabei wird zusätzlicher V₂O₅/WO₃/TiO₂-Katalysator im SCR-Reaktor angeordnet. Typischerweise findet die katalytische VOC-Oxidation bei Raumgeschwindigkeiten (GHSV) von 1.500-9.000 h⁻¹ statt (Corella und Toledo 2002, Hagenmaier und Mittelbach 1990).

Umsatz und Selektivität der VOC-Oxidation hängen von der Reaktivität und Eintrittskonzentration der einzelnen Komponente und vom verwendeten Katalysator ab. Während im Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen Dioxine/Furane mit ca. 6-7 ng/m³ i.N. vorhanden sind (Hagenmaier und Mittelbach 1990), kann die Eintrittskonzentration für andere VOC-Komponenten deutlich höher liegen. Für gewerbliche und industrielle Verbrennungsprozesse von Biomasse können, im Fall einer nicht optimierten Feuerung, VOC-Komponenten bis zu 1800 mg/m³ i.N. und mehr entstehen (Baumbach et al. 1997).

Busca et al. (1999) und Finocchio et al. (2000) untersuchten an V₂O₅/WO₃/TiO₂-Systeme die Oxidation zahlreicher Kohlenwasserstoffe für Eintrittsgehalte von 0,1-2 vol%. Zusammenfassend wurde festgestellt, daß die Katalysatoren niedrige Aktivität und hohe Selektivität zu zahlreichen partiellen organischen Oxidationsprodukten sowie CO zeigen. Die Aktivität steigt dabei mit dem V-Anteil an. Die V-W-Ti-Oxide sind in Cl-haltiger Atmosphäre stabiler als Mn-basierte Katalysatoren, womit die Aktivität für die Dioxin/Furan-Oxidation bestätigt wird.

Corella und Toledo (2002) differenzierten die Cl-Empfindlichkeit für die Oxidation aromatischer chlorierter Kohlenwasserstoffe in Bezug auf die Reaktionstemperatur. V-W-Ti-Oxide zeigten bei 220-300 °C stabiles Verhalten, Edelmetalle erst ab 450 °C. Oberhalb 330-350 °C deaktivierte hingegen der Mischoxidkatalysator. Zudem ist die Geschwindigkeit der Umsetzung des Cl-Aromaten Chlorbenzol an V-W-Ti-Oxiden vom H₂O-Eintrittsgehalt abhängig (Stoll et al. 2001) und nimmt mit steigendem H₂O-Gehalt ab.

Eine umfangreiche Zusammenstellung der Literatur für die VOC-Oxidation an $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysatoren findet sich bei Everaert und Baeyens (2004).

3.3 Kinetische Ansätze für die NO_x -Reduktion und VOC-Oxidation

Zum Verständnis der komplexen SCR-Reaktion an V-W-Ti-Oxiden werden verschiedene Mechanismen in der Literatur beschrieben (s. z.B. Busca et al. 1998). Durch diese vorgeschlagenen Mechanismen sind die kinetischen Ansätze geprägt. Für die vorliegende Arbeit ist repräsentativ der Mechanismus nach Inomata et al. (1982) von Bedeutung, der dem Eley-Rideal-Ansatz folgt und in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt ist.

Der von Inomata et al. (1982) vorgeschlagene Mechanismus setzt voraus, daß der V_2O_5 -Katalysator sowohl saure Lewis- als auch Brønsted-Zentren besitzt, die für die Adsorption von NH_3 aus der Gasphase im ersten Schritt verantwortlich sind. Die Adsorption auf der Katalysatoroberfläche geschieht einerseits durch Wasserstoffbrückenbindung (Lewis), andererseits durch das Fungieren als Protonendonator (Brønsted). Im zweiten Schritt reagiert das NO mit dem adsorbierten NH_3 zu einem sogenannten „aktivierten Komplex“, der unter Abspaltung von N_2 und H_2O zerfällt. Der Katalysator liegt danach reduziert vor und wird mit dem restlichen aus der Verbrennung stammenden Sauerstoff des Rauchgases in den ursprünglichen Zustand reoxidiert. Ein Einfluß weiterer Katalysatorkomponenten wie TiO_2 und WO_3 wird im Mechanismus hier nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.1 stellt die in der Literatur gängigen Geschwindigkeitsansätze für die SCR-Reaktion dar. Neben der typischen Annahme einer Reaktion 1. Ordnung finden sich auch Potenzansätze oder mechanistisch geprägte Ansätze wie z.B. nach Eley-Rideal und Langmuir.

Bei der VOC-Oxidation wird für die einzelnen (Modell-)Komponenten typischerweise eine Reaktion 1. Ordnung gefunden. Oftmals hat O_2 keinen Einfluß im kinetischen Ansatz, da es im hohen Überschuß vorhanden ist (Spivey 1987).

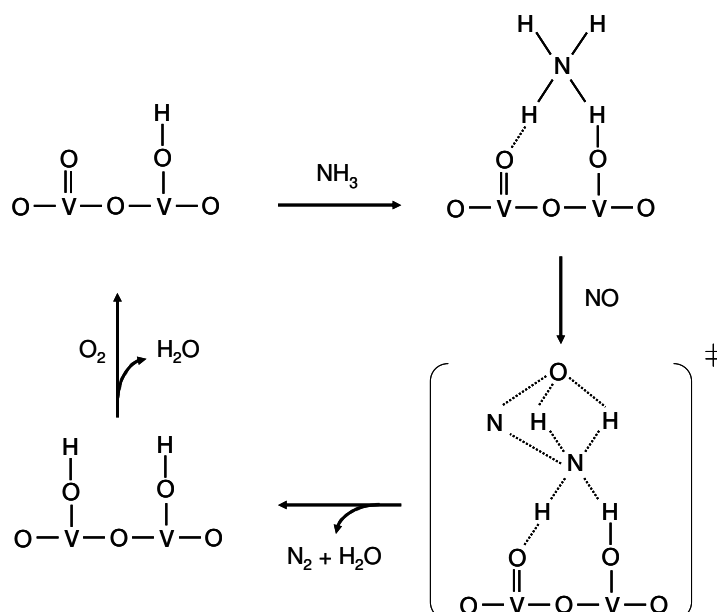


Abb. 3.2
Reaktionsmechanismus
nach Inomata et al. (1982)

3. Literaturübersicht

Tab. 3.1 Kinetische Ansätze in der Literatur

a) SCR-Reaktion

Typ/Ansatz	verwendeter Geschwindigkeitsansatz	Literatur
1. Ordnung	$r_{SCR} = k_{SCR}(T) \cdot c_{NO}$	s. Übersicht Busca et al. (1998) Saracco, Specchia (1998 b)
Eley-Rideal	$r_{SCR} = k_{SCR}(T) \cdot c_{NO} \cdot \frac{K_{NH_3} \cdot c_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} \cdot c_{NH_3}}$	Roduit et al. (1998) Beeckman, Hegedus (1991)
Potenz	$r_{SCR} = k_{SCR}(T) \cdot c_{NO}^a \cdot c_{NH_3}^b \cdot c_{O_2}^c \cdot c_{H_2O}^d$	s. Übersicht Busca et al. (1998)
kombiniert	$r_{SCR} = k_{SCR}(T) \cdot c_{NO}^a \cdot \frac{c_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} \cdot c_{NH_3}} \cdot \frac{1}{1 + K_{H_2O} \cdot c_{H_2O}}$	Lintz, Turek (1992)

b) NH₃-Oxidation mit O₂

Typ/Ansatz	verwendeter Geschwindigkeitsansatz	Literatur
1. Ordnung kombiniert mit Langmuir- Adsorption	$r_{NH_3-Ox} = k_{NH_3-Ox}(T) \cdot \frac{K_{NH_3} \cdot c_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} \cdot c_{NH_3}}$	Roduit et al. (1998) Saracco, Specchia (1998 b)

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird der allgemein übliche Arrhenius-Ansatz verwendet:

$$k(T) = k_{j,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.9})$$

3.4 Simultane katalytische NO_x-Reduktion und VOC-Oxidation

Für die simultane SCR-Reaktion und katalytische VOC-Oxidation bedarf es einer Reaktionstemperatur, bei der für Reduktion und Oxidation hohe Umsätze und Selektivitäten erreicht werden. Abbildung 3.3 stellt die spezifischen Temperaturen beider Reaktionen für die in der Rauchgasreinigung gängigen Katalysatoren dar.

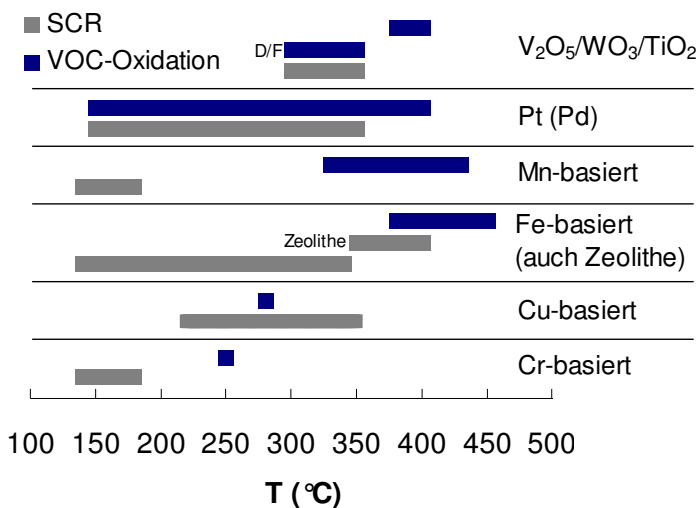


Abb. 3.3 Typische Temperaturbereiche für die SCR-Reaktion mit NH₃ und katalytische VOC-Oxidation mit gängigen Katalysatoren in der Rauchgasreinigung (s. Tab. 3.2), D/F: Dioxin/Furane

Wie in Kapitel 3.1 dargestellt, wird die SCR-Reaktion mit NH₃ durch unerwünschte Sekundärreaktionen bei höheren Temperaturen begrenzt. Bei der VOC-Oxidation hingegen steigt der Umsatz mit höheren Temperaturen monoton bis 100 % an.

Die Temperaturbereiche beider Reaktionen überschneiden sich für V-, Edelmetall- und Fe-Systeme, für Mn- und Cr-basierte Katalysatoren nicht oder nur wenig. Kritisch für die SCR-Reaktion an Pt-, Mn- und Cr-Systemen ist bei höheren Temperaturen die Bildung von N₂O.

Tabelle 3.2 stellt das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten der gängigen Katalysatoren in der Rauchgasreinigung anhand von Daten aus der Literatur gegenüber. Dargestellte Pfeile geben dabei nach Richtung und Anzahl eine qualitative Aussage bzw. einen Trend an.

Der tabellarische Vergleich verdeutlicht die Vorteile von V₂O₅/WO₃/TiO₂ gegenüber anderen Katalysatorssystemen für das SCR-Verfahren. Edelmetalle sowie Fe-, Cr-, Mn-basierte Katalysatoren wiederum eignen sich sehr gut für die katalytische VOC-Oxidation und weisen hohe Selektivitäten für die Totaloxidation auf (d.h. bezüglich CO₂ und H₂O).

Schwieriger zeigt sich das Auffinden eines geeigneten Katalysatorsystems für die simultane SCR- und VOC-Oxidation. Dazu sollen zunächst die jeweiligen Katalysatorsysteme auf die separaten Reaktionen hin betrachtet werden.

Katalysatoren hoher N₂-Selektivität bei der SCR-Reaktion, wie die V-W-Ti-Oxide, eignen sich oft nur für eine *partielle* Oxidation von VOC-Komponenten (Busca et al. 1998). Die Oxidationsfähigkeit von VOC-Komponenten hängt dabei maßgeblich von der untersuchten Komponente und Eintrittskonzentration ab. Die CO₂-Selektivität ist dabei begrenzt. Im Fall der hochtoxischen Dioxine/Furane wird ein hoher Umsatz

erreicht, das Selektivitätsverhalten ist wegen der niedrigen Eintrittskonzentration nicht von Bedeutung (Hagenmaier und Mittelbach 1990). Dies ist für andere Komponenten und vor allem höhere Eintrittskonzentrationen nicht der Fall (Finocchio et al. 2000). Außerdem sind Übergangsmetalloxide nicht für das SCR-Verfahren geeignet, wenn sie ein schwaches Oxidationsverhalten zeigen (Busca et al. 1998).

Starke Oxidationskatalysatoren, wie Fe, Cr, Mn-basierte Systeme, haben umgekehrt den Vorteil, daß sie sich auch für die SCR-Reaktion einsetzen lassen. Jedoch ist eine simultane Oxidation und Reduktion nahezu nicht möglich, da die Reduktion auf niedrige Temperaturbereiche beschränkt ist. Höhere Temperaturen bewirken eine Oxidation des Reduktionsmittels NH_3 zu N_2O . Eine gute Überschneidung der Einsatztemperaturen beider Reaktionen zeigt sich dagegen für die Edelmetalle Pt, Pd und Cu. Hier ist jedoch das Selektivitätsverhalten im Vergleich zu den V-W-Ti-Oxiden schlechter (wegen N_2O -Bildung).

Während eine breite Datengrundlage für die separate katalytische NO_x -Reduktion und VOC-Oxidation vorliegen, gibt es für die simultane Durchführung beider Reaktionen bisher nur wenige Untersuchungen. Ein weiterer, nicht geklärt Aspekt ist der eventuell positive Einfluß der VOC-Komponenten bei der SCR-Reaktion im simultanen Fall (Wirkung als zusätzliches Reduktionsmittel).

Jones und Ross (1997) zeigten für ein $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System im Festbett, daß die simultane NO-Reduktion und Cl-Ethan-Oxidation sich nicht beeinflussen. Im simultanen Fall werden die gleichen Umsätze wie für den jeweiligen separaten Fall erzielt. Ein vollständiger Umsatz für beide Reaktionen wird bei einer GHSV von 19000 h^{-1} zwischen 340 und 400 °C erreicht. Erst oberhalb 400 °C setzen die unerwünschten Nebenreaktionen von NH_3 ein. Für das untersuchte Katalysatorsystem tritt damit eine Wechselwirkung beider Reaktionen selbst bei höheren Eintrittsgehalten ($y_{\text{NO}} = y_{\text{NH}_3} = 1000 \text{ ppmv}$, $y_{\text{Cl-Ethan}} = 700 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2} = 3 \text{ vol\%}$) nicht auf.

Hübner et al. (1996) untersuchten an einem katalytischen V-Ti-Oxid-dotierten Filter die simultane NO-Reduktion und VOC-Oxidation (s. Tab. 3.3 b). Die VOC-Komponenten entstammten hierbei einer vorgeschalteten Heizölverbrennung. Die Untersuchungen an einem realen Rauchgas erschweren im Allgemeinen eine Interpretation aufgrund der großen Anzahl und Art der VOC-Komponenten. Auch hier wurde für hohe Eintrittsgehalte ($y_{\text{NO}} = y_{\text{NH}_3} = 350 \text{ ppmv}$, $y_{\text{VOC}} = 55 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2} = 7,6 \text{ vol\%}$) und eine GHSV von 11.000 h^{-1} gleicher Umsatz für beide Reaktionen zwischen 200-350 °C festgestellt. Oberhalb 350 °C setzten die unerwünschten Nebenreaktionen von NH_3 ein. Separate Messungen für die einzelnen Reaktionen wurden nicht durchgeführt, so daß eine entsprechende Schlußfolgerung wie bei Jones und Ross nicht gegeben werden kann.

Tab. 3.2 Gängige Katalysatoren in der Rauchgasreinigung – Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten (Lit. s. nächste Seite)

V₂O₅-WO₃-TiO₂-basiert		Pt, (Pd) -basiert		Mn-basiert	
SCR (mit NH₃)	VOC-Oxidation	SCR (mit NH₃)	VOC-Oxidation	SCR (mit NH₃)	VOC-Oxidation
<ul style="list-style-type: none"> + X und S_{N2} ↑↑ S_{N2} (V) > S_{N2} (Pt, Pd, Cu-, Mn-, Fe-Oxiden) (1) + GHSV ↑↑ (2) + S-Resistenz (3) + Mit WO₃: Resistenz gegen Alkalimetallsalze, Arsenoxide und S-Verbindungen, Aufweitung des Temperaturfensters, Unterdrückung der direkten NH₃-Oxidation (4) + abriebsresistent (5) + industriell bewährt (1,5) 	<ul style="list-style-type: none"> + X_{D/F/Cl-VOC} ↑↑ (bei nahezu gleicher T und GHSV wie SCR) + Cl-Resistenz (6-12) - Cl-Resistenz ↓ für T > 330 °C (10) - Für y_{VOC} ↑ X_{VOC} + S_{CO2} ↓, überwiegend partielle Oxidationen (viel CO) (13-15) 	<ul style="list-style-type: none"> + X ↑↑ (GHSV ↑, X ↓) (16) - S_{N2} ↓ mit T ↑ (GHSV ↑, S_{N2} ↓) (16) - hohe S-+ Halogen-Empfindlichkeit (3, 5) - empfindlich gegen Flugasche (5) - Vergiftung durch Schwermetalle, P, As (5) - hohe Kosten (12) 	<ul style="list-style-type: none"> + X ↑↑ + S_{CO2} ↑↑ (je nach Komponente) (17-21) + GHSV ↑↑ (20,21) - X_{Cl-KW} ↓ (20) - Cl-Empfindlichkeit (22) - geringe Stabilität (22) - hohe Kosten (12) 	<ul style="list-style-type: none"> + X und S_{N2} ↑↑ (T = 150 °C) - S_{N2} ↓ (T > 150 °C) - hohe SO₂- + CO₂-Empfindlichkeit (12,23) - hohe Cl-Empfindlichkeit (nur in Cl-freier Atmosphäre einsetzbar) (12, 13) 	<ul style="list-style-type: none"> + X und S_{CO2} ↑↑ (besser als V-Katalysatoren, X ↑ mit y_{H2O} ↑, S_{CO2} ≈ 100 %)
T = 300-350 °C (s. Kap.3.1)	T _{D/F} = 300-350 °C (6,7,8) T > 380-400 °C (13-15)	T = 150-350 °C (16)	T = 150-400 °C (17)	T = 140-180 °C (12,23)	T = 330-430 °C (12,13)

Tab. 3.2 Gängige Katalysatoren in der Rauchgasreinigung – Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten (Fortsetzung)

Fe-basiert		Cu-basiert		Cr-basiert	
SCR (mit NH ₃)	VOC-Oxidation	SCR (mit NH ₃)	VOC-Oxidation	SCR (mit NH ₃)	VOC-Oxidation
+ X und S _{N2} ↑↑, S _{N2} (V) > S _{N2} (Fe) (1,24,25) + GHSV ↑↑ (Zeolithe) (2) - S _{N2} ↓↓ mit T ↑ (26)	+ X und S _{CO2} ↑↑ (besser als V- Katalysatoren, S _{CO2} ≈ 100 %) (23), X(V) > X(Fe) (27)	+ X und S _{N2} ↑↑, S _{N2} (V) > S _{N2} (Cu) (1,25) S _{N2} (Cu) > S _{N2} (Cr) (25) - sehr S-empfindlich (25,28)	+ X _{D/F} ↑↑ (29)	+ X ↑↑ und S _{N2} ↑, S _{N2} (V) > S _{N2} (Cr) (1) - S _{N2} ↓↓ mit T ↑ (25) (für Cr/Fe/Al-Oxide besser) (30) - sehr S-empfindlich (31) - sehr toxisch (13)	+ X ↑↑ (32) + Cl-Resistenz (32) - sehr toxisch (15)
T = 140-340 °C (24,25) T = 350-400 °C (Zeolithe) (2)	T ≥ 380-450 °C (23,27)	T = 220-350 °C (25)	T = 280 °C (29)	T = 140-180 °C (25)	T = 250 °C (32)
(1) Busca et al. 1998 (5) Janssen 1997 (9) Stoll et al. 2001 (13) Busca et al. 1999 (17) Saracco, Specchia 2000 (21) Shie et al. 2005 (25) Pasel et al. 1998 (29) Hagenmaier 1989	(2) Schwidder et al. 2005 (6) Thomé-Kozmiensky 1994 (10) Corella, Toledo 2002 (14) Finocchio et al. 2000 (18) Carnò et al. 1996 (22) Mendyka, Rutkowski 1984 (26) Bauerle et al. 1978 b (30) Willey et al. 1991	(3) Bauerle et al. 1978 a (7) Hagenmaier, Mittelbach 1990 (11) Lichtenberger, Amiridis 2004 (15) Zhao et al. 2000 a, b (19) Ferrandon 2001 (23) Kapteijn et al. 1994 (27) Hübner et al. 1996 (31) Willi et al. 1997	(4) Chen, Yang 1992 (8) Weber et al. 1999, 2001 (12) Everaert, Baeyens 2004 (16) Krishnan, Boehman 1998 (20) Tichenor, Palazzolo 1987 (24) Apostolescu et al. 2005 (28) Ramis et al. 1995 (32) Petrosious et al. 1993		

Käferstein et al. (1998) untersuchten die NO-Reduktion und VOC-Oxidation an $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - und $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -dotierten keramischen Faserfiltern sowohl separat unter Laborbedingungen als auch simultan im realen Rauchgas einer Technikumsanlage (s. Tab. 3.3 b). Im Labormaßstab wurden CO und Propan (C_3H_8) als VOC-Modellkomponenten verwendet. Für den Fe-dotierten Filter konnte keine Überschneidung der Temperaturbereiche von Reduktion und Oxidation festgestellt werden. Während die NO-Reduktion optimal zwischen 320-380 °C verlief, wurden hohe CO-Umsätze erst ab 400 °C, hohe C_3H_8 -Umsätze erst ab 450 °C gemessen ($\text{GHSV} = 3500 \text{ h}^{-1}$). Im Technikumsmaßstab zeigte dieser Katalysator für die simultan durchgeführten Reaktionen bei 400 °C einen CO-Umsatz von ca. 70 % und einen NO-Umsatz von 50 %.

Eine Wechselwirkung beider Reaktionen im simultanen Fall findet sich bei Hagenmaier und Mittelbach (1990) für Cl-haltige Dioxine/Furane. Hier konnte bei Eintrittskonzentrationen von ca. 6-7 ng/m^3 i.N. eine relevante Oxidation erst festgestellt werden, nachdem NH_3 weitestgehend umgesetzt war.

Als Alternative zur simultanen Durchführung zeigten Ciccolella und Otchy (2002) als Prozeßvariante die Hintereinanderschaltung von Oxidations- (Pt) und Reduktionskatalysatoren (V-Ti-Oxid). Die Hintereinanderschaltung ermöglicht für beide Reaktionen jeweils die günstigsten Reaktionsbedingungen einzustellen (z.B. erst VOC-Oxidation an Edelmetall, dann NO_x -Reduktion mit NH_3 an $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$).

Bifunktionelle Katalysatoren

Während V-W-Ti-Oxid Katalysatoren ein günstiges Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten zur SCR-Reaktion liefern, ist dieses bezüglich der VOC-Oxidation eingeschränkt. Edelmetallkatalysatoren verhalten sich entgegengesetzt. Hier wird eine hohe Aktivität für die Oxidation unterschiedlicher VOC-Komponenten festgestellt, während die SCR-Reaktion durch eine niedrige N_2 -Selektivität begrenzt ist.

Bifunktionelle (Edel-)Metall-V-(Ti)-Oxid Katalysatoren wurden bereits für die separate VOC-Oxidation von Benzol, Toluol, Naphthalin und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen untersucht. Dabei zeigten sich folgende Ergebnisse:

- die VOC-Oxidationsaktivität ist an bifunktionellen Systemen höher als an den jeweiligen einzelnen Katalysatoren (Ferreira et al. 2004, Garcia et al. 2006, Vassileva et al. 1989, 1991),
- für Edelmetalle und V-(Ti)-Oxid wird eine hohe CO_2 -Selektivität erzielt (Ferreira et al. 2004, Garcia et al. 2005, 2006), für Nb-V-Oxid-Katalysatoren dagegen nur 20-40 % (Rest: Produkte der partiellen Oxidation, Huuhtanen, Andersson 1993),
- bei aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin gewährleisten reine Edelmetallkatalysatoren bessere CO_2 -Selektivitäten (Garcia et al. 2006),
- hohe Stabilität der Katalysatoren ist gegeben (Vassileva et al. 1989),

3. Literaturübersicht

- die Katalysatoren sind unempfindlich gegenüber Cl-Komponenten (Ferreira et al. 2004), die unerwünschte SO₂-Oxidation wird gehemmt (Kim et al. 2003).

Vassileva et al. (1989, 1991) schlagen den in Abbildung 3.4 dargestellten Mechanismus für bifunktionelle Katalysatoren vor. Aufgrund der höheren O₂-Affinität von Edelmetallen (Janssen 1997) wird die Reoxidation der V-Oxide begünstigt, die somit das Oxidationsverhalten für die Kohlenwasserstoffe verbessert.

Mit Verwendung von Ag als Edelmetallkomponente konnte für atomare V-Oxide/Edelmetall-Verhältnisse von 71/1, 19/1, 3/1 und 1/1 gezeigt werden, daß die Aktivität am größten ist, wenn das Verhältnis V-Oxide/Edelmetall am größten ist.

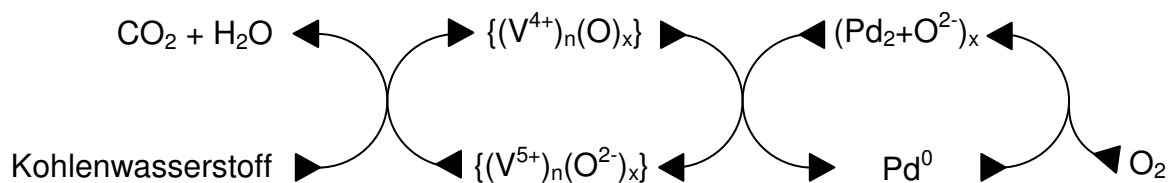


Abb. 3.4 Mechanismus der VOC-Oxidation für bifunktionelle Katalysatoren am Beispiel eines Pd-V-Oxid-Systems (Vassileva et al. 1989, 1991)

Erste Untersuchungen zum SCR-Verhalten bifunktioneller Katalysatoren finden sich in der Literatur bei Choi et al. (2005). NO wird hierbei zwischen 160-350 °C nahezu vollständig umgesetzt. Das N₂-Selektivitätsverhalten zeigt sich nur unwesentlich schlechter als beim reinen V-W-Ti-Oxid (weitere Daten s. Tab. 3.3 c). Dies ist interessant, da die N₂-Selektivität für höhere Temperaturen bei Edelmetallen aufgrund der verstärkten unerwünschten Nebenreaktionen von NH₃ typischerweise abnimmt (Krishnan und Boehman 1998).

Die Kombination von Edelmetall (Pt) und V-Ti-Oxid erscheint vielversprechend, die Vorteile beider Katalysatorsysteme für die simultanen Reaktionen zu nutzen.

3.5 Katalytische Filter

Eine Übersicht des Forschungsstandes zu katalytischen Filtern liefern Saracco und Specchia (Saracco 1999, Saracco und Specchia 1998 a,b, 2000), sowie - mit Schwerpunkt auf katalytische Fasern und Textilien - Matatov-Meytal und Sheintuch (2002).

3.5.1 Katalytische Filtration unter oxidierenden Bedingungen

Tabelle 3.3 faßt die Literaturquellen der katalytischen Filtration unter oxidativen Bedingungen zusammen und untergliedert sich in:

- Industrielle Verfahren, Projekte und Produkte (Tab. 3.3 a),
- Forschungsarbeiten im Technikums- und Labormaßstab (Tab. 3.3 b-d).

Die in Tabelle 3.3 aufgeführten Arbeiten zeigen, daß sich die katalytische Filtration sowohl für die NO_x-Reduktion als auch die Oxidation spezieller Kohlenwasserstoffe bei gleichzeitiger Partikelabscheidung eignen sollte. Entwicklungen gingen zum Teil bis zum industriellen Maßstab, führten bisher jedoch nur begrenzt zur technischen Anwendung.

Typischerweise wird mit Gasgeschwindigkeiten ähnlich der Filtration gearbeitet (1-7 cm/s bei p, T). Je nach Geometrie und Art des Filtermediums entspricht dies GHSV-Werten von 3.000-20.000 h⁻¹ für Kornkeramiken und bis zu 122.000 h⁻¹ bei keramischen Fasern. Problematisch ist, daß in der Literatur für Raumgeschwindigkeiten teilweise verschiedene Definitionen verwendet, aber nicht explizit angegeben werden. Sofern die zur Berechnung nötigen Daten vorliegen, ist die GHSV nach der unter Gleichung 4.7 gegebenen Definition berechnet, um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen.

Die auftretenden Druckverluste unterscheiden sich für die katalytisch imprägnierten Kornkeramiken und keramischen Fasern. Während Kornkeramiken (ohne Filterkuchen) bei Filtrationsgeschwindigkeiten um 2-3 cm/s und 250-350 °C Druckverluste zwischen 15-30 mbar aufweisen, sind die Werte bei Fasern aufgrund von Filterdicke und Porosität um 5 mbar. Die Porositäten betragen für Kornkeramiken 20-50 % (z.B. Saracco et al. 1995-2000) und für keramische Fasern 85-95 % (Everaert und Baeyens 2004, Hübner et al. 1996). Beide Filtermedien sind damit bezüglich des Druckverlustes mit Wabenanordnungen vergleichbar, bei denen die Druckverluste bei ca. 5-15 mbar liegen (Schaub et al. 2003). Typische Maximaldruckverluste in Gegenwart von Partikeln (Filterkuchen) liegen für Kornkeramiken um 50 mbar, bei keramischen Fasern um 20-25 mbar.

Während keramische Medien bis etwa 900 °C einsetzbar sind, können Polymerbasierte Medien (wie PTFE) nur bis etwa 260 °C verwendet werden. Bei dieser Temperatur kann die in Kapitel 3.1 beschriebene Salzbildung bei der SCR-Reaktion auftreten. Für die VOC-Oxidation erweisen sich katalytische PTFE-Filter bei Temperaturen oberhalb 200 °C gegenüber einer Sorption mittels Aktivkohle als vorteilhaft, da die Gefahr eines Entzündens der Aktivkohle entfällt (Bonte et al. 2002).

Die Partikelabscheidung ist in allen dargestellten Fällen erfolgreich und kann den gesetzlichen Anforderungen entsprechen. Zur Einbindung von sauren Gaskomponenten (z.B. HCl und SO₂) können für unterschiedliche Temperaturbereiche verschiedene Sorbentien verwendet werden. Unterhalb 400 °C eignet sich NaHCO₃ besser zur Sorption als Ca(OH)₂, oberhalb 400 °C sind beide Sorbentien einsetzbar (Wang 2003).

Tab. 3.3 a Katalytische Filtration unter oxidativen Bedingungen – Industrielle Verfahren, Projekte und Produkte (Lit.: Tab. 3.3 d)

Unternehmen	Babcock & Wilcox (USA)	Gore & Assoc. Inc. (USA)	EERC und OCF (USA)	Madison Filters Ltd. (UK)	von Roll Inova (CH)
Katalysator	Zeolith (V-frei)	V ₂ O ₅ -basiert	V-Ti-Oxid	V-basiert	V ₂ O ₅ /TiO ₂
Produkt/Verfahren	SO _x -NO _x -Rox-Box	Remedia	(DOE-Projekt)	Green, TopKat (AVA)	4D-Filter
Filtermedium	Gewebefilter (3M-Nextel)	PTFE-Faserflies	HT-Glasfaser	Keramikfaser (Cerafil)	Keramikfaser (BWF-Pyrotex)
Anlagenart	Pilotanlage (5 MW _{el})	AVA	Labor/Pilotanlage	Glasindustrie, AVA	Bypass AVA
Langzeitmessung	je 300 h	2 Jahre	bis 5316 h	AVA seit 03/05	20.000 h
Y _{NOx, in} (ppmv)	600-800	-	700-725	200-240 (AVA)	ca. 175
Y _{NH3, in} /Y _{NO, in}	0,95-1,1	-	0,8	0,8	k. A.
Y _{NH3, slip} (ppmv)	ca. 20	-	36	k. A.	< 7
Y _{VOC, in}	k. A.	D/F: ≤ 0,1 mg/m ³ (!)	k. A.	k. A.	2 ng/m ³
Y _{SOx, in} (ppmv)	1500-2000	-	simuliert mit H ₂ SO ₄	1890	k. A.
Sorbens	Ca(OH) ₂	-	-	NaHCO ₃ (Green)	Ca(OH) ₂ , NaHCO ₃
Y _{O2, in} (vol%)	3-4	k. A.	3	9-15 (AVA)	k. A.
Y _{H2O, in} (vol%)	k. A.	k. A.	Test: Befeuchtung	k. A.	k. A.
X _{NOx} (-)	0,9	-	0,72-0,75	1 (AVA)	> 0,75
X _{VOC} (-)	k. A.	X _{D/F} > 0,995	-	X _{D/F} ≥ 0,999	0,9 (+ Sorbens 0,99)
X _{SOx} (-)	0,7-0,79 (T > 480 °C)	-	-	k. A.	-
T _{optimal} (°C)	360-450	160-260	350	200-300	240-290
u _{filtr} (cm/s)	2	2,4	2	1-2	3
d / r _{out} / L (mm)	0,33 / - / 6100 (Typ AF-12 gewählt)	d = 0,98	d = 1	10, 20 / 75 / 3000	20 / 75 / 4000
GHSV (h ⁻¹)	≤ 94.100	≤ 55.600	15.780	≤ 4.450	≤ 3.320
Δp (mbar)	k. A.	≤ 200	25	17-18	16-18
Literatur	(1-4)	(5-7)	(8,9)	(10,11)	(12)

Tab. 3.3 b Katalytische Filtration unter oxidativen Bedingungen – Forschungsarbeiten im Technikumsmaßstab (Lit.: Tab. 3.3 d)

	Choi et al. (2002)	Hübner et al. (1996)	Käferstein et al. (1998)
Katalysator	CuO/Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ /TiO ₂ , V ₂ O ₅ /TiO ₂ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	V,Mn,Cu-dotiert, Fe/TiO ₂	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , V ₂ O ₅ /TiO ₂
Filtermedium	Kommerzielles Produkt	Keramikkfaser (BWF-Pyrotex)	Keramikkfaser (BWF-Pyrotex)
X _{Kat} (ma%)	3-7 (V ₂ O ₅), 5-9 (CuO)	k. A.	k. A.
Katalysatorzustand	Filter	Filter(-segment)	Filter(-segment)
Anlagenart	Technikumsapparatur (Modellgas)	Labor ^{a)} - + Technikumsapparatur ^{b)} (Modellgas, Rauchgas)	Labor ^{a)} - + Technikumsapparatur ^{b)} (Modellgas, Rauchgas)
Y _{NOx, in} (ppmv)	400-500	180 ^{a)} , 350 ^{b)}	k. A.
Y _{NH3, in} /Y _{NO, in}	1-1,2	1	0,8-1,6 ^{a)}
Y _{NH3, slip} (ppmv)	k. A.	0 ^{b)}	k. A.
Y _{VOC, in} (ppmv)	-	190 (CO) ^{a)} , 46 (C ₃ H ₈) ^{a)} , 55 ^{b)} (Ölbrenner)	160-1040 (CO) ^{b)}
Y _{O2, in} (vol%)	k. A.	3 ^{a)} , 10 ^{a)} , 7,6 ^{b)}	k. A.
Y _{H2O, in} (vol%)	k. A.	k. A.	k. A.
X _{NOx} (-)	≤ 0,91	≤ 0,65 ^{b)}	Fe-dotiert: 0,52 ^{b)} , V-dotiert: 0,43 ^{b)}
X _{VOC} (-)	-	0,8 ^{b)}	Fe-dotiert: 0,68 (CO) ^{b)}
X _{SOx} (-)	0,75 (350 °C), > 0,9 bei 550 °C	k. A.	-
T _{optimal} (°C)	300-350	350 (SCR) ^{b)} , ≥ 450 (VOC-Oxidation) ^{b)}	Fe-dotiert: 335 ^{b)} V-dotiert: 365 ^{b)}
u _{filtr} (cm/s)	1,6 (bei 300 m ³ /h, 350 °C)	≤ 6,2 (berechnet über GHSV)	≤ 10,5 (berechnet über GHSV)
d / r _{out} / L (mm)	25 / 30 / 1000	9 / 30 / 985	9 / 30 / 985
GHSV (h ⁻¹)	6.566 (bei 350 °C ?)	3.000 ^{a)} , 11.000 ^{b)}	1.750-18.000 ^{a)} , 20.000 ^{b)}
Δp (mbar)	k. A.	1,5-4 (270 °C, u _{filtr} : 1-3 cm/s)	k. A.
Anmerkungen	Y _{SOx, in} : k. A. Sorbens: Ca(OH) ₂	Y _{SOx, in} : k. A.	Y _{SOx, in} : k. A.
Literatur	(13)	(14)	(15)

Tab. 3.3 c Katalytische Filtration unter oxidativen Bedingungen – Forschung im Technikums- und Labormaßstab (Lit.: Tab. 3.3 d)

	Lee et al. (2004)	Choi et al. (1999-2005)	Everaert und Baeyens (2004)
Katalysator	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂ ^{a)} , Pt-V-W-Ti-Oxid ^{b)}	V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂ (für Metallflies)
Filtermedium	Kornkeramik aus Cordierit, organischen Additiven und Aufschäumerzusätzen	Kornkeramik, Allied Signal- PRD ^{a)} , USF-Kermo-dur ^{a)} , Pall-Dia-Schumalith ^{b)}	Metallflies ^{a)} , PTFE-Flies ^{b)} , Bekaert ^{a)} , Gore & Assoc.-Remedia ^{b)}
X _{Kat} (ma%)	k. A.	~ 3,5-6 ^{a)} (Variation), 15 ^{b)}	~ 6-7 ^{a)} , 7,5 ^{b)}
Katalysatorzustand	Filter	Filtersegment	Faserfließstück
Anlagenart	Technikum, Bypass Glasindustrie ^{a)} (Modellgas)	Laborapparat ohne Partikel (Modellgas)	Laborapparat ohne Partikel (Modellgas)
Y _{NOx, in} (ppmv)	500	300 / 500 ^{a)} , 700 ^{b)}	-
Y _{NH₃, ir} /Y _{NO₂, in}	k. A.	0,8-1,2	-
Y _{NH₃, slip} (ppmv)	k. A.	≤ 5 (≤ 320 °C)	-
Y _{VOC, in}	-	-	30-60 ^{c)}
Y _{O₂, in} (vol%)	k. A.	2	3-21
Y _{H₂O, in} (vol%)	k. A.	-	-
X _{NOx} (-)	0,88-0,9 ^{a)}	≥ 0,95 ^{a)} , ~ 0,92-1 ^{b)}	-
X _{VOC} (-)	-	-	0,1-0,95 (je nach Komponente)
T _{optimal} (°C)	340 ^{a)}	290-350 ^{a)} , 160-350 ^{b)}	260-340
u _{filtr} (cm/s)	k. A.	1 ^{a)} , 2	6,6
d / r _{out} / L (mm)	10 / 30 / 1000	10 / 30 / 20	d = 1 ^{a)} , 0,98 ^{b)}
GHSV (h ⁻¹)	k. A.	≤ 5.450	≤ 121.700
Δp (mbar)	≤ 5 (T: 400 °C, u _{filtr} : 1-3 cm/s)	0,5-2,3 (PRD, T: k. A., u _{filtr} : 1-3 cm/s)	k. A.
Anmerkungen	Y _{SOx, in} : 650 ppmv	Detaillierte Beschreibung der Präparationstechniken	^{c)} Cl-/1,2-DiCl-/Benzol, 2-Chlorphenol, Toluol, Methylcyclohexan, Trichlorethan, Trichlorethen
Literatur	(16)	(17-19)	(7)

Tab. 3.3 d Katalytische Filtration unter oxidativen Bedingungen – Forschung im Labormaßstab

	Saracco et al. (1995-2000)	Yuranov et al. (2003)
Katalysator	V ₂ O ₅ /TiO ₂ ^{a)} , Pt ^{b)} je auf γ -Al ₂ O ₃	Pd,Pt, Co ₃ O ₄ auf SiO ₂ , Al ₂ O ₃ und porösem Glas
Filtermedium	Société des Céramiques Techniques (SCT) α -Al ₂ O ₃	Bekaert-Bekipor ST 20 AL3
x _{kat} (ma%)	0,88-3,17 ^{a)} , 5 ^{b)}	0,5-6,8 (Variation)
Katalysatorzustand	Pulver/Filter	Faserfließstück
Anlagenart	Laborapparat ohne Partikel (Modellgas)	Laborapparat ohne Partikel (Modellgas)
Y _{NOx, in} (ppmv)	200-1800	-
Y _{NH₃, in} /Y _{NO, in}	1	-
Y _{NH₃, slip} (ppmv)	keine Angaben	-
Y _{VOC, in}	50 (C ₁₀ H ₈), 5000 (C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , CH ₄)	5000 (C ₃ H ₈), 10.000 (CH ₄)
Y _{O₂, in} (vol%)	5 ^{a)} , 18 ^{b)}	10
Y _{H₂O, in} (vol%)	-	-
X _{NOx} (-)	≥ 0,9	-
X _{VOC} (-)	≥ 0,9 (je nach T, u _{filtr})	≤ 1 (je nach Komponente)
T _{optimal} (°C)	300-420 ^{a)} , 200-500 ^{b)}	≥ 250 (je nach Komponente)
u _{filtr} (cm/s)	0,14-1,8 (i. N. !)	Berechnung nicht möglich ^{a)}
d / r _{out} / L (mm)	1,5 / 10 / 250	d = 3 x 0,49 (3 Lagen)
GHSV (h ⁻¹)	≤ 43.200	Berechnung nicht möglich ^{a)}
Δp (mbar)	30-110 (25 °C, u _{filtr, eff} : 1-3 cm/s)	k. A.
Anmerkungen	^{a)} SCR, ^{b)} VOC-Oxidation, ebenso Isopropanol-Oxidation mit γ -Al ₂ O ₃ / α -Al ₂ O ₃ untersucht	Detaillierte Beschreibung der Präparationstechniken, ^{a)} V _{n, in} = 100 cm ³ /min
Literatur	(20-24)	(25)

Literatur zu Tab. 3.3 a-d:

- (1) Pirsh 1980, 1982
- (2) Doyle et al. 1988
- (3) Chu et al. 1990
- (4) Kudlac et al. 1992
- (5) Kleine-Möllhoff et al. 1999
- (6) Bonte et al. 2002
- (7) Everaert und Baeyens 2004
- (8) Weber et al. 1994
- (9) Ness et al. 1995
- (10) Startin und Elliott 2005
- (11) Madison Filters 2005
- (12) Frey et al. 1998
- (13) Choi et al. 2002
- (14) Hübner et al. 1996
- (15) Käferstein et al. 1998
- (16) Lee et al. 2004
- (17) Choi und Ahn 1999
- (18) Choi et al. 2001 a, b
- (19) Choi et al. 2005
- (20) Saracco und Montanaro 1995 a, b
- (21) Saracco und Specchia 1995
- (22) Saracco und Specchia 1998 a, b
- (23) Saracco 1999
- (24) Saracco und Specchia 2000
- (25) Yuranov et al. 2003

und Internetseiten der Firmen in Tab. 3.3 a

3.5.2 Katalytische Filtration unter reduzierenden Bedingungen

Katalytische Filter werden auch für den Einsatz in reduzierender Atmosphäre untersucht, zum Beispiel für die Umsetzung von Teerbestandteilen in Vergasungsgasen (durch Reformieren, Pyrolyse, Vergasung). Für nachgeschaltete Prozesse (z.B. Fischer-Tropsch-Synthese) sind die Gase von Partikeln, Schadgasen und Teerbestandteilen zu reinigen. Eine Übersicht zur thermischen und katalytischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen geben Bajohr et al. (2002).

Draelants (2001) untersuchte imprägnierte Al_2O_3 -Filterscheiben für den Umsatz von Naphthalin und Benzol als Modellbestandteile. Die dazu eingesetzten Alumina-Filterscheiben stammten von Pall Schumacher. Bei 800-900 °C und Filtrationsgeschwindigkeiten von 2,5-6 cm/s zeigten sich hohe Umsätze für die jeweils einzeln untersuchten Modellbestandteile. Beim simultanen Umsatz von Naphthalin und Benzol war dabei Naphthalin dominanter, so daß der Benzolumsatz gehemmt wurde. Als Katalysator dienten Ni-Ca-Oxide. Die nachfolgenden Arbeiten von Engelen et al. (2003) und Pall Schumacher (Heidenreich und Nacken 2004) befassten sich mit der Deaktivierung dieses Katalysatorsystems durch H_2S . CaO erwies sich neben anderen als notwendige Komponente zur Erhöhung der S-Toleranz. Ein weiterentwickeltes Al_2O_3 -Ni-MgO-System zeigt auch in Gegenwart von 200 ppmv H_2S nahezu vollständigen Umsatz für die Modellbestandteile (Ma et al. 2005).

Analog dem in Kapitel 1 vorgestellten Verfahren schlagen Leibold et al. (2005) die Anwendung katalytischer Filter für die Erzeugung von Kraftstoffen aus Biomasse vor. Aus dem Rohsynthesegas können HCl und H_2S durch Zugabe alkalischer und zinkoxidbasierter Sorbentien zusammen mit dem Staub an der Filteroberfläche entfernt werden. Durch einen an der Innenwand der Filterkerze aufgetragenen hochporösen Katalysator werden Teerbestandteile und NH_3 bei 800 °C gespalten. Die Quelle gibt keine Angaben über die Art des verwendeten Katalysators.

Die gleiche Anwendung katalytischer Filter schlagen Saracco und Specchia (1998 a) mit Bezug auf Simell et al. (1995) für das IGCC-Verfahren (Integrated Gasification Combined Cycle) vor.

3.6 Kornkeramisches SiC-Filtermaterial

Die wichtigsten Eigenschaften von technisch eingesetzten SiC-Hochtemperaturfilterkerzen (Pall Schumacher 2005), die die Basis für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten katalytischen Imprägnierungen sind, finden sich in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Zur Verfügung stehen Materialien mit zwei Porositäten ($\epsilon = 0,38$, Standardprodukt Dia-Schumalith bzw. $\epsilon = 0,5$, modifiziertes Keramikmaterial Dia-Schumacel).

Vorteilhaft für die katalytische Filtration ist die aufgetragene Mullit-Membran, die einen Schutz gegen eine Katalysatordeaktivierung darstellt (durch eindringende feinste Partikel oder Ablagerungen von Salzen bei niedrigen Temperaturen, s. Kap. 3.1). Die hohe thermische Schockbeständigkeit der keramischen Trägermatrix

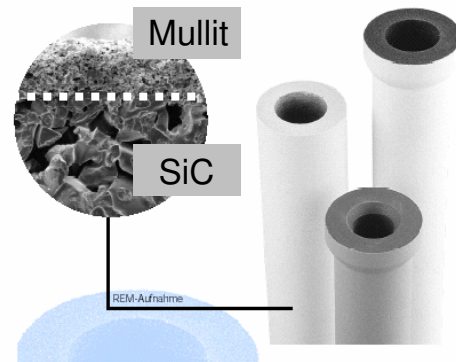
erlaubt Beanspruchungen durch prozeßbedingte Temperaturschwankungen (z.B. bei den periodischen Druckluftstößen zum Entfernen des Filterkuchens).

Ein weiterer Vorteil der kornkeramischen Filtermedien liegt in der isotropen Struktur, die eine homogenere Durchströmung und damit ein besseres Abreinigungsverhalten als bei keramischen Faserfiltern erzielen (Dittler 2001). Nachteilig ist wegen der dichten Struktur (niedrige Porosität) der hohe spezifische Druckverlust.

Die Bestimmung der spezifischen Permeabilität sowie die Berechnung des Druckverlustes bei unterschiedlichen Temperaturen kann über das Darcy-Gesetz (s. Kap. 11.5.2) erfolgen.

Tab. 3.4 Eigenschaften der kornkeramischen SiC-Filterkerze von Pall Schumacher (Pall Schumacher, 2005, Abbildung: Dia-Schumalith)

- Gesinterte SiC-Kornkeramik
- Membran aus Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$)
- $T_{\text{max}} = 1000 \text{ °C}$ (red. Bedingungen)
= 750 °C (ox. Bedingungen)
- $\lambda_{473} = 2,5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
- $B_{\text{mod}} = 13 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$
(9 mbar bei $T = 25 \text{ °C}$, $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$)
- $\varepsilon = 0,38$ (0,5)
- d_{Pore} : SiC: $39,5 \text{ }\mu\text{m}$, Mullit: $10,5 \text{ }\mu\text{m}$
- $d / r_{\text{out}} / L$ (mm): 10 / 30 / 1500



4. Vorgehensweise und Methode

4.1 Überblick - Vorgehensweise

Zum Erreichen der gesetzten Ziele wurde eine Kombination von experimentellen und rechnerischen Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 4.1).

Experimente in Laboranlagen	Mathematische Modellierung	Physiko-chemische Charakterisierung
<ul style="list-style-type: none">• Reaktionskinetische Untersuchungen für SCR und VOC-Oxidation (separat+simultan):<ul style="list-style-type: none">- katalytisches Filtersegment (Monolith)- katalytisch imprägnierte SiC-Partikeln (Festbett)• Verweilzeitverhalten im Filter: Axiale Dispersion \Rightarrow Durchströmungsverhalten• Vergleich Labor- und Pilotanlage	<p>Formalkinetik für SCR + VOC-Oxidation:</p> <ul style="list-style-type: none">• Auswertung: Kinetik ermittelt am Festbett, PFR-Modell• Berechnungen für Filtersegment mit Berücksichtigung der axialen Dispersion• Fallstudien	<ul style="list-style-type: none">• BET-Oberfläche• Hg-Porosimetrie• REM/EDX

Abb. 4.1 Schematische Darstellung der Vorgehensweise

In einem ersten Schritt wurden die keramischen Filterkerzen im Labor der Firma Pall Schumacher katalytisch imprägniert, die Methode dazu wurde in einem Wechselspiel von veränderter Imprägnierungsprozedur und SCR-Kontrollmessung verbessert und optimiert.

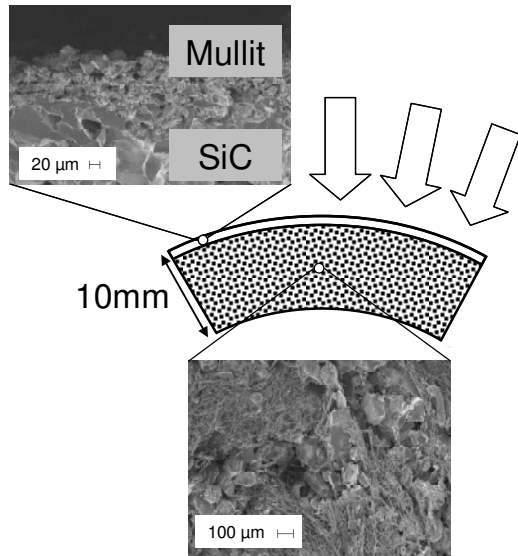
Zur reaktionstechnischen Charakterisierung der imprägnierten Filterkerzen kamen zwei neu konzipierte und aufgebaute Apparaturen mit folgenden Anordnungen zum Einsatz:

- Filtersegment mit radialer Einströmung wie im technischen Fall der Filterkerze (Abb. 4.2 links)
Anströmgeschwindigkeit 1-4 cm/s, typisch für Gas-Partikel-Oberflächenfilter, d.h. langsame Durchströmung des Filtermediums, mit Rückvermischung in Strömungsrichtung,
- Festbett mit zylindrischer Geometrie und homogener Strömung über der Schüttungslänge (Abb. 4.2 rechts)
Anströmgeschwindigkeit bis 63,4 cm/s (380 °C), Reaktorordnung zur Bestimmung der Formalkinetik, d.h. mit vernachlässigbarer Rückvermischung in Strömungsrichtung.

Der Vergleich der beiden Reaktorordnungen erfolgt über eine modifizierte Verweilzeit τ_{mod} , definiert als das Verhältnis von Katalysatoraktivmasse und ein-tretendem Gasstrom im Normzustand (s. Tab. 4.1). Dabei wurden Katalysator-masse und Schüttungsvolumen im Festbettreaktor analog zum Filtersegment ein-gestellt.

Katalytisches Filtersegment

Mullit-Membran



SiC mit Binder

Festbett mit katalytisch imprägnierten SiC-Partikeln

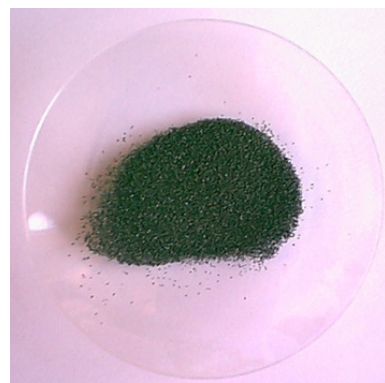
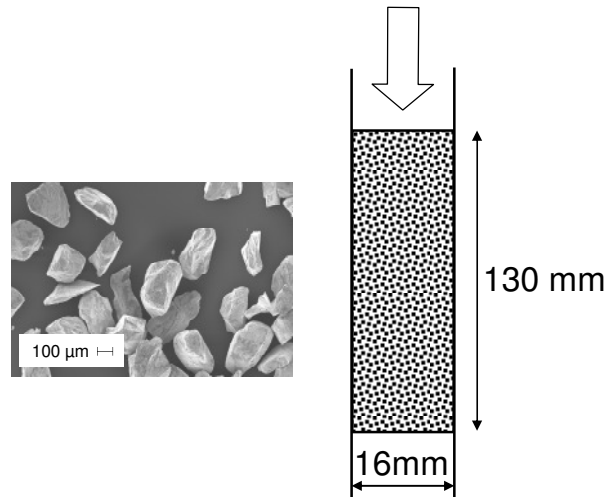


Abb. 4.2 Untersuchte Reaktorordnungen (nicht maßstäblich)

Tab. 4.1 Charakteristische Versuchsgrößen der untersuchten Anordnungen

	Katalytisches Filtersegment	Katalytisches Festbett
$d / r_{out}, r_{Reactor} / L$ (mm)	10 / 30 / 20	- / 8 / 130
u (cm/s)	1 - 4 (u_{filtr})	11,3 - 55,6 (300 °C)
T (°C)	140 - 340	120 - 380
$m_{cat,act}$ (g)	1,5	1,1
$\dot{V}_{in,n}$ (cm ³ /s)	16,8 - 99,4	10,9 - 53,2
τ_{mod} (g·s/cm ³)	0,01 - 0,09	0,02 - 0,1

Als Modellkomponente für die SCR-Reaktion diente NO, zur Untersuchung der VOC-Oxidation wurden zwei ausgewählte Modellkomponenten verwendet: als Repräsentant kurzer, aliphatischer Kohlenwasserstoffe Propen (C₃H₆), für mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe Naphthalin (C₁₀H₈).

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit Hilfe mathematischer Reaktormodelle im Hinblick auf die Formalkinetik ausgewertet. Basis dafür sind differentielle Bilanzgleichungen für die chemischen Komponenten, die über der Bettlänge/Filterelementdicke integriert werden. Durch Anpassung an gemessene Umsatzwerte können Parameterwerte in den ausgewählten Geschwindigkeitsgleichungen ermittelt werden.

4.2 Experimentelle Untersuchungen

4.2.1 Verwendete Filtersegmente und Katalysatoren

In diesem Kapitel werden die Katalysatoren vorgestellt, die sowohl für die Filtersegmente/-kerzen, als auch die SiC-Partikeln im Festbett verwendet wurden.

Die Imprägnierung der katalytischen Filtersegmente und der analog hergestellten katalytischen SiC-Partikel wurde ausschließlich von der Firma Pall Schumacher in Crailsheim durchgeführt. Die naßchemische Präparation der Segmente ist von Nacken et al. (2007) beschrieben. Die summarischen Massenanteile der untersuchten Katalysatorsysteme, bezogen auf das jeweilige verwendete SiC-Trägermaterial, ist in Tabelle 4.2 gegeben.

Tab. 4.2 Summarischer Aktivmassenanteil x_{cat} der untersuchten Katalysatorsysteme bezogen auf die Gesamtmasse (keramisches Material und Katalysator), M1, M2: Probenbezeichnung, s. Text

Katalytisches Filtersegment	Katalytisches Festbett
a) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 3,06 ma% total (M1) 3,12 ma% total (M2)	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 2,59 ma% total
b) $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 1,88 ma% total	

4.2.1.1 Katalytische imprägnierte Filtersegmente

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

Wie in Kapitel 3.1 dargelegt, hat sich das Katalysatorsystem $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ am besten im hier untersuchten Temperaturbereich für die SCR-Reaktion bewährt und wurde daher zur katalytischen Imprägnierung der Filtersegmente/-kerzen aus Diaschumacel gewählt.

Zur systematischen Untersuchung wurden zwei Filtersegmente M1 und M2 mit identischer Präparationsmethode hergestellt. Die Imprägnierung der SiC-Partikeln für das Festbett erfolgte in Analogie zu den Proben M1 und M2 ebenfalls mit $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$.

Abbildung 4.3 zeigt die am Ende des Scale-up von Pall Schumacher erhaltenen katalytischen Filterkerzen, die im Rahmen des europäischen Forschungsprojektes für Untersuchungen an der Pilotanlage in Soria (Spanien) verwendet wurden.

Der ebenfalls untersuchte bifunktionelle $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysator wird im Anhang Kapitel 11.3.3 näher erläutert.

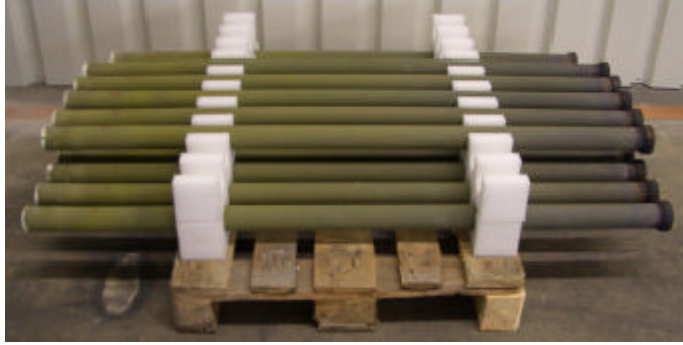


Abb. 4.3
Katalytische $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -
Filterkerzen (kommerzielle Größe)
 $d / r_{out} / L$ (mm): 10 / 30 / 1500

4.2.1.2 Katalytisch imprägnierte SiC-Partikeln

Zum Vergleich und zur reaktionstechnischen Charakterisierung des katalytischen Filtersegments wurden analoge Experimente im Festbett durchgeführt. Wie zur Herstellung der Filterelemente wurde dazu die SiC-Partikelfraktion $100 < d_p < 250 \mu m$ verwendet. Keramische Bindermaterialien und das zur Oberflächenfiltration benötigte Mullit sind damit in der Schüttung nicht vorhanden.

Bei analoger Präparationsmethode findet sich eine um rund 0,5 ma%-Punkte geringere Katalysatoraktivmasse auf den SiC-Partikeln. Ursache dafür ist, daß aufgrund der unterschiedlichen Strukturen (Monolith, Partikeln) Trocknungs- und Sinterungsprozesse bei der Herstellung nicht identisch verlaufen. Zudem scheint der auf SiO_2 basierte Binder im Filtersegment eine Anreicherung des Katalysators leicht zu fördern (Pall Schumacher 2005). Durch die Verwendung der modifizierten Verweilzeit für beide Reaktorordnungen wird der Einfluß der unterschiedlichen Aktivmassen bei der Auswertung berücksichtigt.

4.2.2 Versuchsapparaturen und Versuchsdurchführung

In der vorliegenden Arbeit kamen die folgenden Laborapparaturen zur Anwendung:

- Festbettapparatur (für Vorversuche mit zerkleinerten Filterproben), verfügbar im Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe,
- Apparatur für katalytisch imprägnierte Filtersegmente und katalytisch imprägnierte SiC-Partikeln (im Festbett) mit dem Namen KinMoRe (Kinetik von Modell-Reaktionen), neu konzipiert und aufgebaut,
- Laborapparatur für Verweilzeitmessungen, verfügbar im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe, angepaßt für den Einsatz von Filterproben.

4.2.2.1 Festbettuntersuchungen an zerkleinerten Filtersegmenten (Vorversuche)

Katalytische Filtersegmente wurden zerkleinert, in drei Partikelfractionen aufgeteilt und jeweils separat auf ihre Aktivität untersucht. Gewichtet mit dem jeweiligen Massenanteil, konnte somit eine Referenzaktivität für jedes katalytische Filtersegment ermittelt werden und eine Einordnung der verwendeten Präparationsmethoden und Katalysatorzusammensetzungen erfolgen.

Tabelle 4.3 stellt die Versuchsbedingungen dar, Abbildung 4.4 das Fließbild der verwendeten Laborapparatur.

Versuchsaufbau

Aus Prüfgasflaschen werden NO und NH₃ in N₂ jeweils zu 1000 ppmv verdünnt entnommen und mit O₂ mittels thermischer Massendurchflußregler (Fa. Brooks) vermischt (verwendete Reinheitsgrade: NO 2.5, NH₃ 3.5 in N₂ 5.0, O₂ 3.5). Dabei kann der Durchfluß für jede Komponente im Bereich 0 - 100 cm³/min variiert werden. Den Massendurchflußreglern sind Nadelventile vorgeschaltet, die einen konstanten Vordruck gewährleisten. Die gewünschte Gaszusammensetzung kann dabei über ein 4/2-Wege-Ventil sowohl über einen Bypass als auch den Reaktor geführt werden.

Der Glasrohrreaktor besitzt eine Länge von 210 mm, einen Innendurchmesser von 6 mm und verfügt am oberen Ende über einen seitlich angebrachten Querschafft. Somit kann vertikal ein Thermoelement zur Temperaturregelung zum unteren Teil der Schüttung in den Reaktor eingeführt werden, während der Gasstrom über den Querschafft aus dem Reaktor austritt. Die Durchströmung des Reaktors erfolgt von unten nach oben, wobei ein Abheben der Schüttung beim Durchströmen durch Quarzwolle vermieden wird. Um fluiddynamische Einlaufeffekte der Gasströmung im Katalysatorbett zu vermeiden, durchströmt der Gasstrom zunächst ein in Quarzwolle fixiertes Bett mit inerten SiC-Partikeln. Auf gleiche Weise wird im oberen Teil die zu untersuchende katalytisch aktive Partikelfraktion fixiert. Über eine nach außen wärmegeämmte Widerstandsdrahtheizung erfolgt die Wärmezufuhr (Heizmantel).

4. Vorgehensweise und Methoden

Tab. 4.3 Versuchsbedingungen zur Aktivitätsmessung zerkleinerter und fraktionierter katalytischer Filtersegmente

Verwendete Partikelfractionen	Gaszusammensetzung (Standardbedingungen für Screening)	τ_{mod}, T, p
Fraktion 1: $0,25 < d_p < 2 \text{ mm}$	$y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 500 \text{ ppmv}$	$m_{\text{Fraktion}} = 1,19 \text{ g}$
Fraktion 2: $0,1 < d_p < 0,25 \text{ mm}$	$y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3 \text{ vol\%}$	$\dot{V}_{\text{in},n} = 93,2 \text{ cm}^3/\text{min}$
Fraktion 3: $20 < d_p < 100 \text{ }\mu\text{m}$	Rest N_2	$\tau_{\text{mod}} \approx 0,023 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$
		$T = 80 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$
		$p = \text{atmosphärisch}$

Die Gasanalyse erfolgt für NO , NH_3 und N_2O mit drei spezifischen Infrarotspektrometern (Fa. Rosemount, Binos 4). Der Meßbereich dieser Geräte reicht bis jeweils 1000 ppmv. Mittels eines magneto-mechanischen Analysators kann O_2 bis 22 vol% gemessen werden (Fa. Hartmann & Braun, Magnos 6G).

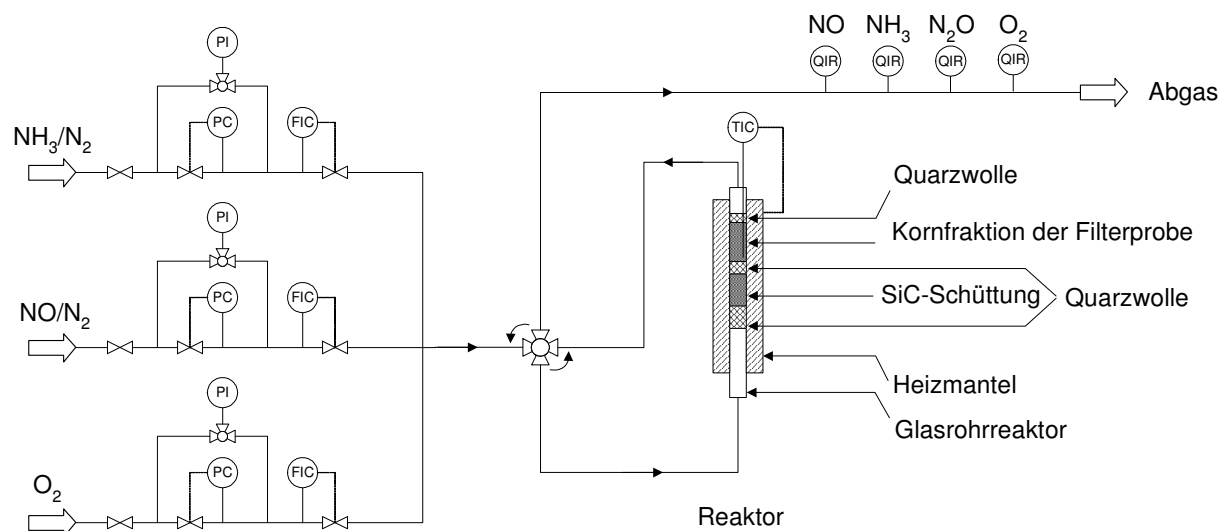


Abb. 4.4 Fließbild der Laborapparatur zur Aktivitätsmessung zerkleinerter und fraktionierter katalytischer Filtersegmente

Versuchsdurchführung

Der befüllte Glasrohrreaktor wird zunächst undurchströmt auf eine Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizt. Gleichzeitig erfolgt im Bypass die Einstellung des gewünschten Gasgemisches. Zu Versuchsbeginn wird das 4/2-Wege-Ventil auf Reaktordurchfluß geschaltet. Für das Aufnehmen des ersten Meßpunktes muß zu Beginn mindestens eine Stunde gewartet werden, da bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ die NH_3 -Adsorption auf der Katalysatoroberfläche ausgeprägt ist. Meßwerte werden nach Erreichen eines stationären Zustandes aufgenommen. Sukzessive wird die Reaktortemperatur in 20 oder 40 K-Schritten je nach Aktivität der Partikelfraktion des katalytischen

Filtersegmentes angehoben. Ein typisches Ergebnis ist im Anhang Kapitel 11.1.3 gezeigt.

4.2.2.2 Laborapparaturen für kinetische Messungen von Modellreaktionen

Die KinMoRe-Laborapparatur ermöglicht experimentelle Untersuchungen sowohl an monolithischen Filtersegmenten als auch an einem Festbett zur reaktionstechnischen Charakterisierung und Bestimmung der Formalkinetik katalytischer Reaktionen in der Rauchgasreinigung. In beiden Fällen handelt es sich um einen Integralreaktor, in dem Umsatz und Selektivität gemessen werden.

Versuchsaufbau

Die Laborapparatur gliedert sich in drei Teile, bestehend aus einer Dosier- und Mischeinheit zur Einstellung der gewünschten Eduktgaszusammensetzung, dem Reaktor und dem Analysator. Abbildung 4.5 und 4.8 zeigen Fließbild und Fotos der Apparatur.

Dosier- und Mischeinheit

Die für die SCR-Reaktion benötigten Modellgaskomponenten werden aus Prüfgasflaschen entnommen. Dabei stehen für NO und NH₃ jeweils zwei Prüfgasflaschenpaare á 2500 und 10000 ppmv verdünnt in N₂ zur Verfügung, die einen breiten Bereich an Eintrittsgehalten ermöglichen (verwendete Reinheitsgrade: NO 2.5, NH₃ 3.8 in N₂ 5.0). N₂ und O₂ sind jeweils einzeln verfügbar (verwendete Reinheitsgrade: O₂ 3.5, N₂ 5.0). Zur Untersuchung der VOC-Oxidation werden zwei Modellkomponenten verwendet: als Repräsentant kurzer, aliphatischer Kohlenwasserstoffe Propen (C₃H₆), für aromatische Kohlenwasserstoffe Naphthalin (C₁₀H₈). Während Propen zu 5000 ppmv verdünnt in N₂ ebenso aus einer Prüfgasflasche entnommen wird (Reinheitsgrad: C₃H₆ 2.8, N₂ 5.0), wird Naphthalin über eine Sättigereinheit dem Eduktgasstrom zugeführt. Über eine weitere Sättigereinheit kann das Eduktgas mit Wasserdampf versetzt werden. Die Einstellung der Eduktgaszusammensetzung erfolgt über thermische Massendurchflußregler (Fa. Bronkhorst). Die Durchflußbereiche für die Modellgaskomponenten können im Bereich 0-1000 cm³/min variiert werden. Für N₂ sind zwei Massendurchflußregler mit Durchflußbereichen 0-200 und 0-3000 cm³/min vorhanden. Regelmäßig wurde der eingestellte Gesamtvolumenstrom mit im Abzug installierten Seifenblasendurchflußmessern kontrolliert.

Reaktor für katalytische Filtersegmente (Segmentreaktor)

Das katalytische Filtersegment wird im Innenraum des Edelstahlreaktors am oberen und unteren Ende mit Graphitdichtungsscheiben versiegelt und abgedichtet, so daß der Eduktgasstrom wie bei der industriellen Anwendung über die äußere Mantelfläche eintritt, radial die Porenstruktur durchströmt und auf der Innenseite das Filtermedium wieder verläßt. Abbildung 4.6 und 4.8 verdeutlichen die Funktionsweise des Reaktors.

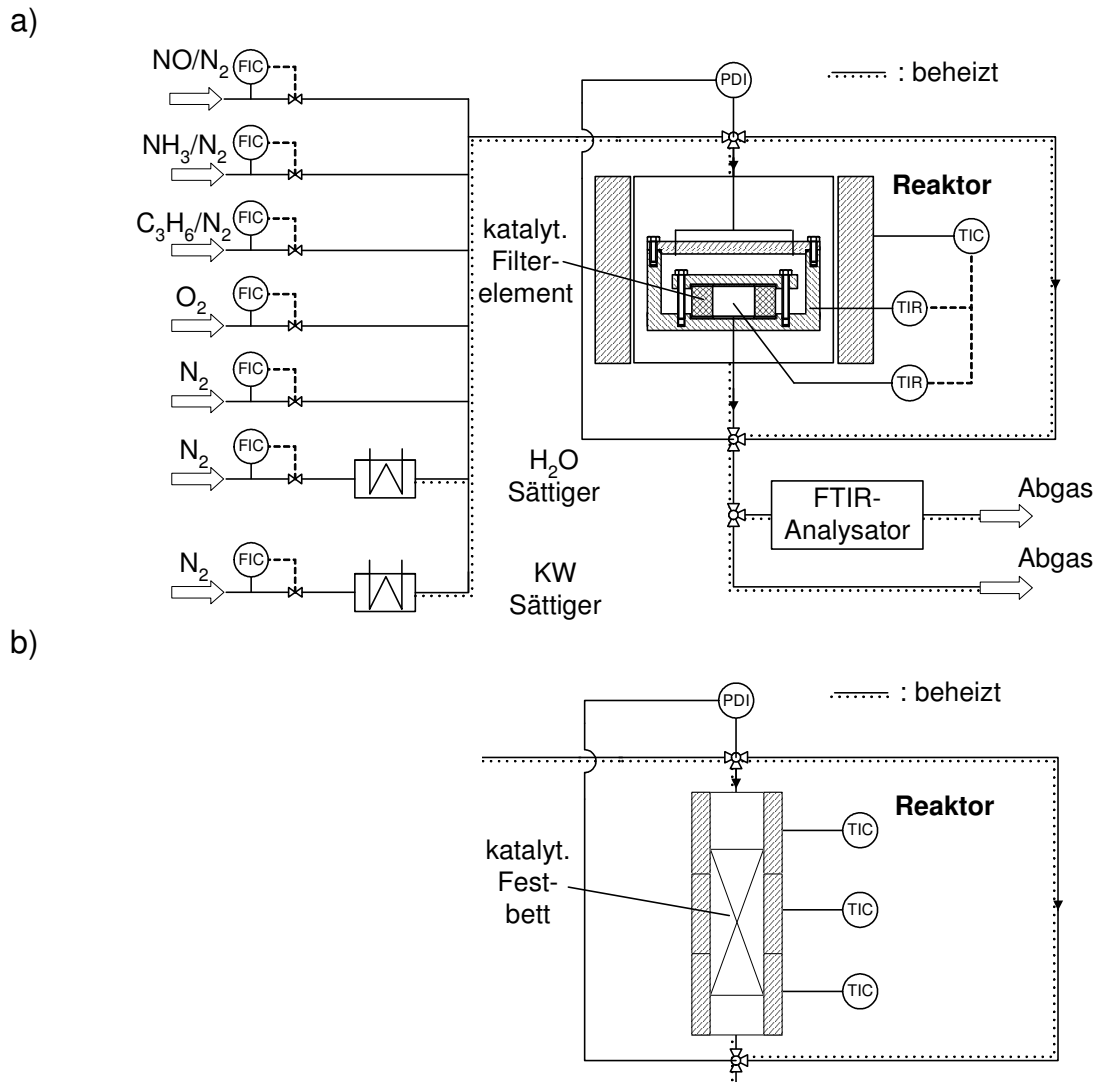


Abb. 4.5 Fließbild der KinMoRe-Laborapparatur für Untersuchungen

a) an einem monolithischen katalytischen Filtersegment

b) am katalytischem Festbett

Eine Aufteilung des eintretenden Eduktgasstromes über zwei Eintrittsstutzen im Reaktordeckel ermöglicht eine weitgehend homogene Gasverteilung. Effekte der Verteilung des Eduktgasstromes werden in Kapitel 11.1.6 diskutiert. Über zwei Thermoelementführungsrohre in circa 4 mm Entfernung zur Filteroberfläche kann die Temperatur des eintretenden Gasstromes an der Probe und im gesamten Gasraum des Eduktgasstromes erfaßt werden (s. Abb. 4.6 unten). 8 miteinander verschaltete elektrische Heizpatronen, in der Wand des Reaktors durch Bohrungen eingelassen, ermöglichen ein homogenes Temperaturprofil für das katalytische Filtersegment. Ein ebenso in der Wand platziertes Thermoelement gewährleistet eine stabile Regelung (s. Abb. 4.6 unten). In zwei um den Reaktor platzierten Edelstahl-Halbschalen gefaßte Quarzwolle dient zur Wärmedämmung.

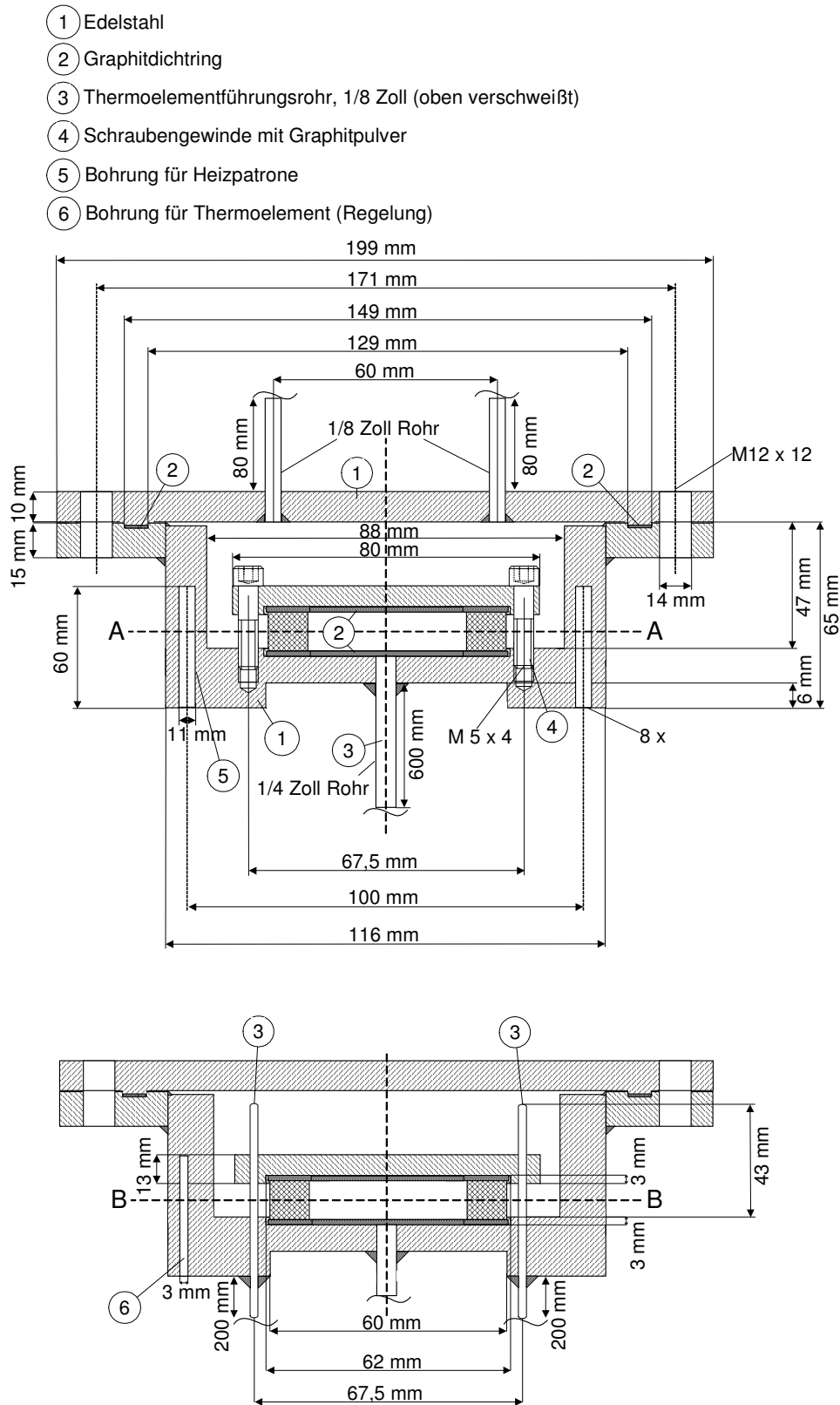


Abb. 4.6 Konstruktionszeichnung des Segmentreaktors

Empirisch wurde ein reproduzierbares Abdichtungsverfahren für die Untersuchung der Filtersegmente für einen maximalen Druckverlust von 25 mbar bei 320 °C entwickelt, das Ergebnis ist chronologisch anhand verschiedener untersuchter Filter-

segmentproben in Kapitel 11.3.1 dargestellt. Zunächst mußte aufgrund häufig auftretender Segmentbrüche die Segmenthöhe von ursprünglich 10 auf 20 mm erhöht werden. Im weiteren Verlauf konnte die Abdichtung durch eine Erhöhung von einer Graphitscheibe auf jeweils zwei Scheiben an der oberen und unteren Dichtfläche sowie ein definiertes Anzugsmoment von 6 Nm auf alle 4 Fixierschrauben (M5) deutlich verbessert werden. Die unter diesen Bedingungen gemessenen Druckverluste stimmen mit der Qualitätssicherung von Pall Schumacher überein. 12 Schrauben (M12) dichten über einen weiteren Graphitdichtungsring Deckel und Rumpf des Reaktors ab. Dazu wird ein Anzugsmoment von 56 Nm pro Schraube verwendet.

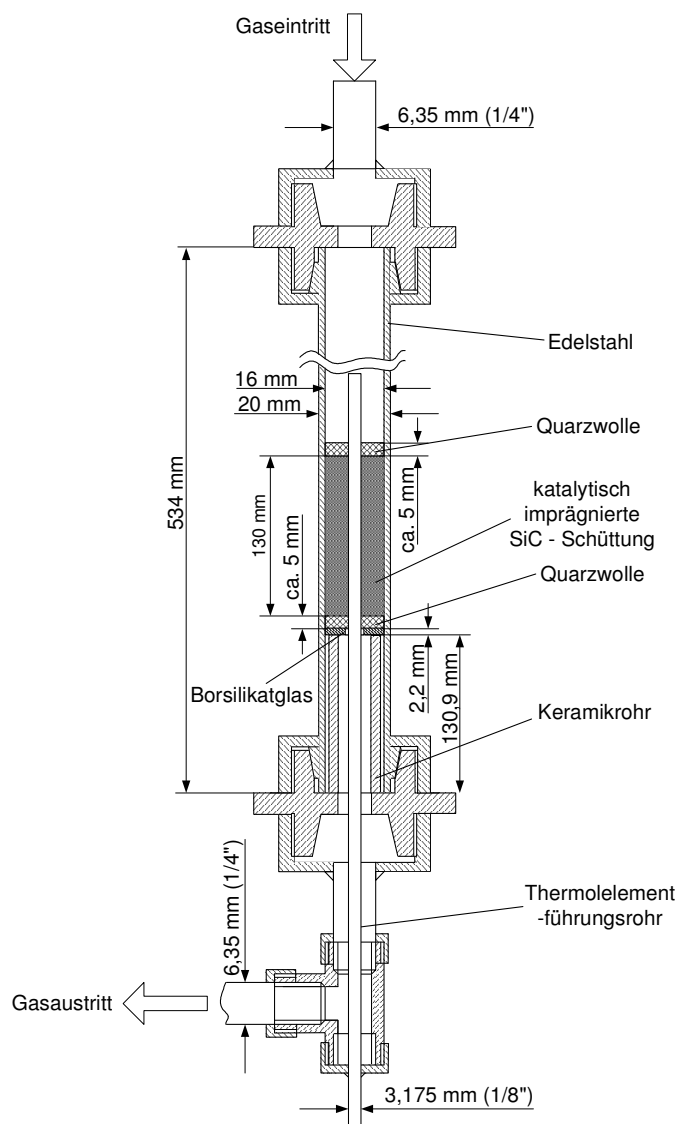


Abb. 4.7 Konstruktionszeichnung des Festbettreaktors (nicht maßstäblich)

wird ein entsprechend dimensioniertes Keramikrohr am unteren Ende eingefügt, auf dem das Festbett über einen Borsilikatring aufliegt.

Festbettreaktor

Für Messungen am katalytischen Festbett kann in die KinMoRe-Anlage ein Festbettreaktor aus Edelstahl eingebaut werden (Abb. 4.7, 4.8). Die Basis für den Vergleich mit dem monolithischen Filtersegment wird dadurch hergestellt, daß bei etwa gleicher Gesamtmasse an katalytisch imprägnierten SiC-Partikeln der gleiche Bereich der modifizierten Verweilzeit abgedeckt ist. Die verwendete Rohrgeometrie (Innendurchmesser 16 mm) stellt einen Kompromiß dar zwischen Druckverlust und Gewährleistung der Pflropfstrombedingungen ($Bo > 100$, Tab. 5.4). Die Bettlänge der katalytisch imprägnierten Schüttung beträgt 130 mm.

Eine ca. 5 mm hohe Schicht aus Quarzwolle ober- und unterhalb des Bettes verhindert fluiddynamische Ein- und Auslaufeffekte. Lockerungen der Schüttung werden unterbunden, da der Gasstrom von oben nach unten den Reaktor passiert.

Um das Festbett in der gewünschten Position platzieren zu können,

Über ein unten am Reaktor angebrachtes T-Stück ist ein 1/8“-Thermoelementführungsrohr eingebaut und ermöglicht die Messung des Temperaturprofils über der Schüttungslänge. Ein isothermes Temperaturprofil gewährleisten 3 unabhängig voneinander regelbare elektrische Widerstandsdratheizungen. Zur Wärmedämmung des Reaktors sind Gewebebänder angebracht. Die gewünschte Betttemperatur läßt sich damit mit einer Abweichung bis zu ± 3 K über der gesamten Schüttlänge einstellen.

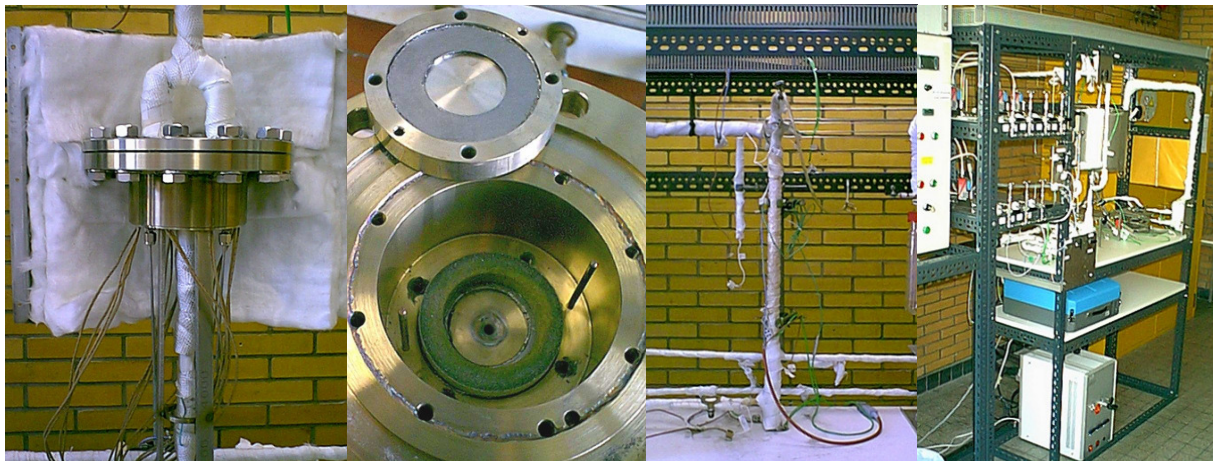


Abb. 4.8 KinMoRe-Laborapparat

Von links nach rechts: Segmentreaktor (Außenansicht), Katalytisches Filtersegment im Reaktor und zugehöriger Dichtungsdeckel (mit Graphitdichtring), Festbettreaktor, Gesamtansicht der Laborapparat

Druckverlustmessung

Vor und hinter der Reaktoreinheit befinden sich Stutzen zur Differenzdruckmessung. Daran angeschlossen sind ein Absolutdruckmanometer (Fa. WIKA) mit einem Meßbereich 0-4 bar (± 4 mbar) sowie ein mit Wasser gefülltes U-Rohr-Manometer ($\pm 0,1$ - $0,2$ mbar).

Der sich aus der Konstruktion ergebende Anlagendruckverlust über den Segmentreaktor ohne Filtersegment wurde mit entsprechenden Platzhaltern bei variiertem Temperatur gemessen und zur Auswertung berücksichtigt (s. Kap. 11.1.5). Gegenüber dem hohen Druckverlust über das durchströmte Festbett ist dagegen der Druckverlust über die restliche Anlage vernachlässigbar.

Sättigereinheit

Zur Bereitstellung von Naphthalin und Wasserdampf im Eduktgasstrom bedarf es jeweils einer Sättigereinheit. Die dargestellten Sättigereinheiten haben sich am Engler-Bunte-Institut bereits in anderen Apparaturen bewährt (Bajohr 2003).

Der abzusättigende N_2 -Strom passiert von unten nach oben den mit Naphthalin bzw. Wasser gefüllten Innenraum (Abb. 4.9). Glaskugeln ($d = 10$ mm) verbessern durch eine größere Oberfläche den Gas-Flüssig-Kontakt und damit die Absättigung des Gases mit der gewünschten Komponente bis zum Gleichgewichtsdampfdruck. Im oberen Gasraum findet schließlich eine Stabilisierung der Gassättigung statt. Um

4. Vorgehensweise und Methoden

eine homogene Beheizung der Edelstahl-Sättiger zu ermöglichen, wird im coaxialen Mantelraum ein über ein Thermostat beheiztes Wärmeträgeröl zirkuliert. Thermoelementführungsrohre für die Heizölzirkulation sowie den gesamten Innenraum ermöglichen eine gute Temperaturkontrolle. Durch entsprechende Isolierung des Sättigers mit Glaswolle kann die Sättigungstemperatur bei 100 bzw. 120 °C auf ± 1 K gehalten werden. Alle Leitungen hinter den Sättigereinheiten haben eine Temperatur > 140 °C, um ein Auskondensieren der Komponente zu vermeiden. Nach dem Durchströmen des Reaktors findet in einer vor dem Abzug installierten Kühlfalle die Kondensation statt. Dazu wird die Kühlfalle in einem Dewargefäß mit Eiswasser plaziert.

Um den Druckeinfluß bei der Sättigung berücksichtigen zu können, wurde axial von unten ein weiteres Rohr bis in den Gasraum eingebaut. Beim Durchströmen des Reaktors (besonders des Festbettes) ergibt sich, bedingt durch den höheren Druckverlust, auch ein höherer Druck im Sättiger. Der Trägergasstrom muß daher beim Flußwechsel von Bypass zum Reaktor entsprechend korrigiert werden. Die Berechnung für die Einstellung des gewünschten Eintrittsgehaltes an H₂O bzw. Naphthalin ist in Kapitel 11.1.7 erläutert.

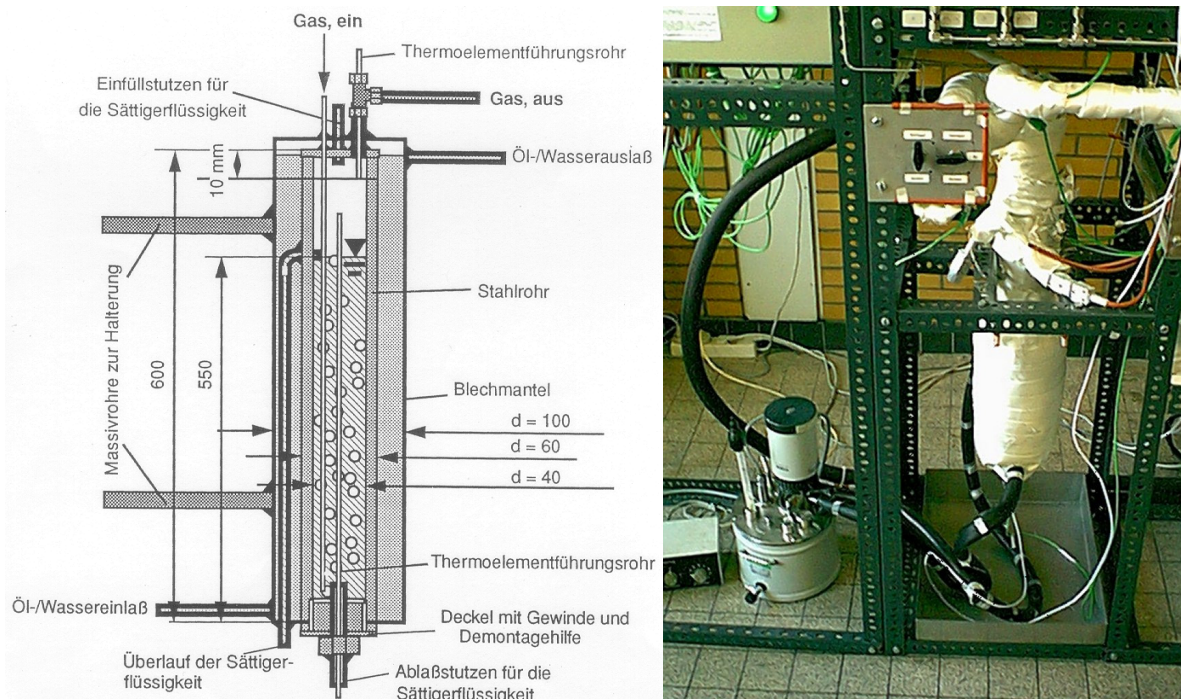


Abb. 4.9 Sättigereinheit

Links: Konstruktionszeichnung (Maße in mm) (Bajohr 2003), rechts: Sättigereinheit für Naphthalin

Gravimetrisch konnte über die Kühlfalle der eingestellte Wasserdampfgehalt mit einem relativen Fehler von 11 % überprüft werden. Dabei wurde für die Kühlfalle der thermodynamische Gleichgewichtszustand angenommen und das unter diesen Bedingungen in der Gasphase abtransportierte Wasser mit der van der Waals-Gleichung abgeschätzt.

Begleitheizung

Alle entsprechend Abbildung 4.5 gekennzeichneten Rohrleitungen werden über elektrische Widerstandsdrahtheizungen beheizt. Thermoelemente zur Regelung der Heizkreise befinden sich auf der Rohrleitungsoberfläche. Eine entsprechende Wärmedämmung des Leitungssystems mit thermischem Isolierband und ggf. zusätzlicher Glaswolle ermöglicht eine stabile Betriebstemperatur.

Gasanalyse

Die Gasanalyse erfolgt über ein für den mobilen Einsatz entwickeltes FTIR (Fourier transformierendes Infrarot) - Spektrometer (GASMET, Fa. TEMET, Finnland), das speziell für Rauchgasuntersuchungen entwickelt ist.

Ein sogenannter DTGS-Detektor ist in der Lage, für einen Wellenzahlbereich von 700 - 4200 cm^{-1} aus einem aufgenommenen Meßspektrum gleichzeitig bis zu 30 infrarot-aktive Gaskomponenten zu bestimmen. Nicht infrarot-aktive Gaskomponenten wie z.B. N_2 und O_2 können mit dem FTIR-Analysator nicht detektiert werden. Mit Hilfe eines Gasprobenbeutels konnte aber die eingestellte Konzentration an N_2 und O_2 im Eduktgasstrom an einem Gaschromatographen überprüft werden.

Die Meßspektren sind druck- und temperaturabhängig. Daher werden Tagesdruck und Meßzellentemperatur registriert und mit den Meßsignalen verrechnet (zur Auswertung s. Kap. 4.2.3.1). Die zeitliche Auflösung kann im Bereich 3-60 s variiert werden. Um mindestens eine 90%ige Meßgenauigkeit erzielen zu können, ist während eines Meßintervalles das Zellenvolumen von 220 cm^3 dreimal auszutauschen.

Die Meßzelle besitzt eine optische Weglänge von 2 m und wird konstant bei einer Temperatur von 180 °C betrieben. Eine vorgeschaltete Probenentnahmeeinheit, versehen mit einem beheizten Filter, beseitigt eventuell vorhandene Partikel und verhindert bei einer Betriebstemperatur von 170 °C ein mögliches Auskondensieren von Gaskomponenten in der Meßzelle.

Die Absorption spezifischer Infrarotwellenlängen der jeweiligen Moleküle ermöglicht eine quantitative Bestimmung über die entsprechenden Amplituden mittels des Lambert-Beer-Gesetzes. Kommt es bei gleichzeitiger Untersuchung mehrerer Gaskomponenten zu Wellenlängenbereichsüberschneidungen, wird dies über die spezifischen Interferenzbereiche der untersuchten Gaskomponenten berücksichtigt. Zur Interpretation eines aufgenommenen Meßspektrums bedarf es entsprechender Referenzspektren der einzelnen Gaskomponenten. Sowohl vom Hersteller erhaltene als auch selber aufgenommene Referenzspektren wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Eine Limitierung des Meßbereiches ist somit nicht direkt vorgegeben, sondern hängt von den jeweils verwendeten Referenzspektren ab. Lediglich für Wasserdampf darf ein Volumenanteil von 20 vol% nicht überschritten werden.

Weitere Angaben über die Funktionsweise des FTIR-Analysators und eine Zusammenstellung der verwendeten Referenzspektren sind in Kapitel 11.1.4 gegeben.

Versuchsdurchführung

Zu Versuchsbeginn werden zunächst Meßzelle und Interferometer des FTIR-Analysators für 15-30 Minuten mit einem N₂-Strom von ca. 1000 cm³/min gespült. Sind beide frei von H₂O und CO₂, wird für den weiteren Versuch der N₂-Spülstrom des Interferometers auf ca. 300 cm³/min reduziert. Mit 2000 cm³/min wird darauf das für die Messungen benötigte Nullspektrum aufgenommen (s. Kap. 11.1.4).

Die Graphitdichtungsscheiben im Segmentreaktor benötigen bei erstmaliger Verwendung eine thermische Vorbehandlung. Nicht zuvor behandelte Graphitdichtungsscheiben zeigten ein reversibles Deaktivierungsverhalten der katalytischen Filtersegmente (Umsatz-Abnahme von bis zu 10 %-Punkten). Nach 4-5 Versuchsdurchläufen konnte die ursprüngliche Aktivität wieder erreicht werden. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf ein Ausgasen flüchtiger, organischer Komponenten im Graphit zurückzuführen.

Für Experimente am Segmentreaktor muß die oben beschriebene Installation des Filtersegmentes für jeden Versuchsdurchlauf erneut erfolgen, da durch thermische Längenausdehnung der Fixierungsschrauben keine Reproduktion der Segmentabdichtung erzielt werden kann. Der Festbettreaktor hingegen konnte nach Einbau für jeden Versuchsdurchlauf ohne weitere zusätzliche Maßnahmen betrieben werden.

Aufgrund der größeren Masse des Segmentreaktors dauert die Aufheizung auf die gewünschte Reaktionstemperatur deutlich länger als beim Festbettreaktor. Daher wurden für den Segmentreaktor überwiegend Versuche von niedrigen zu höheren Reaktionstemperaturen durchgeführt (140-420 °C). Wegen der höheren Aktivität der katalytisch imprägnierten Partikel fanden am Festbettreaktor Messungen von 120 bis maximal 380 °C statt. Die dargestellten Meßwerte beziehen sich stets auf den stationären Zustand. Je nach Reaktion und Eintrittsgehalt kann dabei das Erreichen des stationären Zustandes bis zu 45 Minuten und länger dauern.

Bei jeder Änderung der Versuchsbedingungen erfolgte eine Überprüfung der Einstellungen im Bypass. Dies gilt sowohl für die eingestellten Gaszusammensetzungen und -ströme im Bypass wie auch für den Reaktor. Ein typischer Versuchsablauf für ein katalytisches Filtersegment ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

Bei der Variation der Temperatur wird für das katalytische Filtersegment jeweils die gewünschte Filtrationsgeschwindigkeit eingestellt, d.h. der Gesamtvolumenstrom entsprechend der Reaktionstemperatur nach dem idealen Gasgesetz an der Mischeinheit niedriger eingestellt. Im Festbett wird über den gesamten Temperaturbereich mit einem konstanten (Norm-) Volumenstrom gearbeitet.

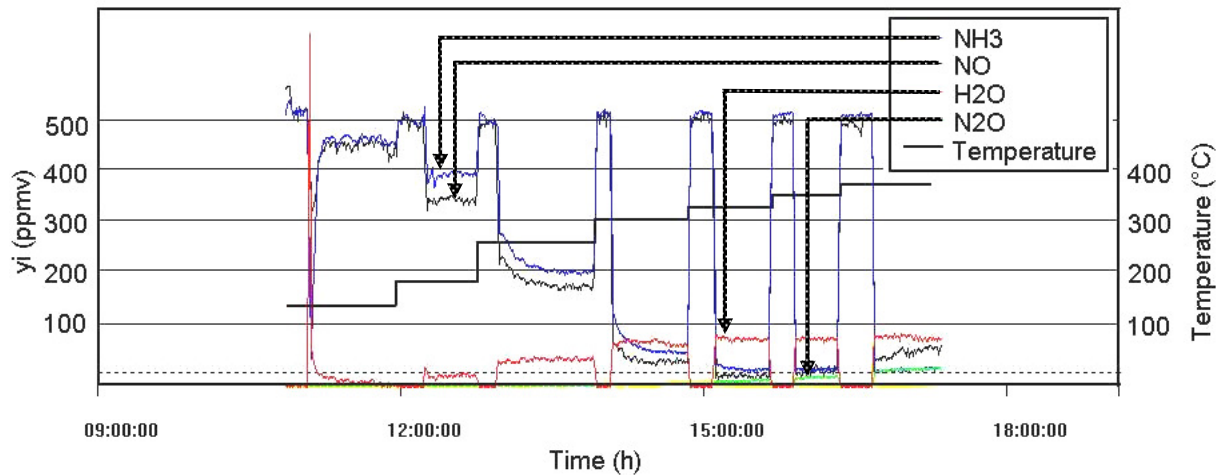


Abb. 4.10 Zeitliche Darstellung eines typischen Versuchsablaufs zur NO-Reduktion am katalytischen Filtersegment (entsprechend Meßdaten des FTIR-Analysators), Standardbedingungen für Screening der SCR-Aktivität: $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$, $y_{\text{NO, in}} = y_{\text{NH}_3, \text{ in}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2, \text{ in}} = 3 \text{ vol } \%$, Rest N_2

Nach einem Versuchsdurchlauf wird beim Festbettreaktor durch stufenweises Abkühlen über einen Zeitraum von etwa einer Stunde eine mögliche Schädigung des Katalysators verhindert. Für den Segmentreaktor ist dies aufgrund der großen Reaktormasse nicht erforderlich. Hier muß die vordere Edelstahl-Halbschale mit Isoliermaterial entfernt werden, um über Nacht eine Abkühlung auf Raumtemperatur zu gewährleisten.

4.2.2.3 Laborapparatur für Verweilzeitmessungen

Zur quantitativen Beschreibung der axialen Dispersion von Gasströmen in Filtermedien bedarf es eines axialen Dispersionskoeffizienten für das untersuchte poröse Medium. Durch Verweilzeitmessungen wurde dieser für zwei keramische Filtersegmente der Firma Pall Schumacher bestimmt.

Hintergrund und Vorgehensweise

Die durchgeführten Verweilzeitmessungen und Auswertungsmethoden beruhen auf den Darstellungen von Baerns et al. (1992) und Levenspiel (1999).

Durch gemessene Antwortfunktionen für einen definiert aufgebrauchten Indikatorgasimpuls vor und hinter der durchströmten Probe kann über mathematische Rückfaltung eine Verweilzeitverteilung in der Probe berechnet werden. Aus der Varianz dieser berechneten Verweilzeitverteilung ermittelt sich mit Hilfe des Dispersionsmodells der axiale Dispersionskoeffizient für die eingestellten Versuchsbedingungen. Um die aufwendige mathematische Rückfaltung umgehen zu können, kann das Modell der sogenannten Rührkesselkaskade angewandt werden, das die reale Strömung als eine Serienschaltung idealer Rührkessel simuliert. Mögliche Sorptionsvorgänge auf der Feststoffoberfläche müssen durch eine entsprechende Wahl des

Indikatorgas vermieden werden. Kapitel 5.3.2 behandelt die mathematische Auswertung dieser Verweilzeitmessungen.

Versuchsaufbau / -durchführung

Erste Verweilzeitmessungen mit dem katalytischen Filtersegment wurden im Segmentreaktor der KinMoRe-Apparatur mit NO als Indikatorgas durchgeführt. Bei den Messungen stellte sich das konstruktiv bedingte Periphervolumen des Reaktors als zu groß heraus, d.h. gemessen wurde die Dispersion des Filtersegmentes, überlagert mit der Dispersion im Gesamtsystem.

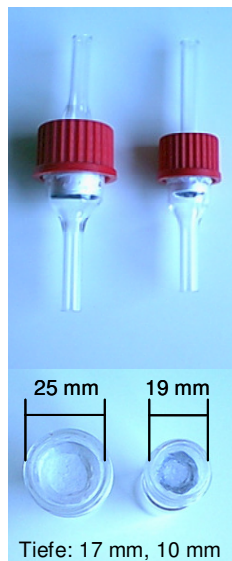


Abb. 4.11 In Glas eingepaßte Filtersegmentstücke zur Verweilzeitmessung, links: Dia-Schumalith, Teilstück aus planarer Filterscheibe, rechts: Dia-Schumacel, Teilstück aus zylindrischem Filtersegment

Teilstück eines Filtersegmentes aus Dia-Schumacel mit gekrümmter Oberfläche (oben und unten), da eine planare Filterscheibe dieses Materials nicht verfügbar war. Wegen der Oberflächenkrümmung konnte dieses Segment nicht auf die gleichen Maße wie das Dia-Schumalith-Material zugeschnitten werden, weshalb zwei verschiedene Glasgeometrien verwendet wurden. Beide Filtermedien verfügen über die in Kapitel 3.6 vorgestellte oberflächenfilternde Mullit-Membran.

Die für die Einstellung der gewünschten Filtrationsgeschwindigkeiten benötigten Volumenströme bewegen sich bei den eingepaßten Filtersegmentstücken im Bereich 1,1-6,9 cm³/s i.N.. Verweilzeitmessungen sind mit dem FTIR-Analysator aufgrund einer zu hohen Verweilzeit in der Meßzelle nicht möglich ($V_{\text{cell, FTIR}} = 200 \text{ cm}^3$, τ_n im Bereich 29-182 s). Die Experimente zur Verweilzeitmessung erfolgten deshalb in

Daher wurden ein speziell für die Verweilzeitmessungen in Glas eingepaßtes Filtersegmentstück (ohne Katalysator) verwendet, so daß störende Totvolumina auf ein Minimum reduziert sind (s. Abb. 4.11). Zur Einpassung wurden die Segmentstücke seitlich in Teflonband gefaßt und die Fugen an der angeströmten Oberseite mit Silikonmasse abgedichtet. Überlappungen des Silikons mit der Filteroberfläche ließen sich nicht verhindern. Die dadurch leicht reduzierte Anströmfläche wurde aber bei der Berechnung des einzustellenden Volumenstromes berücksichtigt. Eine analoge Abdichtung an der Unterseite war aufgrund der bestehenden Geometrie des Glaswerkstückes nicht möglich.

Als Filtermedien wurden zwei keramische Filtermedien der Firma Pall Schumacher verwendet: zum einen ein zylindrisches Teilstück einer Filterscheibe aus Dia-Schumalith mit planarer Oberfläche, zum anderen ein

einer speziellen Laborapparatur am Institut für mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe.

Abbildung 4.12 zeigt ein Fließbild der Laborapparatur. Als Indikatorgas dient CO, welches aus einer Prüfgasflasche mit 5 vol% in N₂ verdünnt entnommen wird. Dieses Gas wird in einem CO-Speicher von ca. 40 cm³ vorgelegt. Nach Befüllen des Speichers wird die CO/N₂-Zufuhr beendet und die gesamte Anlage mit N₂ gespült sowie der gewünschte N₂-Volumenstrom zur Verweilzeitmessung eingestellt. Durch Verwendung von Magnetventilen wird der Gesamtvolumenstrom innerhalb Bruchteilen einer Sekunde von Bypass 1 auf den CO-Speicher umgestellt und erzeugt somit einen technischen Dirac-Impuls für die Verweilzeitmessung.

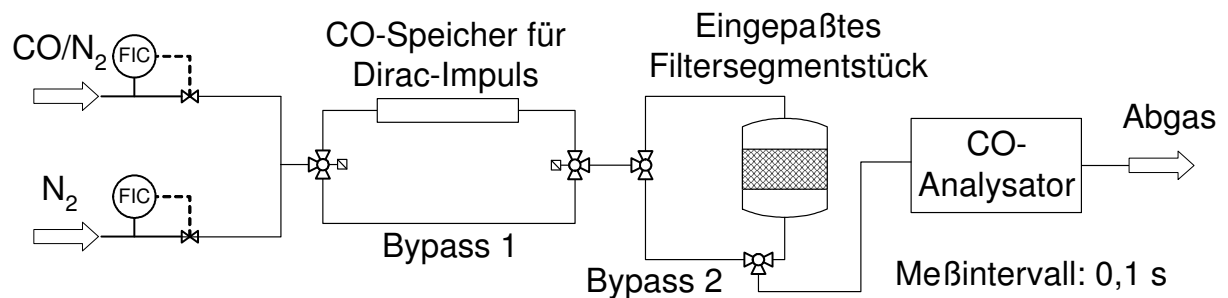


Abb. 4.12 Fließbild der Laborapparatur zur Verweilzeitmessung

Bei gleicher Einstellung (Temperatur, Volumenstrom) werden Messungen sowohl über Bypass 2 als auch über die zu untersuchende Filtersegmentprobe durchgeführt. Mit einem CO/CO₂-Infrarot-Spektrometer (Fa. ABB, easyline) wird in einem Meßintervall von 0,1 s der CO-Gehalt über der Zeit registriert ($V_{\text{cell, spectro}} = 9,5 \text{ cm}^3$, τ_n im Bereich 1-9 s).

Wegen der thermischen Instabilität von Silikon bei höherer Temperatur erfolgten die Verweilzeitmessungen mit den eingepaßten Filtersegmentstücken nur bei Raumtemperatur. Entsprechende, aus der Literatur vorhandene Korrelationen zur Beschreibung von Dispersions-/Diffusionsvorgängen ermöglichen eine Umrechnung auf die untersuchten Reaktionstemperaturen (s. Kap. 5.3.2).

4.2.3 Versuchsauswertung

4.2.3.1 Korrektur der Gasanalyse

Wie in Kapitel 4.2.2.2 erwähnt, muß für die Interpretation der Infrarotspektren die Änderung des Meßzellendrucks mit variiertem Gasvolumenstrom bei der Auswertung berücksichtigt werden. Da das verwendete Meßgerät für eine technische Rauchgasmessung konzipiert ist, wird typischerweise ein konstanter Gasvolumenstrom von 120 l/h i.N. aus dem Rauchgas einer Verbrennungsanlage entnommen, von Partikeln befreit und anschließend analysiert. Der Druck des zu untersuchenden Gases in der Meßzelle muß berücksichtigt werden, da er die Absorption entsprechend dem Lambert-Beer-Gesetz beeinflusst (s. Kap. 11.1.4). Die Anordnung des FTIR-Analysators in der KinMoRe-Anlage zeigt eine quadratische Abhängigkeit des Druckverlustes zur Durchflußgeschwindigkeit (gemessen mit der in Kap. 4.2.2.2 genannten Druckmessung und gezeigt in Abb. 4.13), gemäß der Bernoulli-Gleichung für Rohrleitungen (VDI 1991, Lb 1):

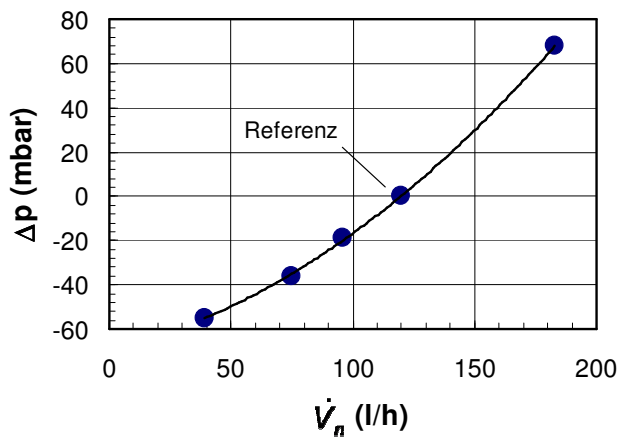


Abb. 4.13 Gemessene Druckverluständerung in der FTIR-Meßzelle für die untersuchten Volumenströme am Festbett (bezogen auf den Referenznormvolumenstrom von 120 l/h), Kurve: berechnet mit Polynom

Über das ideale Gasgesetz kann aus der gemessenen Konzentration in der Meßzelle die tatsächliche Konzentration c_n berechnet werden:

$$\Delta p = \xi \cdot \frac{L}{d_{duct}} \cdot \frac{\rho}{2} u^2 \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Über das ideale Gasgesetz kann aus der gemessenen Konzentration in der Meßzelle die tatsächliche Konzentration c_n berechnet werden:

$$c_{i,n} = \frac{p_{amb} + \Delta p_{ref}}{p_{amb} + \Delta p(\dot{V}_{in,n})} \cdot c_{i,n,meas} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Während die Konzentrationen im Festbett Abweichungen zwischen $c_{i,n}$ und $c_{i,meas} < 6\%$ aufweisen und damit vernachlässigbar sind, beträgt die Abweichung am Filtersegment für den größten verwendeten Normvolumenstrom (286 l/h) -19% .

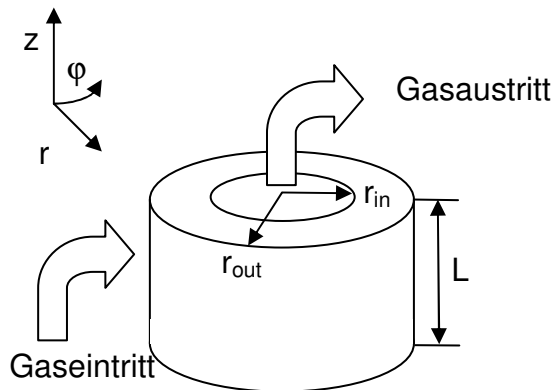
Für die Berechnung des Umsatzes werden Messungen bei gleichen Parametereinstellungen sowohl im Bypass als auch im Reaktor durchgeführt, der Druckeinfluß wird dadurch eliminiert. Für die Selektivitätsbetrachtung hingegen ist der Druckeinfluß bei neu gebildeten Produkten wie z.B. CO_2 oder N_2O zu berücksichtigen. Für die Auswertung der Versuche mit katalytischen Filtersegmenten wurde allgemein eine Korrektur mittels Gleichung 4.2 durchgeführt.

4.2.3.2 Berechnung der Verweilzeit/Raumgeschwindigkeit

Bei der Auswertung werden als Kenngrößen von Verweilzeit und bezogener Strömungsgeschwindigkeit die drei Darstellungsformen τ , GHSV und τ_{mod} verwendet.

- τ Die Größe τ bezeichnet die Zeit, für die sich das Gas im Gasraum des Filtersegments bzw. Festbetts aufhält.

Für das Filtersegment gilt dabei folgender Zusammenhang:



Der Volumenstrom über ein Filtersegment ist durch die Anforderung der Filtration, d.h. durch die Filtrationsgeschwindigkeit an der Oberfläche bestimmt.

Aufgrund der isotropen Struktur (gleichmäßig homogene Struktur des durchströmten Materials in alle Koordinatenrichtungen) wird für die Strömungs- und Verweilzeitbetrachtung in radialer Richtung angenommen (Abb. 4.14):

Abb. 4.14 Skizze eines Filtersegmentes

$$\dot{V}_{\text{surf}} = u_{\text{surf}} \cdot A_{\text{surf}} = u_{\text{surf}} \cdot 2\pi \cdot r_{\text{out}} \cdot L \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Betrachtet man die lokale Gasgeschwindigkeit unter Berücksichtigung eines konstanten Volumenstromes, so folgt analog zu Gleichung 4.3:

$$u(r) = \frac{dr}{dt} = - \frac{\dot{V}_{\text{surf}}}{2\pi \cdot r \cdot L \cdot \varepsilon} = \frac{u_{\text{surf}}}{\varepsilon} \cdot \frac{r_{\text{out}}}{r} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Hierbei wird mit ε eine Geschwindigkeitserhöhung durch die poröse Struktur berücksichtigt. Das negative Vorzeichen ergibt sich aufgrund der Durchströmung von außen nach innen. Eine Integration über das gesamte Filtersegment liefert nach τ aufgelöst:

$$\int_{r_2}^{r_1} r dr = - \frac{\dot{V}}{2\pi \cdot L \cdot \varepsilon} \int_0^{t=\tau} dt \quad (\text{Gl. 4.5 a})$$

$$\tau = \frac{\pi \cdot L \cdot \varepsilon \cdot (r_{\text{out}}^2 - r_{\text{in}}^2)}{\dot{V}} = \frac{\varepsilon \cdot (r_{\text{out}}^2 - r_{\text{in}}^2)}{2 \cdot r_{\text{out}} \cdot u_{\text{surf}}} \quad (\text{Gl. 4.5 b})$$

Für das Festbett hingegen ergibt sich die Berechnung nach folgender Gleichung:

$$\tau = \frac{\varepsilon \cdot V_{\text{geo}}}{\dot{V}_{\text{eff}}} \quad (\text{s}) \quad (\text{Gl. 4.6})$$

4. Vorgehensweise und Methoden

- **GHSV** Die Gas Hourly Space Velocity bezeichnet eine auf das geometrische Katalysatorvolumen normierte Geschwindigkeit und definiert sich zu:

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{in,n}}{V_{geo}} = u_{surf} \cdot \frac{T_n}{T} \cdot \frac{2 \cdot r_{out}}{r_{out}^2 - r_{in}^2} \quad (\text{h}^{-1}) \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Bei der Berechnung der GHSV mit der Filtrationsgeschwindigkeit ist zu beachten, daß Filtrationsgeschwindigkeit als effektive Größe entsprechend dem idealen Gasgesetz auf Normbedingungen umgerechnet werden muß. Für Filterdicken d kleiner 1 mm (z.B. bei Vliesen) kann der Radialeinfluß vernachlässigt werden, so daß gilt:

$$GHSV = \frac{u_{surf}}{d} \cdot \frac{T_n}{T} \quad (\text{h}^{-1}) \quad (\text{Gl. 4.8})$$

- τ_{mod} In dieser Arbeit wird eine modifizierte Verweilzeit verwendet, die über die Katalysatoraktivmasse m_{act} definiert ist:

$$\tau_{mod} = \frac{m_{act}}{\dot{V}_{in,n}} \quad (\text{g} \cdot \text{s} / \text{cm}^3) \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Die Untersuchungen am katalytischen Festbett bei variiertem Temperatur erfolgen mit konstantem eingestelltem Normvolumenstrom. Für das katalytische Filtersegment wird dagegen bei variiertem Reaktionstemperatur die Filtrationsgeschwindigkeit konstant gehalten. Damit nimmt mit steigender Temperatur der Normvolumenstrom ab. Abbildung 4.15 zeigt die modifizierten Verweilzeiten für beide untersuchten Reaktorordnungen. Durch die Festbettmessungen kann mit Ausnahme hoher Filtrationsgeschwindigkeiten (kleiner Verweilzeiten) nahezu vollständig der interessierende Verweilzeitbereich abgebildet werden. Der nicht abgedeckte Bereich (hohe Filtrationsgeschwindigkeiten, bei niedriger Temperatur) ist technisch gesehen wenig interessant.

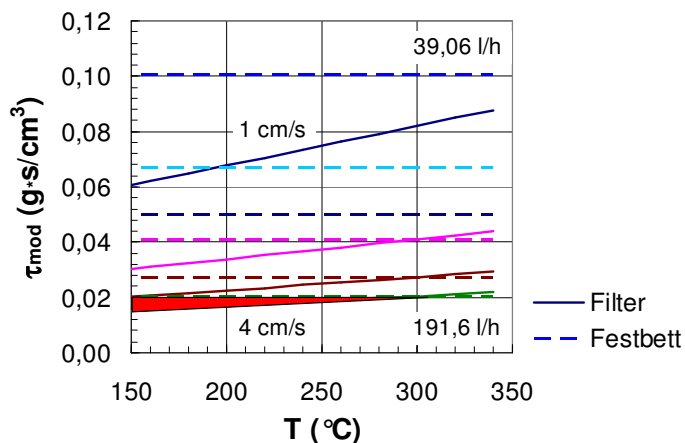


Abb. 4.15 Modifizierte Verweilzeiten für beide untersuchte Reaktorordnungen:

Filtersegment: $u_{filtr} = 1-4 \text{ cm/s}$,

$$m_{cat,act} = 1,5 \text{ g}$$

Festbett: $\dot{V}_{in,n} = 39,1-191,6 \text{ l/h}$

$$m_{cat,act} = 1,1 \text{ g}$$

schraffierter Bereich: durch Festbettuntersuchungen nicht abgedeckt (da technisch wenig interessant).

4.2.3.3 Berechnung von Umsatz, Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit

Umsatz

Der Vergleichbarkeit wegen werden in der Rauchgasreinigung die gemessenen Konzentrationen auf $T_n = 273,15 \text{ K}$ (0 °C) und $p_n = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1,013 bar) normiert. Aufgrund eines Absolutdruckes $< 2 \text{ bar}$ und einer überwiegend N_2 -haltigen Gaszusammensetzung läßt sich in guter Näherung das ideale Gasgesetz anwenden. Kombiniert mit der Definition des Volumenanteils kann eine Konzentration in den entsprechenden Volumenanteil umgerechnet werden:

$$y_i = c_{i,n} \cdot \frac{R \cdot T_n}{p_{n, \text{total}}} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Die Berechnung des Umsatzes für die Edukte NO , NH_3 sowie der verwendeten VOC-Komponenten erfolgt nach:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i, \text{in}} - \dot{n}_{i, \text{out}}}{\dot{n}_{i, \text{in}}} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Da die Umsätze in der Rauchgasreinigung meist für Minderheitskomponenten (mit kleinen Volumenanteilen im ppm-Bereich) betrachtet werden, ist eine Änderung der Gesamtanzahl und Dichte vernachlässigbar, so daß sich Gleichung 4.11 mit Gleichung 4.10 schreiben läßt zu:

$$X_i = \frac{c_{i, \text{in}, n} - c_{i, \text{out}, n}}{c_{i, \text{in}, n}} = \frac{y_{i, \text{in}} - y_{i, \text{out}}}{y_{i, \text{in}}} \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Selektivität

Die integrale Selektivität eines Produktes i bezogen auf ein spezifisches Edukt j ist in Analogie der bereits dargestellten Beziehungen definiert als:

$$S_{i,j} = \frac{v_j \cdot (y_{i, \text{out}} - y_{i, \text{in}})}{v_i \cdot (y_{j, \text{in}} - y_{j, \text{out}})} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Für die SCR-Reaktion kann aufgrund der hier nicht möglichen Messung von N_2 (s. Kap. 4.2.2.2) die Selektivitätsberechnung für N_2O (als einzigem angenommen Nebenprodukt neben N_2) nicht direkt erfolgen. Daher erfolgt die Einführung einer formalen N_2O -Selektivität bezogen auf NO bzw. NH_3 ohne stöchiometrische Faktoren.

$$S_{\text{N}_2\text{O}, \text{NO}, f} = \frac{y_{\text{N}_2\text{O}, \text{out}} - y_{\text{N}_2\text{O}, \text{in}}}{y_{\text{NO}, \text{in}} - y_{\text{NO}, \text{out}}} \quad (\text{Gl. 4.14 a})$$

$$S_{N_2O, NH_3, f} = \frac{y_{N_2O, out} - y_{N_2O, in}}{y_{NH_3, in} - y_{NH_3, out}} \quad (\text{Gl. 4.14 b})$$

Reaktionsgeschwindigkeit

Über die Stoffmengenänderung berechnet sich eine Reaktionsgeschwindigkeit, die sich analog zu τ_{mod} auf die verwendete Masse an Aktivkomponenten bezieht:

$$r_{i,j} = \frac{1}{m_{\text{cat}, \text{act}}} \cdot \frac{d\xi_{i,j}}{dt} \quad (\text{Gl. 4.15})$$

4.2.4 Umfang der Messungen und Versuchsplan

Die Übersicht für die Variation der Versuchsbedingungen ist in Tabelle 4.3 dargestellt. Die Obergrenze der NO-Eintrittskonzentration orientiert sich an der Verbrennung von speziellen N-haltigen Abfällen (z.B. Lederabfälle, s. Kap. 6.1). Hierbei kommt es zu einer hohen NO_x-Konzentration (2000-2300 mg/m³ i.N.), da der Abfall bis zu 12 ma% N gebunden hat (CIEMAT 2003). NO₂ wird nicht untersucht, da es in Rauchgasen neben NO in kleineren Anteilen vorkommt (Kap. 3.1).

Der Sauerstoffeintrittsgehalt von 3 vol% als Standard wurde in Anlehnung an die Literaturstudie gewählt. Zur Untersuchung der VOC-Oxidation wurden die in Kapitel 4.1 erwähnten Modellkomponenten verwendet: Propen (C₃H₆) als Repräsentant kurzer, aliphatischer bzw. Naphthalin (C₁₀H₈) für mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Festlegung der Modellkomponenten und ihrer Eintrittskonzentration orientiert sich an den folgenden Angaben in der Literatur. Nach Koebel und Elsener (1998) kommen Paraffine und Olefine bis zu C₃ als kurzkettige Kohlenwasserstoffe bei Diesel-Verbrennungsabgasen vor. Ebenso zeigen Busca et al. (1999), daß das Aktivitätsverhalten von V-W-Ti-Oxiden bezüglich Propen stark von der Katalysatorzusammensetzung abhängt. Dies war Anlaß Propen als Modellkomponente zu wählen. Messungen mit Propan (C₃H₈) wurden in dieser Arbeit auch durchgeführt, zeigten aber keinen Umsatz der Modellkomponente bei den untersuchten Bedingungen.

Mit Bezug auf Carnö et al. (1996) verwenden Saracco und Specchia (2000) 50 ppmv Naphthalin als VOC-Modellkomponente mit der Begründung, daß diese mit nahezu 50 % die wesentliche VOC-Komponente für aromatische Kohlenwasserstoffe bei der Holzverbrennung ist. Garcia et al. (2006) untersuchen Naphthalineintrittsgehalte von 100 ppmv. Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, können für gewerbliche und industrielle Verbrennungsprozesse von Biomasse aufgrund nicht optimierter Feuerung, teilweise VOC-Komponenten bis zu 1800 mg/m³ i.N. entstehen (Baumbach et al. 1997). Dies gab Anlaß, Naphthalin auch bei höheren Eintrittsgehalten zu untersuchen.

Tab. 4.3 Versuchsplan für die kinetischen Messungen von Modellreaktionen

Reaktion	SCR	NH ₃ -Oxidation	VOC -Oxidation			SCR + VOC-Oxidation		
Modellkomponente	NO + NH ₃	NH ₃	C ₃ H ₆ (Propen)			C ₃ H ₆ (Propen)		
Probe	Filter M2	Filter M1	Filter M2	Filter M1	Filter M1	Filter M2	Filter M1	Filter M1
y _{i, in} (ppmv)	300, 500 ¹⁾²⁾ , 700	50-1700	300	300	300	NO: 500 KW: 300	NO: 500-(700) KW: 50-500	NO: 500 KW: 300
y _{O₂, in} (vol%)	3 ¹⁾ -10	3-10	3	3-10	3-10	3	3-10	3-10
y _{H₂O, in} (vol%)	-	-	-	0-10	0-10	-	-	-
y _{NH₃, in} /y _{NO, in}	1 ¹⁾	-	-	-	-	1	1	1
T (°C)	140-380 140-340 ¹⁾ 140-260 ²⁾	140-340 260-380	260 -340 120-340	140-340 140-340	160-380	260-340	220-380	140-340 160-380
u _{filtr} (cm/s)	1-4 (2 ¹⁾) (0,6 ²⁾ -4 ³⁾	1-3 (0,6-4 ³⁾)	2 (0,6-4 ³⁾)	1-3 (0,6-4 ³⁾)	1-3 (0,6-4 ³⁾)	2 (0,6-4 ³⁾)	1-3 (0,6-4 ³⁾)	1-3 (0,6-4 ³⁾)
GHSV (h ⁻¹)	1900-11400 1550-7600	1900-8500 1550-7600	3800-5700 1550-7600	1900-8500 1550-7600	1550-7600	3800-5700 1550-7600	1550-7600	1900-8500 1550-7600
τ _{mod} (g·s/cm ³)	0,01-0,09 0,02-0,1 ²⁾	0,02-0,09 0,02-0,1	0,03-0,044 0,02-0,1	0,02-0,09 0,02-0,1	0,02-0,09 0,02-0,1	0,03-0,044 0,02-0,1	0,02-0,09 0,02-0,1	0,02-0,09 0,02-0,1

1) Standardbedingungen zum Screening katalytischer Filtersegmente

2) Versuche zum Hystereseverhalten

3) umgerechnet auf Verhältnisse des Filtersegmentes entsprechend τ_{mod}

4.3 Mathematische Modellierung

Im folgenden werden die verwendeten Stoffbilanzen in beiden Reaktorordnungen sowie die Vorgehensweise der Modellierung und Modellvalidierung vorgestellt.

4.3.1 Bilanzen

Die allgemeine differentielle Stoffmengenbilanz für die strömende Komponente i , bezogen auf das effektive Segment- bzw. Schüttungsvolumen und homogenisiert auf die Gasphase, lautet:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\varepsilon \cdot \nabla J_i + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.16 a})$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla(-\varepsilon \cdot D_i \cdot \nabla c_i) - \nabla(\varepsilon \cdot u \cdot c_i) + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.16 b})$$

$\varepsilon \cdot D_i, \varepsilon \cdot u$: bezogen auf freies Gasvolumen (Leerrohr)

$\rho_{cat,eff}$: effektive Katalysatorschüttdichte im Feststoff

Die flächenspezifischen Stoffströme J_i unterteilen sich dabei in einen diffusiven bzw. dispersiven (rückvermischenden) und konvektiven Term. Je nach verwendetem Reaktor(-modell) zeigen die spezifischen Transportvorgänge unterschiedlich starken Einfluß. Zur Betrachtung werden üblicherweise die zwei idealen Reaktormodelle betrachtet, in denen entweder nur reine Konvektion (PFR) oder vollständige Rückvermischung (CSTR) herrschen.

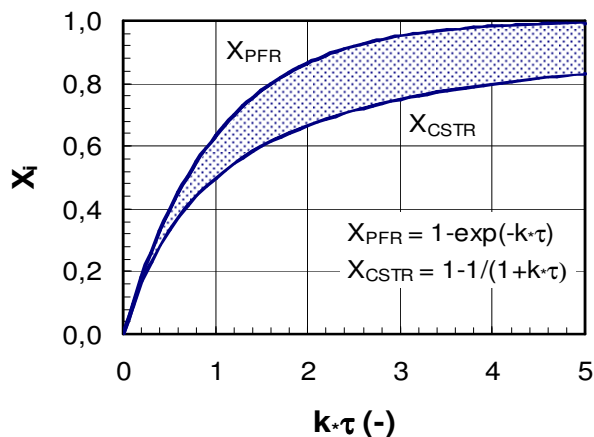


Abb. 4.16 Vergleich zwischen PFR und CSTR für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung (nach Brötz und Schönbucher 1982, Tang 2004)

Abbildung 4.16 zeigt die maximal erzielbaren Umsätze über der Damköhlerzahl für die idealen Reaktoren mit und ohne Rückvermischung anhand einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung. Zwischen den beiden Grenzfällen kann ein Umsatzunterschied von über 20 %-Punkten auftreten, so daß beim Auftreten von Dispersion und Konvektion beide Transportvorgänge für die Modellierung entsprechend berücksichtigt werden müssen.

Die Lage im schraffierten Zwischenbereich hängt dabei vom Dispersions/Rückvermischungsgrad ab und wird durch die dimensionslose Bo -Zahl ($u \cdot L/D_{ax}$) charakterisiert ($Bo_{PFR} \rightarrow \infty$, $Bo_{CSTR} \rightarrow 0$).

Die Strömungsverhältnisse im Filtersegment lassen sich nur bedingt beeinflussen (niedrige Filtrationsgeschwindigkeit, vorgegebene Geometrie), so daß neben der Konvektion auch die Dispersion zu berücksichtigen ist. Das Strömungsverhalten im katalytischen Festbett dagegen ist durch Variation des Durchmessers und der Bettlänge einstellbar und gut verstanden (Baerns et al. 1992, Fogler 1986, Levenspiel 1999). Als Folge lassen sich hier in guter Näherung Bedingungen gemäß eines idealen Kolbenstromreaktors (PFR) einstellen und damit die mathematische Modellierung vereinfachen. Die Bilanzierung beider untersuchter Anordnungen wird im folgenden betrachtet.

Katalytisches Festbett

Aus Gleichung 4.16 ergibt sich mit den folgenden Annahmen die Bilanzgleichung für die untersuchte Situation im katalytischen Festbett mit PFR-Verhalten:

- Stationärer Durchströmungszustand,
- Axiale Diffusion- und Dispersionsvorgänge gegenüber Konvektion sowie Gradienten senkrecht zur Strömungsrichtung vernachlässigbar ($Bo > 100$, s. Baerns et al. 1992, Levenspiel 1999),
- Isothermes Reaktionsverhalten (s. Kap. 3.1).

Für eine eindimensionale, axiale Betrachtung in Durchströmungsrichtung (PFR plan) folgt:

$$0 = -\frac{d(u_{duct} \cdot c_i)}{dz} + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.17 a})$$

$$u_{duct} = u_{gas} \cdot \varepsilon \quad (\text{Gl. 4.17 b})$$

Bei der SCR-Reaktion umfaßt der Senkenterm für NH_3 zwei Verbrauchsreaktionen, die gewünschte NO-Reduktion und die unerwünschte NH_3 -Oxidation mit O_2 . Des Weiteren werden alle Konzentrationen mit dem idealen Gasgesetz auf die entsprechende Reaktionstemperatur umgerechnet.

Das im Festbett verwendete Schüttungsvolumen weist einen deutlichen Druckverlust auf (s. Tab. 5.4). Zur Berücksichtigung des Druckeinflusses wird aufgrund der kleinen Re -Zahlen ein linearer Druckverlustverlauf über der Festbettschüttung angenommen (s. Abb. 4.17, Tab. 5.4), der die Berechnung der lokalen Konzentration mit experimentell bestimmten Druckverlust für die jeweiligen Reaktionsbedingungen ermöglicht:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{\Delta p}{L} \quad (\text{Gl. 4.18})$$

$$c_i(z) = \frac{y_i(z) \cdot p(z)}{R \cdot T_R} \quad (\text{Gl. 4.19})$$

Katalytisches Filtersegment

Für das katalytische Filtersegment darf aufgrund der für die Filtration nötigen niedrigen Anströmgeschwindigkeit die axiale Dispersion in Radialrichtung nicht vernachlässigt werden. Die Beschreibung des Konvektionstermes sollte strenggenommen über eine Korrelation für laminar durchströmte poröse Medien, wie typischerweise das Darcy-Gesetz, erfolgen. Aufgrund der isotropen Struktur des Filtersegmentes kann auch hier die Bilanz auf eine eindimensionale Durchströmung in radiale Richtung reduziert werden. Unter Verwendung der Zylinderkoordinaten und den beim Festbett genannten Annahmen ergibt sich somit:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \cdot D_{ax,eff} \frac{dc_i}{dr} - r \cdot u(r) \cdot c_i \right) + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.20})$$

$D_{ax,eff}$: ortsunabhängiger mittlerer Dispersionskoeffizient bezogen auf freies Gasvolumen (Leerrohr).

Ein Vergleich in Kapitel 11.5.2 zeigt, daß eine auf der Kontinuitätsgleichung beruhende lokale Geschwindigkeitsberechnung ohne Berücksichtigung des Druckverlustes (Gl. 4.4) nur geringfügig gegenüber der Darcy-Korrelation abweicht. Damit kann die Betrachtung für das Filtersegment deutlich vereinfacht werden:

$$u(r) = u_{surf} \frac{r_{out}}{r} \quad (\text{Gl. 4.21})$$

Die Porosität ε taucht in Gleichung 4.21 nicht auf, da der Porositätseinfluß in der Bilanz Gleichung 4.20 bereits berücksichtigt ist (analog Gl. 4.17).

Axiale Dispersionsvorgänge werden mit einem effektiven, experimentell bestimmten Dispersionskoeffizient (s. Kap. 5.3.2) beschrieben. Aufgrund des im Vergleich zum Festbett vernachlässigbaren Druckgradienten kann für die mathematische Modellierung der Druckeinfluß für das Filtersegment entfallen. Für die Berechnung wird der experimentell bestimmte Druck an der Oberfläche des Filters verwendet (s. Abb. 4.17, rechts). Die hier dargestellte Betrachtung wird im folgenden MF rad (radial Mixed Flow) bezeichnet.

Weitere zur Diskussion benötigte Reaktormodelle

Rechnungen erfolgen ebenfalls für ein PFR-Modell mit radialer Filtergeometrie (PFR rad). Aus Gleichung 4.20 folgt hierfür mit Entfallen der Dispersion:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (-r \cdot u(r) \cdot c_i) + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.22})$$

Auch hierbei wird zur Beschreibung des radialen Geschwindigkeitsprofils Gleichung 4.21 verwendet.

Als Grenzfall wird für die Charakterisierung realer Systeme außerdem der ideale, kontinuierlich durchströmte Rührkessel (CSTR) betrachtet. Ausgehend von Gleichung 4.16 ergibt sich für den stationären Zustand folgende Bilanzgleichung:

$$0 = \dot{V}(c_{i,in} - c_{i,out}) + V_{geo} \cdot \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \quad (\text{Gl. 4.23})$$

Umgerechnet auf die Verweilzeit in der porösen Struktur des Filtersegments nach Gleichung 4.5 b ergibt sich:

$$0 = c_{i,in} - c_{i,out} + \tau \cdot \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \quad (\text{Gl. 4.24})$$

Da in den Gleichungen 4.23 und 4.24 die Bilanzierung nicht auf das Leerrohr bzw. die Filteroberfläche bezogen ist, wird der Reaktionsterm mit der reziproken Porosität entsprechend korrigiert.

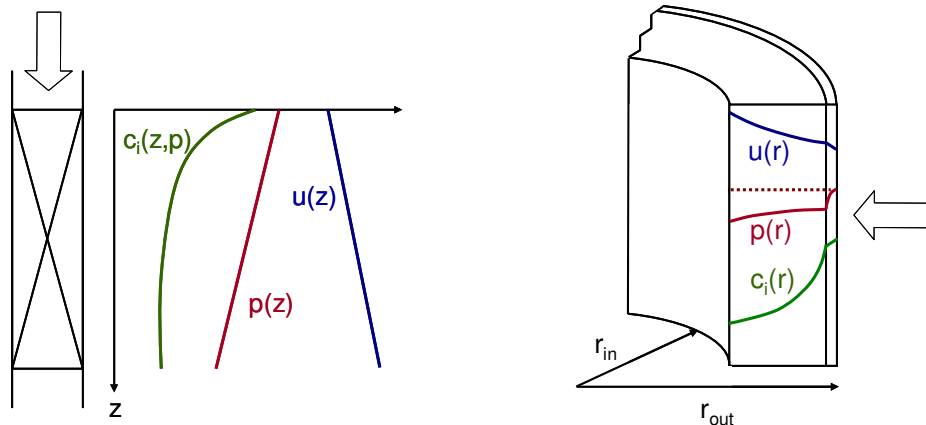


Abb. 4.17 Konzentrations-, Druck- und Geschwindigkeitsverläufe schematisch im katalytischen Festbett (links) und Filtersegment (rechts) für den stationären Zustand, Reaktionsordnungen >0 und vernachlässigbare Gesamtmolzahländerung, gestrichelt: Näherung

Abbildung 4.17 stellt schematisch die Situation in den beiden untersuchten Reaktorordnungen für den stationären Zustand dar. Wie in Gleichung 4.18 dargestellt, wird für das Festbett ein linearer Druckabfall angenommen. Die lokale Geschwindigkeit errechnet sich über das ideale Gasgesetz. Aufgrund des relativ hohen Druckverlustes im Festbett herrschen lokal höhere Konzentrationen der Reaktionskomponenten, damit werden höhere Umsätze als im Filtersegment für Reaktionsordnungen >0 erreicht. Die Gesamtmolzahländerung hierbei ist aufgrund der geringen Eintrittskonzentrationen vernachlässigbar.

Die Darstellung der Profile von Druck und Geschwindigkeit im katalytischen Filtersegment errechnet sich aus dem Darcy-Gesetz für die laminare Durchströmung von porösen Medien und wird im Anhang Kapitel 11.5.1 hergeleitet. Der größte Anteil des Druckverlustes im Filtersegment wird dabei durch die an der Manteloberfläche

liegende Mullit-Membran verursacht (Pall Schumacher 2005). Der für die Rechnung angenommene Druckverlust im Filterelement ist gestrichelt eingezeichnet.

4.3.2 Numerische Lösung der Differentialgleichungssysteme

Aus den Bilanzen der Gaskomponenten ergeben sich inhomogene Differentialgleichungssysteme, die durch die reaktionskinetischen Ansätze nicht-linearen Charakter erhalten. Numerisch können die Gleichungssysteme mit der Software MATLAB unter Verwendung der jeweiligen Anfangs- bzw. Randbedingungen gelöst werden.

Katalytisches Festbett

MATLAB verfügt über sogenannte *ode-Solver* (ordinary differential equations), die auf dem Runge-Kutta-Verfahren basieren und inhomogene nicht-lineare Differentialgleichungssysteme 1. Ordnung lösen. Dabei müssen die jeweiligen Bilanzen in der Cauchy-Form behandelt werden. Zur Berücksichtigung der Druckabhängigkeit wird für das Festbett Gleichung 4.17 dazu auf den spezifischen Molenstrom bezogen:

$$\frac{d\dot{n}_i}{dz} = A_{duct} \cdot \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.25})$$

Die nötige Anfangsbedingung lautet:

$$\dot{n}_i(z=0) = \dot{n}_{i,in} \quad (\text{Gl. 4.26})$$

Mit der bekannten Reaktorlänge L lassen sich somit die Umsätze über das Festbett durch Integration berechnen.

Katalytisches Filtersegment

Für das in Gleichung 4.20 gegebene inhomogene nicht-lineare Differentialgleichungssystem 2. Ordnung kann ein *ode-Solver* nicht direkt verwendet werden. Zur Lösung des Differentialgleichungssystems gibt es zwei Lösungswege, die nachfolgend vorgestellt werden:

a) Gedämpftes Newton-Verfahren

Aufwendiges, da selbst zu programmierendes Lösungsverfahren. Vorteilhaft ist die Implementierung beliebiger, physikalisch sinnvoller Randwertbedingungen. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Modellierung axialer Dispersionsvorgänge verwendet.

b) Substitution der Ableitungen

Durch eine Substitution der Ableitung 2. Ordnung kann eine Lösung mit dem *ode-Solver* erfolgen, was ein aufwendiges Programmieren erspart. Nachteilig ist, daß die Randwertbedingungen nur eingeschränkt gewählt werden können. Da eine Modellierung für eine Reaktion 1. Ordnung, nicht aber für die SCR-

Formalkinetik möglich ist, soll das Verfahren der Vollständigkeit halber genannt werden.

Zur Plausibilitätsprüfung der numerischen Lösungen dient die analytische Lösung von Wehner und Wilhelm (1956), die für kartesische Koordinaten und eine Reaktion 1. Ordnung gilt. Die Ergebnisse in Kapitel 11.6.3 verdeutlichen, daß trotz unterschiedlicher Anfangs- und Randbedingungen beide Lösungswege für eine Reaktion 1. Ordnung verwendbar sind.

a) Gedämpftes Newton-Verfahren

Die Lösung erfolgt hier über eine eigene programmierte Funktion. Dazu wird das System zunächst entdimensioniert und die vorhandenen Ableitungen mittels des *zentralen Differenzenverfahrens* diskretisiert. Zur Lösung des Differentialgleichungssystems wird das *gedämpfte Newton-Verfahren* verwendet und so lange iterativ durchgeführt bis ein definiertes Konvergenz-Abbruchkriterium die Lösung liefert oder die maximale erlaubte Anzahl an Iterationsschritten erreicht ist (s. Kap. 11.6.2).

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems dienen die dafür allgemein üblichen Randbedingungen von Danckwerts (1953), die auch in der Literatur zitiert werden (z.B. Baerns et al. 1992, Fogler 1986, Otake und Kunigita 1958). Für die Durchströmung ergeben sich damit neben Gleichung 4.21 folgende weitere Randbedingungen (wegen lokaler Betrachtung kartesisch):

$$r = r_{out} \quad u_{surf} \cdot c_{i,in} = u_{r_{out}} \cdot c_{i,r_{out}} - D_{ax,eff} \left. \frac{dc_i}{dr} \right|_{r_{out}} \quad (\text{Gl. 4.27})$$

$$r = r_{in} \quad \left. \frac{dc_i}{dr} \right|_{r=r_{in}} = 0 \quad \Rightarrow \quad c_{i,out} = c_{i,r_{out}} \quad (\text{Gl. 4.28})$$

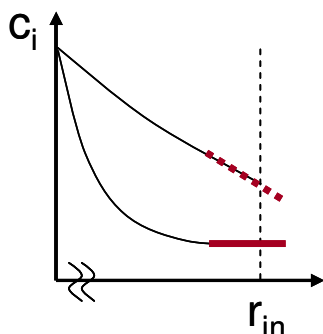


Abb. 4.18 Konzentrationsgradient am Austritt (bei r_{in}) für niedrige (gestrichelte Linie) bzw. hohe (durchgezogene Linie) Umsätze

Die Danckwerts-Austrittsbedingung Gleichung 4.28 wird in der Literatur kritisch diskutiert, da sie streng nur für hohe Umsätze gültig ist. Für niedrige Umsätze ist der Gradient hingegen negativ (Abb. 4.18, gestrichelt). Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zwei Ansätze untersucht, um diese Problematik zu umgehen.

Mit einer Bilanzierung der Austrittsströme aus dem Filter in den Gasraum des Innenradius r_{in} läßt sich eine sogenannte *Flächenbilanz* erstellen. D.h. dispersiver und konvektiver Fluß am Austritt des Filters entsprechen dem konvektiven Abtransport in der Gasphase des Filterinnenraumes. Wegen der lokalen Betrachtung kann hierbei mit kartesischen Koordinaten operiert werden:

$$\frac{d}{dx} (D_{ax,eff} \cdot c_{n-1}) + u_{n-1} \cdot c_{n-1} = u(r_{in}) \cdot c(r_{in}) \quad (\text{Gl. 4.29})$$

Aufgrund numerischer Instabilität bezüglich des Konvergenzverhaltens mußte das Abbruchkriterium derart entschärft werden, daß nur physikalisch unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Kopplung der Austrittsbedingung mit der Reaktionsgeschwindigkeit und den fluiddynamischen Bedingungen über die Pe-Zahl, um somit eine physikalisch sinnvollen Gradienten zu erhalten (Salmi, Romanainen 1995):

$$r = r_{in} \quad \left. \frac{dc_i}{dr} \right|_{r=r_{in}} = \left(\frac{Pe}{1+Pe} \right)^\alpha \cdot \frac{\tau}{c_{i,in}} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.30})$$

Gleichung 4.30 ließ sich jedoch auch nicht in das dargestellte numerische Lösungsverfahren integrieren, da kein für die Lösung notwendiges Konvergenzverhalten erzielt wurde.

Da mit Hilfe der alternativen Austrittsbedingungen für das benutzte numerische Verfahren keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse erzielt werden konnte, wurden für alle Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit die Danckwerts-Randbedingungen verwendet. Dies ist näherungsweise auch physikalisch gültig, da in der katalytischen Rauchgasreinigung meist hohe Umsätze erzielt werden (> 90%). Die für niedrige Umsätze (< 50%) bzw. Temperaturen entstehende Abweichung liegt in der Größenordnung von 5-7 %-Punkten und wird im Rahmen von Fallstudien in Kapitel 5.4.2 dargestellt.

b) Substitution der Ableitungen

Durch Substitution der ersten Ableitung kann das Gleichungssystem auf ein Problem 1. Ordnung reduziert werden und ist damit für die gängigen *ode-Solver* lösbar. Es erweist sich als vorteilhaft, einen *MATLAB-Solver* zu verwenden, da somit die Rechenzeit deutlich verkürzt wird. Aufgrund der Struktur des *Solvers* für Gleichungssysteme 1. Ordnung können hier nur zwei Anfangsbedingungen vorgegeben werden:

$$r = r_{out} \quad c_{i,r_{out}} = c_{i,in} \quad (\text{Gl. 4.31})$$

$$\left. \frac{dc_i}{dr} \right|_{r=r_{out}} = 0 \quad (\text{Gl. 4.32})$$

Gleichung 4.32 ist dabei physikalisch unsinnig, da die Konzentrationsänderung am Außenradius am größten sein muß. Rechnungen mit einer Variation des Gradienten mit einer normierten Konzentration von 1 brachten ebenso unbefriedigende Lösungen. Hier war nur für den Eintritt eine starke Konzentrationsabnahme feststellbar, die jedoch mit wachsender Ortskoordinate schnell wieder abflachte.

Da eine Austrittsbedingung für den Innenradius, analog den Danckwerts-Bedingungen, nicht implementiert werden kann, wird der Rechenvorgang nach der vorgegebenen Länge beendet und liefert somit indirekt die nötige Randbedingung. Für eine komplexere Reaktionskinetik, wie bei der SCR-Reaktion, versagte die Methode, da sich überwiegend physikalisch unsinnige Ergebnisse zeigten (z.B. Schwingungen im c - r -Profil).

Weitere zur Diskussion benötigte Reaktormodelle

Die Berechnung des radialen PFR-Modells (PFR rad) erfolgt analog zum Festbett unter Anwendung eines *ode-Solvers* von MATLAB. Zur Implementierung muß Gleichung 4.22 wie im Fall des Festbettes in Cauchy-Form geschrieben werden. In Kombination mit Gleichung 4.21 folgt Gleichung 4.33, in Analogie zum Festbett (Gl. 4.17).

$$\frac{dc_i}{dr} = \frac{1}{u_{surf}} \cdot \frac{r}{r_{out}} \cdot \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.33})$$

Für die Umsatzberechnung des CSTR erhält man für eine Reaktion 1. Ordnung eine analytische Lösung. Für eine komplexere Reaktionskinetik, wie im Falle der SCR-Reaktion (s. Kap. 5.1.1), erfolgt die Lösung iterativ z.B. über das Newton-Verfahren oder ähnlichem. Im Falle der SCR-Reaktion muß dafür die NH_3 -Stoffbilanzgleichung gemäß Gleichung 4.24 zusammen mit der Bilanz von NO gelöst werden.

Genauere Angaben zu den numerischen Lösungsverfahren finden sich in der entsprechenden Fachliteratur (z.B. Baehr und Stephan 1996, Brandimarte 2002). Eine detailliertere Beschreibung der Programmierung sowie der entsprechenden Programmcodes ist in Kapitel 11.6 gegeben.

4.3.3 Validierung

Die Ermittlung der kinetischen Parameter erfolgt über die Minimierung der Fehlerquadrate zwischen Meßpunkten und Modellergebnissen. Die MATLAB-Funktion *lsqnonlin* ist speziell für solche nicht-linearen Minimierungsprobleme geeignet und erlaubt die Berechnung der Standardabweichung für eine Validierung (Turco et al. 1994):

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum (X_{i,exp} - X_{i,cal})^2}{n_{exp} - n_{para}}} \quad (\text{Gl. 4.34})$$

Zudem können spezifische Parametergrenzen berücksichtigt werden, so daß physikalisch unsinnige Werte nicht auftreten. Da eine Parameterermittlung in der Regel nicht in einem Programmschritt erfolgt, werden Durchläufe bis zum Erreichen einer vorgegeben Iterationsanzahl wiederholt. Bei Vorliegen guter Startwerte werden Rechnungen so lange durchgeführt, bis sich eine stabile minimale Standardabweichung einstellt.

4. Vorgehensweise und Methoden

Aufgrund der komplexen Durchströmungssituation und des hohen experimentellen Aufwandes ist die Bestimmung formalkinetischer Parameter im Filtersegment schwierig (axiale Dispersion wegen langsamer Durchströmung). Daher wird die für das Festbett bestimmte Formalkinetik (definierte Strömungsbedingungen und gute Reproduzierbarkeit) unter Berücksichtigung der axialen Dispersion und zylindrischen Geometrie auf das Filtersegment übertragen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Untersuchungen am Festbett

Die Untersuchungen am Festbett dienten wegen des gegenüber dem Filtersegment einfacheren Strömungszustandes zur Ermittlung der Formalkinetik der SCR und VOC-Oxidation. Im Folgenden soll zunächst auf die separaten, darauf auf die simultan durchgeführten Reaktionen eingegangen werden. Der Datenfülle wegen sind einige Ergebnisse gesondert im Anhang Kapitel 11.2 aufgeführt. Eine Fehlerbetrachtung findet sich in Kapitel 11.1.1.

5.1.1 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Abbildung 5.1 zeigt den typischen SCR-Umsatzverlauf über der Reaktionstemperatur für zwei verschiedene Verweilzeiten im Festbett. Ebenso dargestellt ist das der kinetischen Auswertung zugrunde liegende Reaktionsnetz mit konkurrierenden Parallelreaktionen, das im Einklang mit der Literatur steht (s. Kap. 3.1).

Ein vollständiger Umsatz von NO und NH₃ wird hier ab 280 °C erzielt. Der NO-Umsatz bleibt vollständig bis 340 °C und nimmt für 380 °C aufgrund der konkurrierenden NH₃-Oxidation mit O₂ ab. Dies kann durch den Vergleich von NO- und NH₃-Umsatz bestätigt werden.

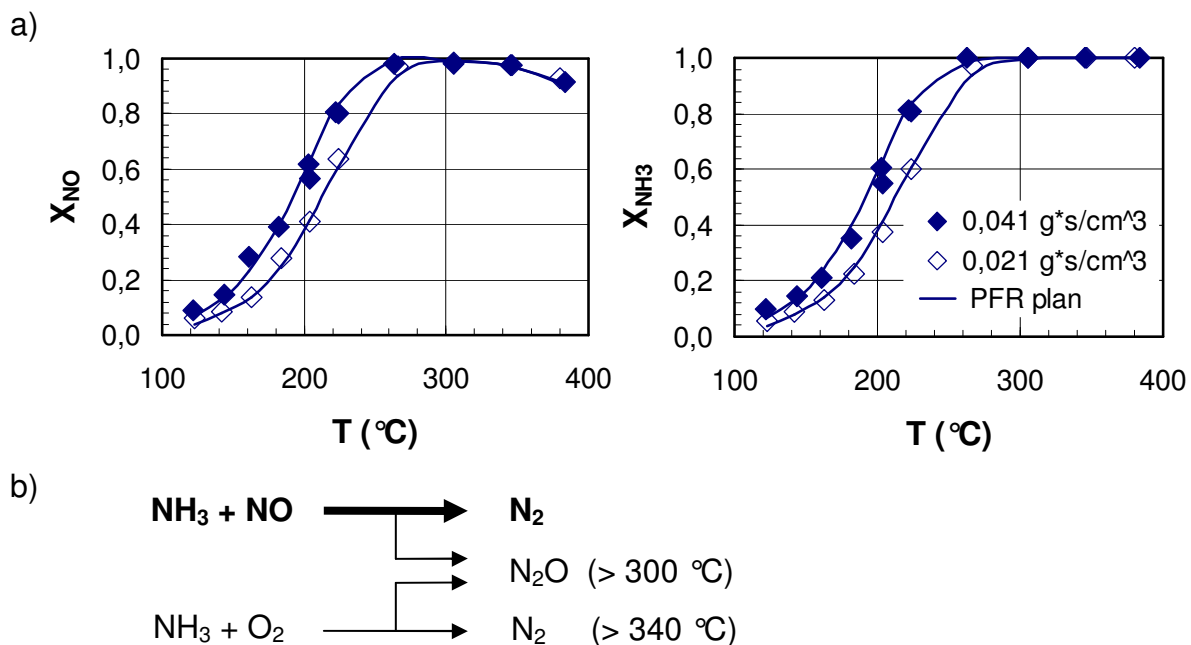


Abb. 5.1 a) Gemessene NO- und NH₃-Umsätze am Festbett für zwei verschiedene Verweilzeiten, b) experimentell bestätigtes Reaktionsnetz, Allgemeine Bedingungen: $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 500$ ppmv, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3$ vol%, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0$ vol%, Rest N₂, Kurven: berechnet (Modell PFR plan)

Oberhalb 300 °C ändert sich (ohne Gegenwart von Wasserdampf) jedoch das Selektivitätsverhalten, mit Zunahme der unerwünschten N₂O-Bildung.

Abbildung 5.2 stellt die am Festbett gemessenen und die mit der validierten Formalkinetik berechneten NO- und NH₃-Umsätze für systematisch variierte Bedingungen dar. Die Kurven sind mit der in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Bilanz für das Festbett (Gl. 4.17) und den in Gleichungen 5.1 und 5.2 gegebenen Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen berechnet. Die Werte der kinetischen Parameter gibt Tabelle 5.1.

Über der Variation der modifizierten Verweilzeit zeigt sich in Abbildung 5.2 a), daß unter isothermen Bedingungen mit zunehmender Verweilzeit die Umsätze zunehmen, ebenso wie mit zunehmender Temperatur die Isothermen zu höheren Umsätzen verlaufen. Für 380 °C bewirkt die in Kapitel 3.1 erwähnte parallele Konkurrenzreaktion der NH₃-Oxidation mit O₂ eine Abnahme des NO-Umsatzes bei gleichbleibendem NH₃-Umsatz. Die äquimolare Variation des NO- und NH₃-Eintrittsgehaltes zeigt bei gleicher Temperatur mit zunehmendem Eintrittsgehalt von NO und NH₃ eine Abnahme der Umsätze (Abb. 5.2 b)). Busca et al. (1998) berichten, daß verschiedene Forschergruppen SCR-Reaktionsordnungen bezüglich NO sowohl von 1 als auch im Bereich 0,5-0,8 ermittelten, wobei letztere auch mit höherer Reaktionstemperatur zunehmen können (Lintz und Turek 1992). Die im hier untersuchten Temperaturbereich gefundene Abhängigkeit kann mit einer Ordnung für NO von 0,67 gut beschrieben werden (s. Tab. 5.1).

Abbildung 5.2 c) zeigt den Einfluß eines variierten NH₃-Eintrittsgehaltes bei konstantem NO-Eintrittsgehalt (analog Turco et al. 1994). Überstöchiometrische Zugabe von NH₃ bewirkt nahezu keine Umsatzerhöhung für NO, sondern eine Zunahme an unreaktiertem Reduktionsmittel im Produkt. Unterstöchiometrische Zugabe von NH₃ erlaubt je nach Temperatur ein molares Verhältnis $y_{\text{NH}_3}/y_{\text{NO}}$ von bis zu 0,25 (160 °C) bei gleichbleibendem Umsatz. Mit zunehmendem Umsatz (bzw. Temperatur) nimmt dieser Variationsbereich ab. Das für die Technik typische molare Verhältnis beträgt 0,6-0,9 (Bosch und Janssen 1988), um geringe Restkonzentrationen NH₃ im Austritt sicherzustellen (NH₃-Schlupf).

Abbildung 5.3 a) zeigt den Einfluß des Sauerstoffgehalts. Obwohl bereits ein Sauerstoffeintrittsgehalt von $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol } \%$ einem großen stöchiometrischen Überschuß entspricht (Faktor 240 bei $y_{\text{NO}, \text{in}} = y_{\text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$), bewirkt ein Anstieg in den Bereich 6-10 vol % einen leichten NO- und NH₃-Umsatzanstieg. Bosch und Janssen (1988) zeigen in ihren Ergebnissen, daß oberhalb 1,5 vol% O₂ eine Umsatzsättigung erreicht ist, unterhalb dieses Eintrittsgehaltes jedoch eine Abhängigkeit besteht, die mechanistisch über den in Kapitel 3.3 erläuterten Ansatz von Inomata et al. (1982) erklärt werden kann (Reoxidation des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend).

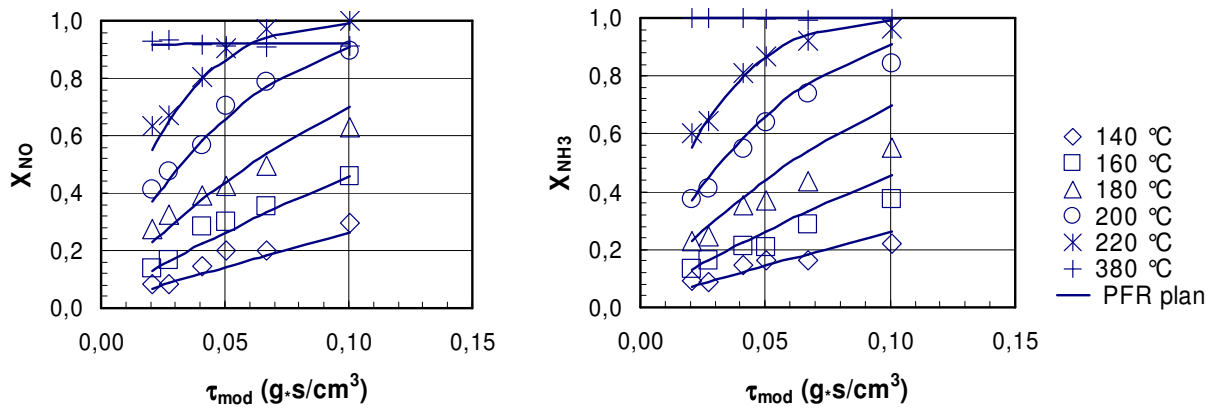
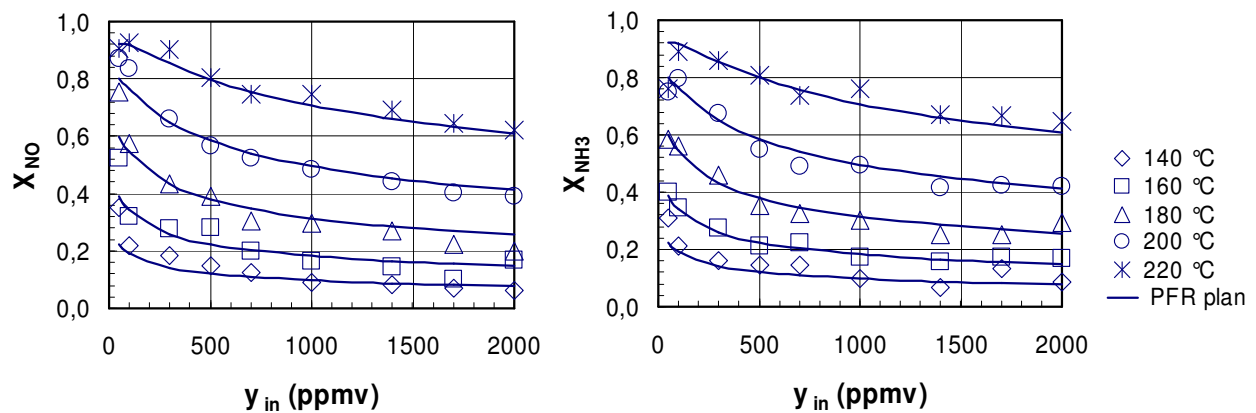
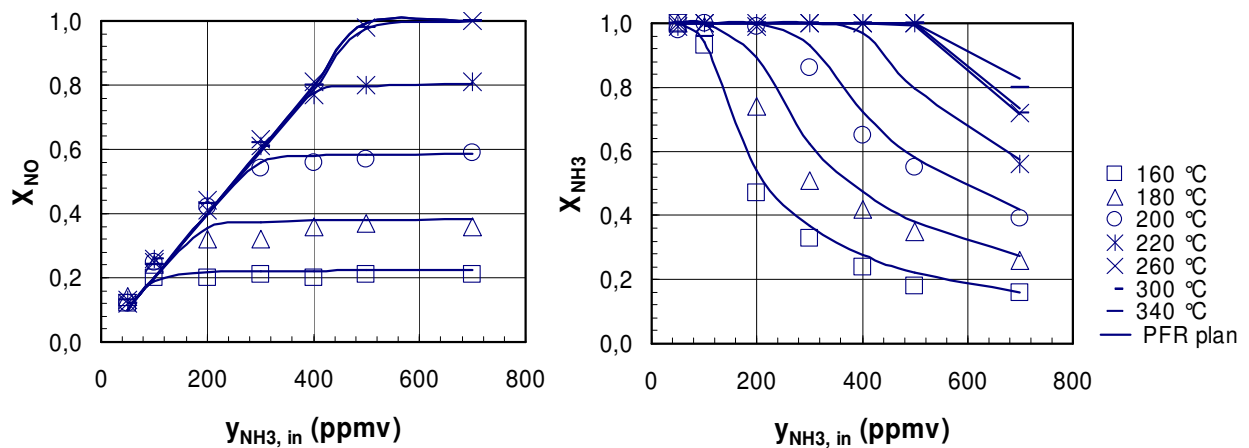
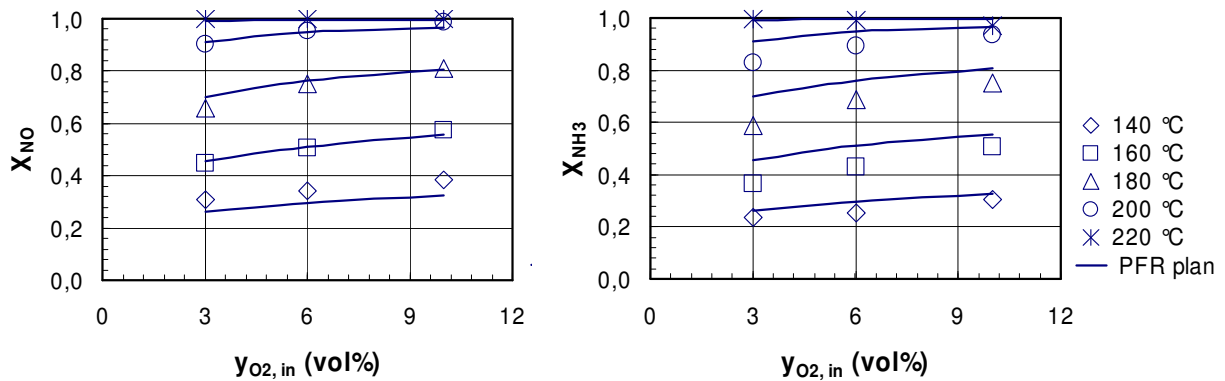
a) Variation von τ_{mod} bei $y_{i, \text{in}} = \text{const.}$ b) Äquimolare Variation von $y_{\text{NO}, \text{in}}$ und $y_{\text{NH}_3, \text{in}}$ c) Einfluß von $y_{\text{NH}_3, \text{in}}$ bei $y_{\text{NO}, \text{in}} = 500 \text{ ppmv} = \text{const.}$ 

Abb. 5.2 Gemessene Umsätze der SCR-Reaktion abhängig von Verweilzeit, Temperatur und NO- und NH₃-Eintrittsgehalt, a) Variation von τ_{mod} bei $y_{\text{NO}, \text{in}} = y_{\text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$ b) äquimolare Variation von $y_{\text{NO}, \text{in}}$ und $y_{\text{NH}_3, \text{in}}$ bei $\tau_{\text{mod}} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ c) Einfluß von $y_{\text{NH}_3, \text{in}}$ mit $y_{\text{NO}, \text{in}} = 500 \text{ ppmv} = \text{const.}$, $\tau_{\text{mod}} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, Allgemeine Bedingungen: $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol}\%$, $y_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}} = 0 \text{ vol}\%$, Rest N₂, Kurven: berechnet (Modell PFR plan)

a) Variation von $y_{O_2,in}$



b) Variation von $y_{H_2O,in}$

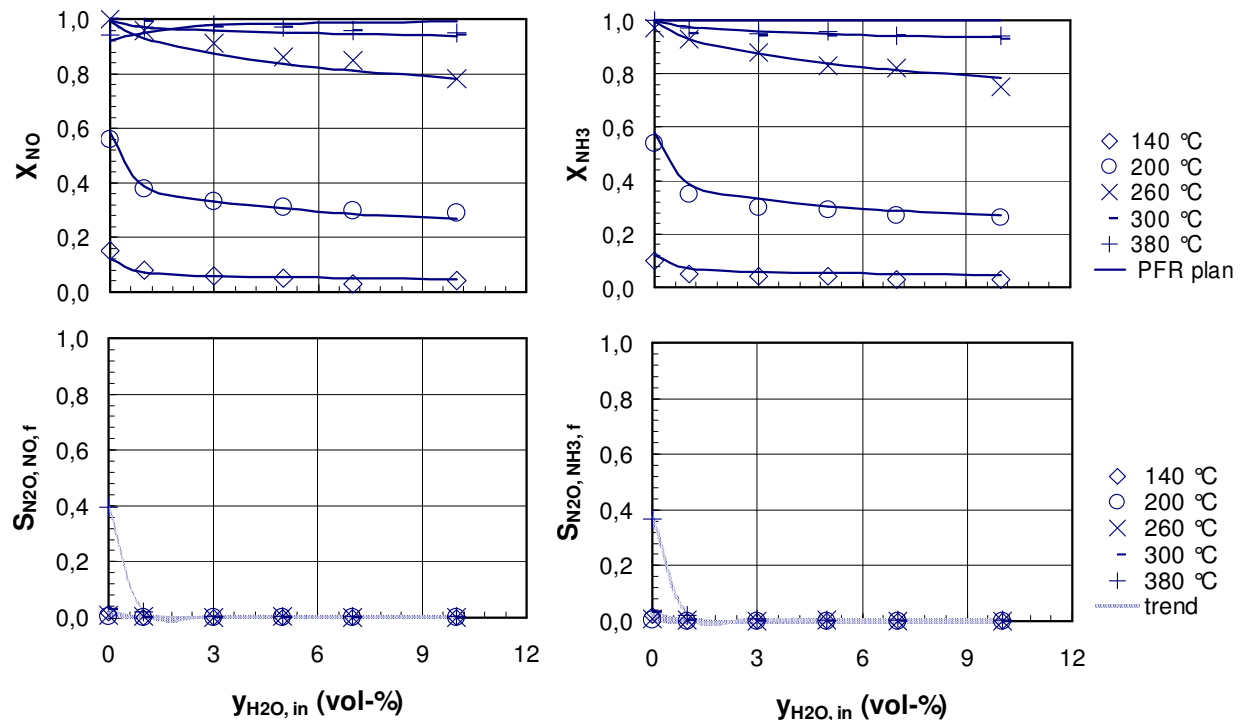


Abb. 5.3 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der SCR Reaktion abhängig von O_2 - und H_2O -Eintrittsgehalt und Temperatur, a) Variation von $y_{O_2,in}$ bei $\tau_{mod} = 0,1 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $y_{H_2O,in} = 0 \text{ vol}\%$ b) Variation von $y_{H_2O,in}$ bei $\tau_{mod} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $y_{O_2,in} = 3 \text{ vol}\%$, Allgemeine Bedingungen: $y_{NO,in} = y_{NH_3,in} = 500 \text{ ppmv}$, Rest N_2 , Kurven: berechnet (Modell PFR plan, schwarz), Trend (grau)

Der Wasserdampfeinfluß in Abbildung 5.3 b) zeigt, daß bereits geringe Eintrittsgehalte (z.B. 1 vol%) die SCR-Reaktion deutlich verlangsamen. Für höhere Eintrittsgehalte läuft der Umsatz asymptotisch gegen einen temperaturspezifischen konstanten Wert. Die Hemmung der SCR-Reaktion ist hierbei stark temperaturabhängig, analog der äquimolaren $y_{NO,in}$ - und $y_{NH_3,in}$ - Variation. Mit höheren Temperaturen nimmt der hemmende Einfluß ab, so daß bei typischen Betriebstemperaturen keine wesentliche Umsatzeinbuße zu erwarten ist.

Ein positiver Effekt des Wasserdampfes ist die deutliche Selektivitätsverbesserung bezüglich N_2 bei hohen Temperaturen. Beträgt bei 380 °C die formale Selektivität zu

N₂O im wasserfreien System rund 40 %, so wird schon in Gegenwart von 1 vol% H₂O, die N₂O-Bildung vollständig unterdrückt. Allerdings beträgt bei 300 °C auch ohne die Gegenwart von Wasser die formale N₂O-Selektivität nur 3-4 %. Eine Oxidation von NO zu NO₂ findet bei diesen Versuchsbedingungen nicht statt.

In separaten Versuchen wurde die NH₃-Oxidation mit O₂ (in Abwesenheit von NO) systematisch untersucht und ist im Anhang Kapitel 11.2.1 dargestellt. Das Ergebnis zeigt allgemein niedrigere Umsätze gegenüber der entsprechenden Nebenreaktion der SCR-Reaktion.

In Anlehnung an Reaktionsgeschwindigkeitsansätze aus früheren Arbeiten in der Literatur (s. Kap. 3.3) wird ein modifizierter Eley-Rideal-Ansatz für die SCR-Reaktion, angelehnt an Lintz und Turek (1992), verwendet. Die konkurrierende Parallelreaktion ist hierbei als NH₃-Oxidation mit O₂ formuliert, die einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgt und keinen Langmuir-Adsorptionsterm, aber einen Hemmterm für Wasserdampf besitzt (Gln. 5.1, 5.2). Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante folgt dem Arrhenius-Ansatz. Tabelle 5.1 stellt die durch die Modellvalidierung erhaltenen kinetischen Parameterwerte der SCR-Reaktion mit den entsprechenden Standardabweichungen dar (simultane Anpassung der Modellgleichungen an sämtliche Meßdaten für den NO- und NH₃-Umsatz (312 Datenpunkte)).

$$r_{SCR} = k_{SCR}(T) \cdot c_{NO}^a \cdot \frac{c_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} \cdot c_{NH_3}} \cdot c_{O_2}^b \cdot \frac{1}{1 + K_{H_2O} \cdot c_{H_2O}^c} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$$r_{NH_3-Ox} = k_{NH_3-Ox}(T) \cdot c_{NH_3} \cdot \frac{1}{1 + K_{H_2O,2} \cdot c_{H_2O}} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

$$k_j(T) = k_{j,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.9})$$

5. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 5.1 Kinetische Parameter für die SCR-Reaktion, ermittelt am Festbettreaktor, Bezug: Gl. 5.1-5.2, 3.9 (Bedingungen: s. Abb. 5.2 und 5.3)

SCR ohne H ₂ O im Eintritt	Wert	Einheit
$E_{A,SCR}$	51,6	$\frac{kJ}{mol}$
$k_{0,SCR}$	$4,03 \cdot 10^6$	$\frac{(m^3)^{(1+a+b)}}{kg \cdot mol^{(a+b)} \cdot s}$
K_{NH_3}	$4,63 \cdot 10^3$	$\frac{m^3}{mol}$
a	0,67	-
b	0,22	-
$\nu_{NO,SCR}$	-4	-
$\nu_{NH_3,SCR}$	-4	-
σ_{NO}	3,65	%
σ_{NH_3}	4,20	%
SCR mit H ₂ O im Eintritt		
für 140-260 °C		
K_{H_2O}	1,04	$\left(\frac{m^3}{mol}\right)^{\frac{1}{c}}$
c	0,37	-
σ_{NO}	2,07	%
σ_{NH_3}	2,26	%
für 300+380 °C		
K_{H_2O}	2,11	$\left(\frac{m^3}{mol}\right)^{\frac{1}{c}}$
c	0,13	-
$K_{H_2O,2}$	15,12	$\frac{m^3}{mol}$
σ_{NO}	2,29	%
σ_{NH_3}	3,87	%
NH ₃ -Oxidation mit O ₂ in der SCR		
E_{A,NH_3-Ox}	160,0	$\frac{kJ}{mol}$
k_{0,NH_3-Ox}	$2,04 \cdot 10^{11}$	$\frac{m^3}{kg \cdot s}$

5.1.2 VOC Oxidation mit Modellkomponenten

Propen-Oxidation

Im Vergleich zur NO-Reduktion weist die Oxidation von Propen als VOC-Modellkomponente bei ähnlichen Bedingungen geringere Umsätze auf. Da hier keine konkurrierenden Parallelreaktionen auftreten, nimmt der Umsatz mit höherer Temperatur stetig zu. Das Produktspektrum zeigt hohe Selektivitäten zu CO und geringere zu CO₂ (Abb. 5.5 a)). Dabei nimmt die CO-Selektivität mit steigender Temperatur zu, die CO₂-Selektivität hingegen ab. Bei 380 °C konnten neben CO und CO₂ 5-10 ppmv Essigsäure detektiert werden, dessen Bildung im Einklang steht mit den vorgeschlagenen Mechanismus für V-basierte Katalysatoren von Concepción et al. (2004) (s. Abb. 5.4). Damit treten unvollständig oxidierte Produktkomponenten auf, obwohl ausreichend O₂ vorhanden ist (O₂-Überschuß Faktor 22 bei $y_{C_3H_6,in} = 300$ ppmv, $y_{O_2,in} = 3$ vol%).

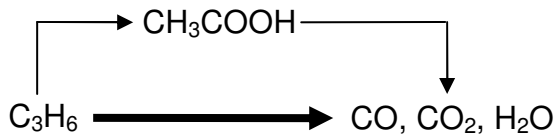


Abb. 5.4 Vereinfachtes Reaktionsnetz für die Propen-Oxidation bei V-basierten Katalysatoren nach Concepción et al. (2004)

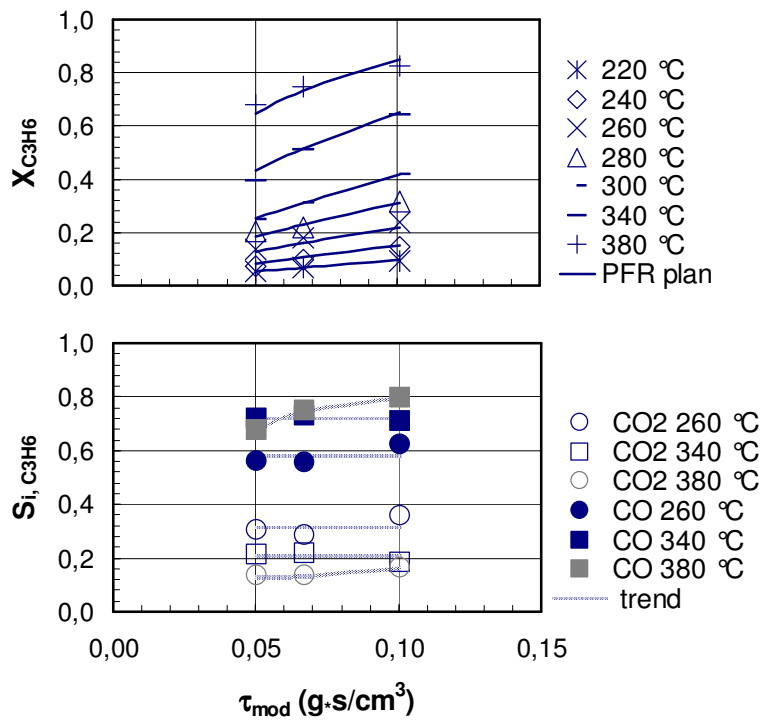
Aufgrund des hohen Umsatzes und der damit höheren und besser meßbaren Produktkonzentrationen wurde für die Propenoxidation bei einer Temperatur von 380 °C und verschiedenen Verweilzeiten eine C-Bilanz durchgeführt. Die C-Bilanz ließ sich mit den identifizierten Produktkomponenten zu 85-95 % schließen. Die Schwankungsbreite erklärt sich durch die vorhandene Meßgenauigkeit.

Abbildung 5.5 b) sowie die im Anhang Kapitel 11.2.2 dargestellten Daten verdeutlichen, daß der Umsatz unabhängig vom Propeneintrittsgehalt ist und die Reaktion entsprechend Gleichung 5.3 einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgt (Werte der kinetischen Parameter s. Tab. 5.2):

$$r_{C_3H_6-Ox} = k_{C_3H_6-Ox}(T) \cdot c_{C_3H_6} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Neben den in Abbildung 5.5 gezeigten Variationen wurden weitere Einflüsse untersucht (siehe Kap. 11.2.2): Für niedrige Propeneintrittsgehalte (50 ppmv) konnte eine leichte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Bezüglich O₂ zeigte sich für den untersuchten Temperaturbereich eine Reaktion 0. Ordnung, ohne Einfluß auf das Selektivitätsverhalten. Eine Variation im Wasserdampfeintrittsgehalt zeigte nahezu keinen Einfluß auf den Umsatz, jedoch bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von 260 °C eine deutliche Selektivitätsverbesserung für CO₂. Bei 380 °C ist dieser Effekt nicht mehr festzustellen. Die Gegenwart von Wasserdampf, der in Rauchgasen stets vorhanden ist, scheint damit einen positiven Effekt im Hinblick auf die für die Rauchgasreinigung benötigte VOC-Totaloxidation zu besitzen.

a) Variation von τ_{mod}



b) Variation von $y_{C_3H_6, in}$

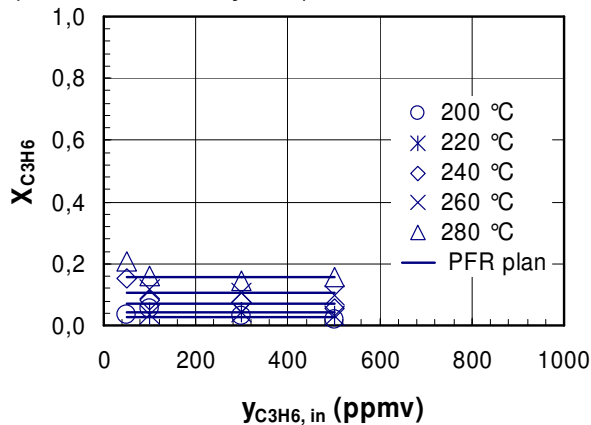


Abb. 5.5 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der C_3H_6 -Oxidation abhängig von Verweilzeit, Temperatur und C_3H_6 -Eintrittsgehalt,

a) Variation von τ_{mod} bei $y_{C_3H_6, in} = 300$ ppmv b) Variation von $y_{C_3H_6, in}$ bei $\tau_{mod} = 0,041$ g·s/cm³,

Allgemeine Bedingungen: $y_{O_2, in} = 3$ vol%, $y_{H_2O, in} = 0$ vol%, Rest N_2 , Kurven: berechnet (Modell PFR plan, schwarz), Trend (grau)

Tab. 5.2 Kinetische Parameter für die C_3H_6 -Oxidation, ermittelt am Festbettreaktor, Bezug: Gl. 5.3, 3.9 (Bedingungen: s. Abb. 5.5)

C_3H_6 -Oxidation (ohne H_2O im Eintritt)	Wert	Einheit
E_{A, C_3H_6-Ox}	53,1	$\frac{kJ}{mol}$
k_{0, C_3H_6-Ox}	$7,38 \cdot 10^2$	$\frac{m^3}{kg \cdot s}$
$\nu_{C_3H_6, C_3H_6-Ox}$	-1	-
$\sigma_{C_3H_6}$	1,8	%

Naphthalin-Oxidation

Als komplexer erweist sich die katalytische Oxidation der VOC-Modellkomponente Naphthalin. Die in Abbildung 5.6 gezeigten Umsatzverläufe lassen sich mit einer Reaktionsordnung von Null für Naphthalin modellieren, in Anlehnung an kinetische Untersuchungen der $C_{10}H_8$ -Oxidation mit promotierten V_2O_5 -Katalysatoren in der Literatur (Bunton et al. 1984). Für den Einfluß von O_2 ergibt sich eine Reaktionsordnung <1 (s. Kap. 11.2.2):

$$r_{C_{10}H_8-Ox} = k_{C_{10}H_8-Ox}(T) \cdot c_{O_2}^d \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Für die Validierung der kinetischen Parameterwerte liegen die Standardabweichungen mit circa 5,5-7,6 % höher als bei den bisher betrachteten Modellreaktionen (s. Tab. 5.3).

Die Produktverteilung zeigt das typische Bild einer partiellen Oxidationsreaktion (trotz O_2 -Überschuß mit Faktor 8 bei $y_{C_{10}H_8,in} = 300$ ppmv, $y_{O_2,in} = 3$ vol%). Eine kinetische Beschreibung des Selektivitätsverhaltens konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund des komplexen Produktspektrums nicht durchgeführt werden. Die gefundenen Produkte stimmen überein mit früher von Wainwright et al. (1986) veröffentlichten Ergebnissen. Diese zeigen, daß die $C_{10}H_8$ -Oxidation an V-Oxid-Katalysatoren als Hauptprodukt überwiegend Phthalsäureanhydrid liefert, welches über Naphthochinone entsteht. Eine qualitative Analyse des Kühlfallenkondensats mittels GC-MS zeigte noch weitere aromatische Produkte wie Styrol, Xylol. CO - und CO_2 -Selektivitäten sind bei Werten jeweils <40 %, wobei höhere Temperaturen zu höheren Selektivitäten von CO_2 führen (s. auch Kap. 11.2.2).

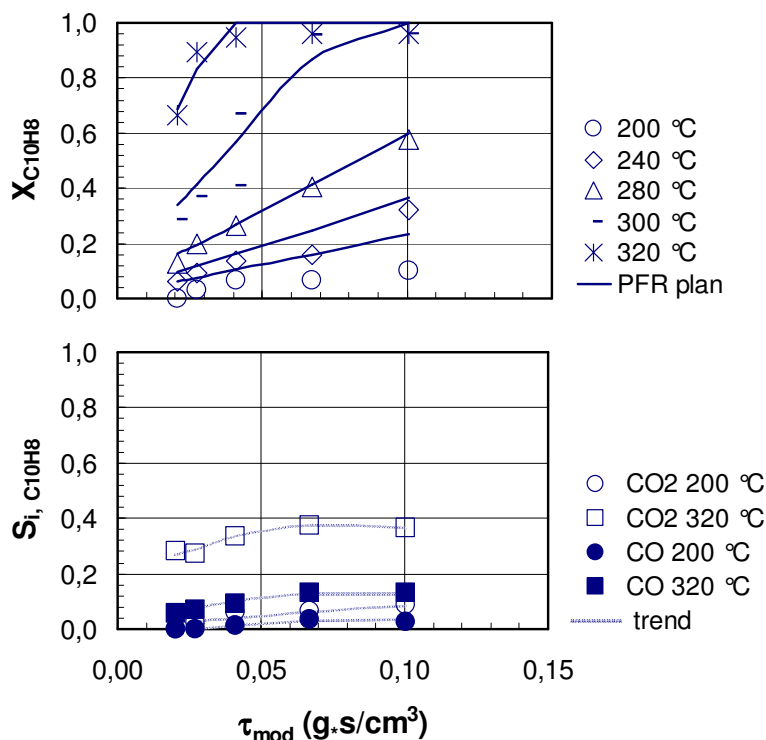
a) Variation von τ_{mod} 

Abb. 5.6 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der $C_{10}H_8$ -Oxidation abhängig von Verweilzeit, Temperatur und $C_{10}H_8$ -Eintrittsgehalt,

a) Variation von τ_{mod} bei $y_{C_{10}H_8,in} = 300$ ppmv

b) Variation von $y_{C_{10}H_8,in}$ bei $\tau_{mod} = 0,041$ $g \cdot s / cm^3$,

Allgemeine Bedingungen:

$y_{O_2,in} = 3$ vol%, $y_{H_2O,in} = 0$ vol%, Rest N_2 ,

Kurven: berechnet (Modell PFR plan, schwarz), Trend (grau)

b) Variation von $y_{C_{10}H_8, in}$

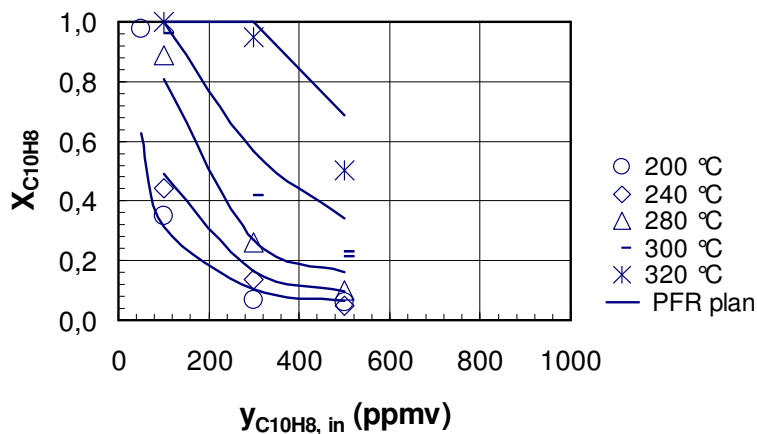


Abb. 5.6 (Fortsetzung)

b) Variation von $y_{C_{10}H_8, in}$ bei

$$\tau_{mod} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3,$$

Allgemeine Bedingungen:

$$y_{O_2, in} = 3 \text{ vol}\%, \quad y_{H_2O, in} = 0 \text{ vol}\%, \text{ Rest } N_2,$$

Kurven: berechnet

(Modell PFR plan)

Bei der Variation der Eintrittskonzentration von Naphthalin zeigte sich ein spezieller Effekt der Katalysatorbelegung. Systematisch durchgeführte Meßfolgen von niedrigem zu hohem und wieder erneut zu niedrigem $C_{10}H_8$ -Eintrittsgehalt bei sonst konstant gehaltenen Reaktionsbedingungen ergaben bei der zweiten Messung mit niedrigerem Eintrittsgehalt zunächst geringere Umsätze. Nach gezielter thermischer Regeneration mit Temperaturen $>300 \text{ °C}$ und $y_{O_2, in} = 20 \text{ vol}\%$ konnte die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wiedererlangt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind, da erhalten durch Meßfolgen von niedrigen zu hohen Eintrittsgehalten, von diesem Einfluß nicht betroffen.

Tab. 5.3 Kinetische Parameter für die $C_{10}H_8$ -Oxidation, ermittelt am Festbettreaktor, Bezug: Gl. 5.4, 3.9 (Bedingungen: s. Abb. 5.6)

$C_{10}H_8$ -Oxidation (ohne H_2O im Eintritt)	Wert	Einheit
für 200-280 °C		
$E_{A, C_{10}H_8-Ox}$	24,8	$\frac{kJ}{mol}$
$k_{0, C_{10}H_8-Ox}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$\frac{mol}{kg \cdot s}$
d	0,62	-
$\nu_{C_{10}H_8, C_{10}H_8-Ox}$	-1	-
$\sigma_{C_{10}H_8}$	7,61	%
für 280-320 °C		
$E_{A, C_{10}H_8-Ox}$	101,4	$\frac{kJ}{mol}$
$k_{0, C_{10}H_8-Ox}$	$3,91 \cdot 10^5$	$\frac{mol}{kg \cdot s}$
d	0,58	-
$\nu_{C_{10}H_8, C_{10}H_8-Ox}$	-1	-
$\sigma_{C_{10}H_8}$	5,47	%

Während bei einer Temperatur von 200 °C H₂O im Eintritt keinen signifikanten Effekt zeigt, wird bei 300 °C und einem hohen Naphthalin-Eintrittsgehalt von 300 ppmv eine deutliche Umsatz- und Selektivitätserhöhung zu CO₂ festgestellt, die unabhängig vom Eintrittsgehalt an H₂O ist (Abb. 5.7). Demzufolge wirkt sich Wasserdampf positiver bezüglich einer gewünschten VOC-Totaloxidation aus als bei der Propen-Oxidation. Die Selektivitätsabweichung bei 7 % H₂O-Eintrittsgehalt kann von Interferenzen der CO₂- und H₂O-Spektren im FTIR-Analysator stammen.

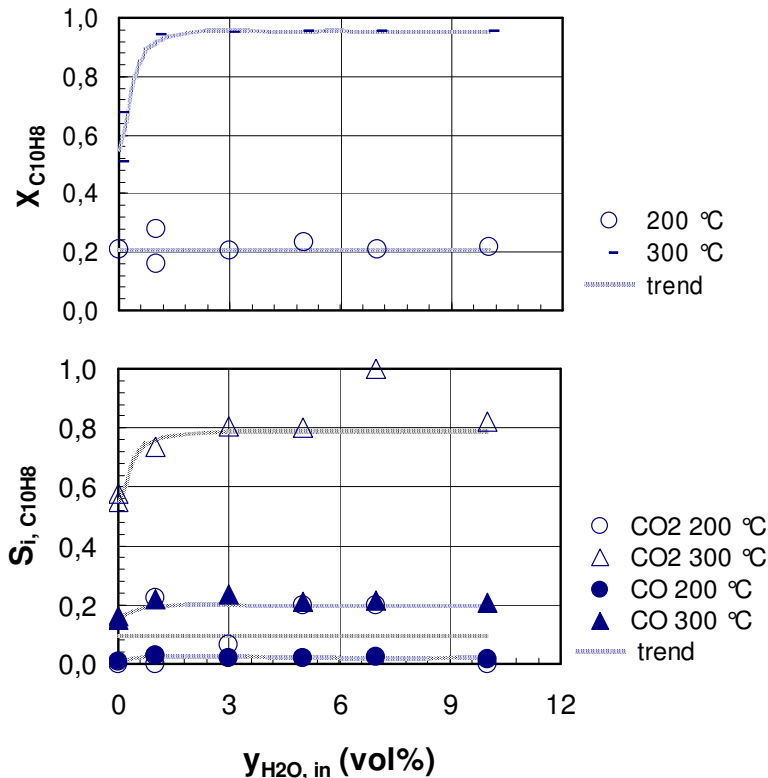


Abb. 5.7 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der C₁₀H₈-Oxidation bei Variation des H₂O-Eintrittsgehalts, Allgemeine Bedingungen:

$\tau_{mod} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$,
 $y_{C_{10}H_8, in} = 300 \text{ ppmv}$, $y_{O_2, in} = 3 \text{ vol\%}$, Rest N₂,

Kurven: Trend

5.1.3 Simultane katalytische NO_x-Reduktion und VOC-Oxidation

Abbildung 5.8 stellt das Ergebnis der simultanen SCR-Reaktion und VOC-Oxidation im Vergleich zum jeweiligen separaten Fall für die beiden untersuchten VOC-Modellkomponenten dar. Exemplarisch ist dies für drei charakteristische Temperaturen der SCR untersucht. Für 200 bzw. 220 °C ist der NO-Umsatz über den variierten Verweilzeitbereich nicht vollständig, während bei 300 °C ein Totalumsatz erreicht wird und bei 380 °C der Umsatz aufgrund der konkurrierenden NH₃-Oxidation mit O₂ abnimmt.

Für den eingestellten VOC-Eintrittsgehalt von 300 ppmv zeigt sich bei der simultanen SCR-Reaktion mit Propen nahezu keine Wechselwirkung. Die C₃H₆-Umsätze im simultanen Fall lassen sich mit dem für den separaten Fall ermittelten kinetischen Modell beschreiben. Lediglich bei 380 °C kommt es bei niedrigen Verweilzeiten zu einem Unterschied beim NO-Umsatz. Es konnte kein positiver Einfluß von C₃H₆ als zusätzliches Reduktionsmittel für die SCR-Reaktion im simultanen Fall gefunden werden.

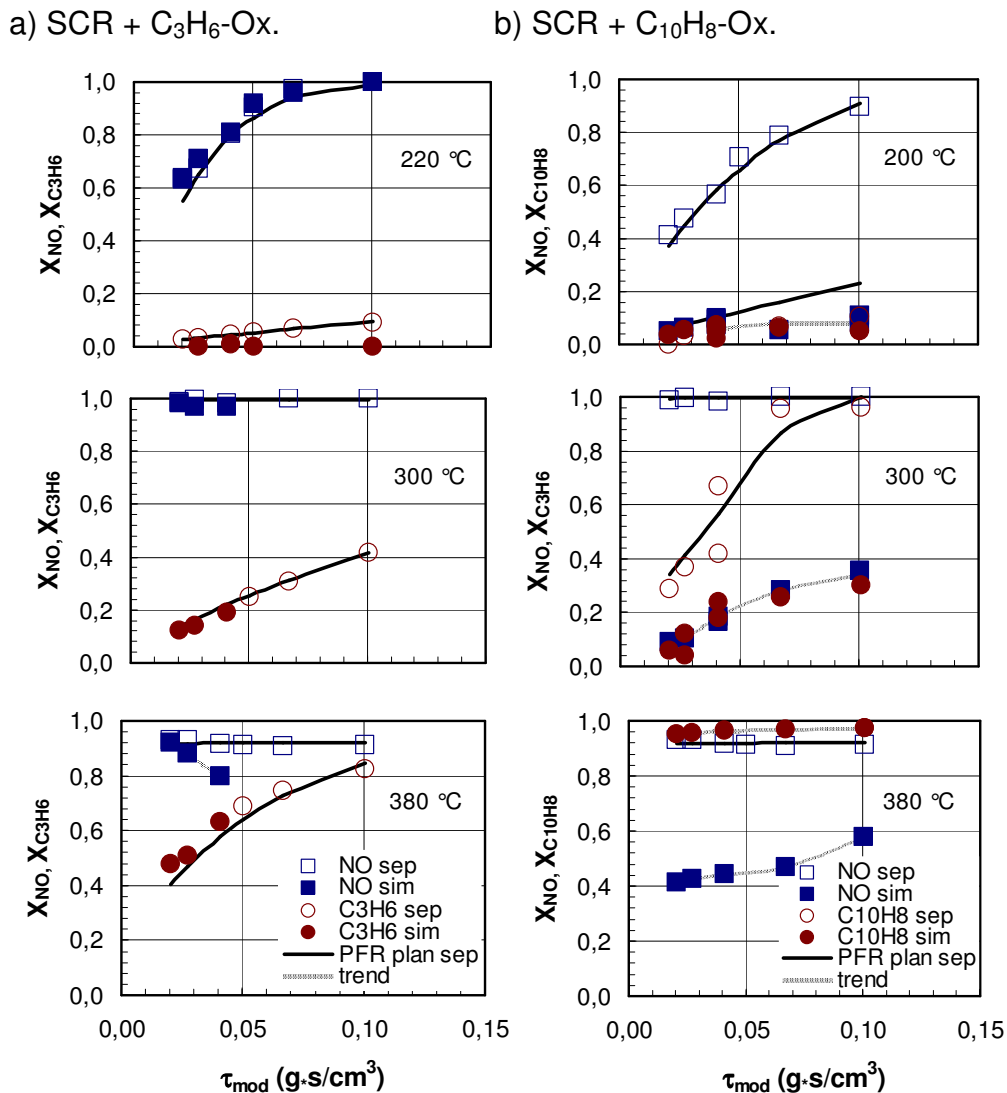


Abb. 5.8 Gemessene Umsätze der separaten und simultanen SCR-Reaktion und VOC-Oxidation abhängig von Verweilzeit und Temperatur, verwendete VOC-Modellkomponenten: a) Propen (C₃H₆), b) Naphthalin (C₁₀H₈),

Allgemeine Bedingungen: $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{VOC},\text{in}} = 300 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3 \text{ vol\%}$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0 \text{ vol\%}$, Rest N₂,

Kurven: berechnet (Modell PFR plan, separate Reaktion, schwarz), Trend (grau)

Für die simultane NO-Reduktion und C₁₀H₈-Oxidation ist über den gesamten Temperaturbereich eine Umsatzminderung beider Reaktionen festzustellen. Naphthalin scheint dabei die Aktivzentren des Katalysators zu belegen und die NO-Reduktion zu hemmen. Erst bei 380 °C wird, wie im separaten Fall, C₁₀H₈ vollständig umgesetzt, jedoch ist der NO-Umsatz mit maximal 60 % deutlich unter dem im separaten Fall.

Das entsprechende Selektivitätsverhalten für Abbildung 5.8 wird in Kapitel 11.2.3 dargestellt und ist für Modellkomponente C₃H₆ in Übereinstimmung mit den jeweiligen separaten Fällen. In Bezug auf die CO₂- und CO-Selektivität bei Naphthalin gilt dies in erster Näherung auch, jedoch nicht für die N₂O-Bildung. Hier wird schon ab 300 °C

N₂O-Bildung festgestellt, die auf eine unzureichende Versorgung der Katalysatoroberfläche mit Reduktionsmittel schließen läßt.

Während bei 200 °C für die SCR-Reaktion NH₃ stöchiometrisch mit NO verbraucht wird, nimmt der NH₃-Umsatz bei 300 und 380 °C überstöchiometrisch zu. Wie für die separate C₁₀H₈-Oxidation, wurden im simultanen Fall GC-MS-Untersuchungen zur Identifizierung von weiteren Produktkomponenten durchgeführt. Neben den in Kapitel 5.1.2 genannten Komponenten wurden nitrierte Polyaromaten, sogar Zyanide, detektiert, die von einer Säure-Base-Reaktion des sauren Phthalsäureanhydrid mit dem basischen Reduktionsmittel NH₃ herrühren und den überstöchiometrischen Reduktionsmittelverbrauch erklären.

Eine Variation des O₂-Eintrittsgehalt zeigte für analoge Reaktionsbedingungen von Abbildung 5.6 keinen Einfluß und ist exemplarisch für 300 °C im Anhang Kapitel 11.2.3 dargestellt.

Für Propen konnte im simultanen Fall keine Ammoxidation (Reaktion mit NH₃ und O₂ ohne NO) festgestellt werden, welche an V-Ti-Oxiden stattfinden kann (Bondareva et al. 2000). Für Naphthalin ist dies nicht auszuschließen. Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit keine speziellen Untersuchungen mit C₁₀H₈, NH₃ und O₂ durchgeführt. Ebenso wurde der Einfluß von Wasserdampf auf die simultane NO-Reduktion und VOC-Oxidation nicht untersucht, der sich in Analogie zum separaten Fall positiv auf die CO₂-Produktselektivität für eine Totaloxidation auswirken könnte.

Die hier angewendeten VOC-Eintrittsgehalte von bis zu 500 ppmv sind für Rauchgase aus einem stationären Verbrennungsprozeß unüblich hoch, können aber beim Auftreten nichtoptimaler Feuerungsbedingungen gemessen werden (Baumbach et al. 1997). Abbildung 5.9 stellt für den einfacheren Fall der simultanen NO-Reduktion und C₃H₆-Oxidation den Einfluß des Eintrittsgehaltes beider Komponenten dar.

Die Variation der Eintrittsgehalte an NO und NH₃ bei konstantem $y_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{in}} = 300 \text{ ppmv}$ in Abbildung 5.9 a) (links) zeigt, daß bei geringeren Eintrittsgehalten der NO-Umsatz gegenüber den Umsätzen in Abbildung 5.8 a) (links) abnimmt. Dieser Effekt nimmt mit steigender Temperatur zu. Dies legt nahe, daß C₃H₆ keinen positiven Einfluß im Sinne eines zusätzlichen Reduktionsmittels für die SCR-Reaktion im simultanen Fall ausübt. Die CO- und CO₂-Selektivitäten weichen nur in Gegenwart sehr geringer NO- und NH₃-Eintrittsgehalte von denen im separaten Fall ab. Die N₂O-Bildung ist für kleine Eintrittsgehalte von NO und NH₃ bei 200 °C und 380 °C sehr hoch und flacht zu höheren Eintrittsgehalten hin ab. Bemerkenswert ist bei 380 °C der Verlauf der formalen N₂O-Selektivitäten. Die gleichbleibenden Werte von $S_{\text{N}_2\text{O}, \text{NH}_3}$ deuten darauf hin, daß die NH₃-Oxidation mit O₂ nicht durch die Gegenwart von Propen gehemmt wird. Beide Formalselektivitäten für N₂O laufen für hohe Eintrittsgehalte asymptotisch auf einen konstanten Wert zu, wodurch die zunehmende Bedeutung der SCR-Reaktion ausgedrückt wird.

Bezüglich des C₃H₆-Umsatzes bei konstantem Eintrittsgehalt der von $y_{\text{NO}, \text{in}} = y_{\text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$ zeigt sich ein analoges Verhalten (Abb. 5.9 b), links). Asymptotisch nähert

5. Ergebnisse und Diskussion

sich mit zunehmendem Propeneintrittsgehalt der Umsatzverlauf den in Abbildung 5.8 a) gezeigten Werten. Während die N_2O -Selektivitäten nicht vom Eintrittsgehalt beeinflusst werden, nehmen die CO -Selektivitäten zu und die CO_2 -Selektivitäten ab. Der starke Unterschied der CO_2 -Selektivitäten bei $y_{C_3H_6, in} = 50$ ppmv für die untersuchten Temperaturen ist dabei nicht erklärbar.

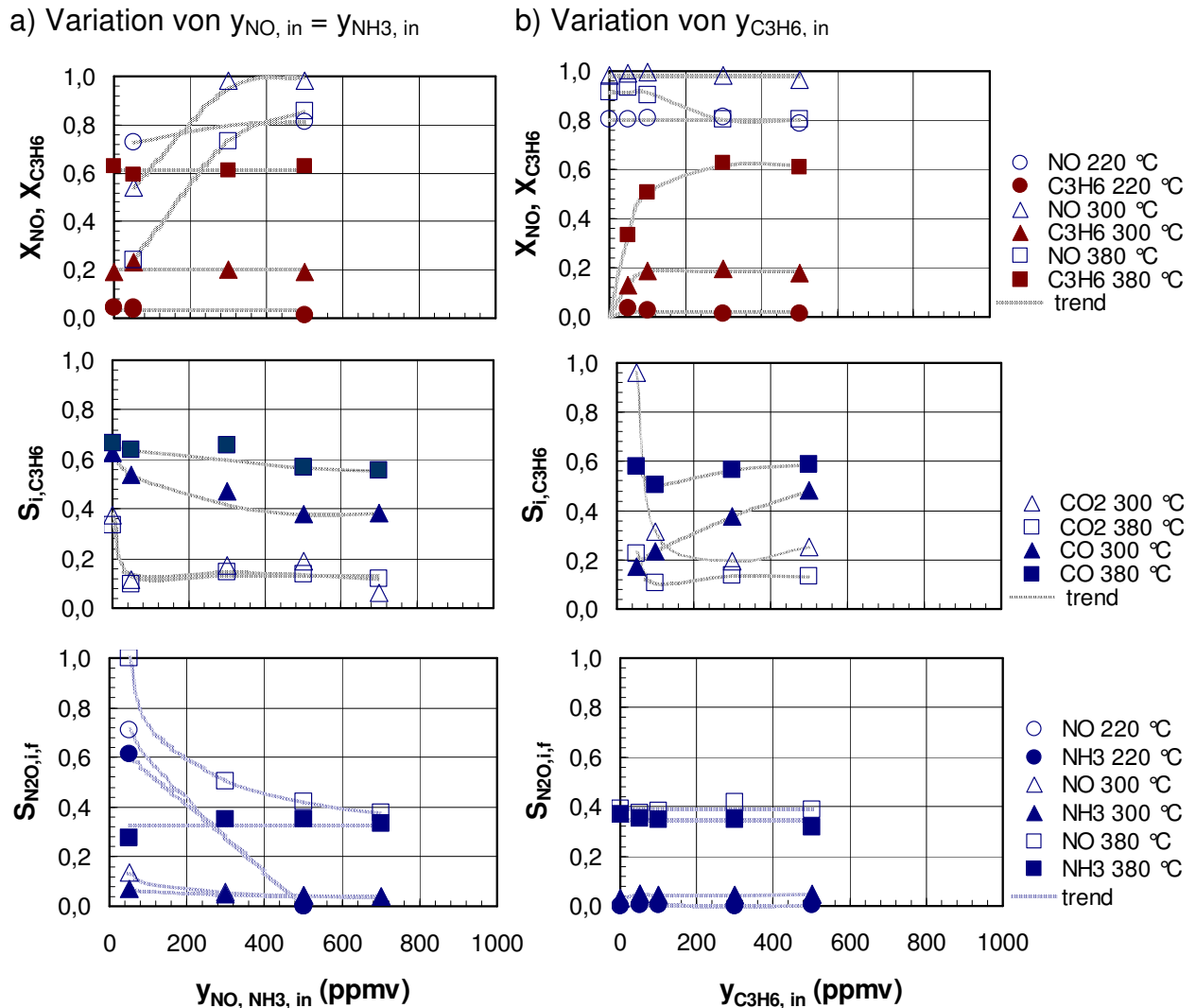


Abb. 5.9 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der simultanen SCR Reaktion und C_3H_6 -Oxidation abhängig von spezifischen Eintrittsgehalten und Temperatur

a) Variation von $y_{NO, in} = y_{NH_3, in}$ bei $y_{C_3H_6, in} = 300$ ppmv = const. b) Variation von $y_{C_3H_6, in}$ bei $y_{NO, in} = y_{NH_3, in} = 500$ ppmv = const.,

Allgemeine Bedingungen: $\tau_{mod} = 0,041$ g·s/cm³, $y_{O_2, in} = 3$ vol%, $y_{H_2O, in} = 0$ vol%.

Kurven: Trend

Die Variation des $C_{10}H_8$ -Eintrittsgebietes in Abbildung 5.10 zeigt einen starken Umsatzrückgang über den gesamten relevanten SCR-Temperaturbereich. Für die optimale SCR-Reaktionstemperatur von 300 °C (s. Abb. 5.1) kann der Katalysator allerdings in Gegenwart von bis zu 30 ppmv $C_{10}H_8$ seine Aktivität (Abb. 5.10 a)) und Selektivität (Abb. 5.10 c)) aufrechterhalten und sowohl NO als auch $C_{10}H_8$ nahezu

vollständig umsetzen. Die CO- und CO₂- Selektivitäten sind hierbei jedoch sehr gering und deuten auf die Bildung organischer Produkte hin, während ein überstöchiometrischer NH₃-Verbrauch (Abb. 5.10 b)) ab $y_{C_{10}H_8, in} \geq 300$ ppmv die Bildung nitrierter Polyaromaten und größerer N₂O-Mengen (Abb. 5.10 c)) vermuten läßt.

Für niedrigere Naphthalineintrittsgehalte kommt die Situation der technisch praktizierten Kombination von NO_x-Reduktion und Dioxin/Furan-Oxidation in Rauchgasen der Abfallverbrennung nahe, wie in Kapitel 3.4 dargestellt. Allerdings spielt dabei aufgrund der geringen Konzentration die Selektivität eine untergeordnete Rolle.

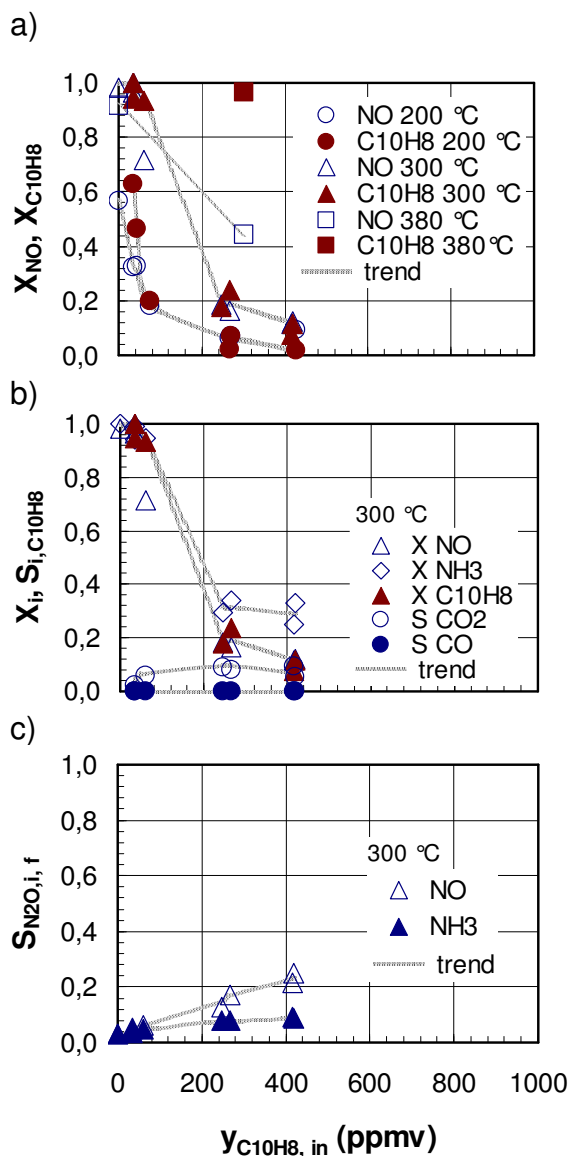


Abb. 5.10 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der simultanen SCR-Reaktion und C₁₀H₈-Oxidation bei Variation des C₁₀H₈-Eintrittsgehalts

a) NO- und C₁₀H₈-Umsätze bei 200, 300 und 380 °C

b) NO- und C₁₀H₈-Umsätze und C-Selektivitäten der einzelnen Komponenten bei 300 °C

c) N₂O-Selektivitäten bei 300 °C,

$y_{C_{10}H_8, in} = 0$ ppmv : separate SCR-Reaktion

Kurven: Trend,

Allgemeine Bedingungen:

$\tau_{mod} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $y_{NO, in} = y_{NH_3, in} = 500$ ppmv, $y_{O_2, in} = 3 \text{ vol}\%$, Rest N₂

5.2 Untersuchungen am Filtersegment

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse an katalytischen Filtersegmenten M1 und M2 vorgestellt und mit dem Festbett verglichen (s. Kap. 4.2.1 und 4.2.4). Der Schwerpunkt liegt hier auf der Diskussion struktur- und strömungsabhängiger Einflüsse (wie axiale Dispersion und radiale Filtergeometrie). Die Diskussion erfolgt am Beispiel der SCR-Reaktion. Eine Fehlerbetrachtung findet sich in Kapitel 11.1.1.

5.2.1 Selektive katalytische Reduktion (SCR) und der Vergleich Filtersegment und Festbett

Abbildung 5.11 zeigt die Meßergebnisse der SCR-Reaktion für eine Variation der Filtrationsgeschwindigkeiten bei typischen Werten von 1-4 cm/s über der Reaktions-temperatur. Wie in Kapitel 3.1 dargestellt, wird der für die SCR-Reaktion typische Umsatzverlauf mit einem ausgeprägten NO-Umsatzmaximum bei 300 °C festgestellt. Ein Abfall des NO-Umsatzes oberhalb 300 °C zeigt das Auftreten der konkurrierenden Parallelreaktion des Reduktionsmittels NH₃ (Oxidation mit O₂).

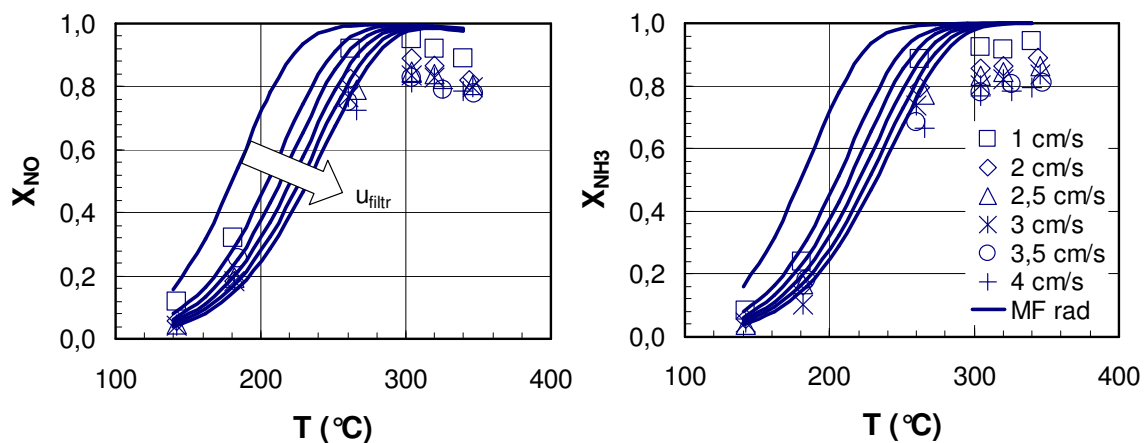


Abb. 5.11 Gemessene Umsätze von NO und NH₃ am katalytischen Filtersegment M2 für verschiedene Filtrationsgeschwindigkeiten und Kurven berechnet mit der am Festbett ermittelten Kinetik unter Berücksichtigung von Rückvermischung und radialer Geometrie (MF rad, $D_{ax, eff, 295} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$),
Allgemeine Bedingungen: $u_{filtr} = 1\text{-}4 \text{ cm/s}$ ($\tau_{mod} = 0,015\text{-}0,088 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$), $y_{NO, in} = y_{NH_3, in} = 400\text{-}500 \text{ ppmv}$ (s. Kap. 4.2.3.1), $y_{O_2, in} = 3 \text{ vol\%}$, $y_{H_2O, in} = 0 \text{ vol\%}$, Rest N₂

Die dargestellten Kurven ergeben sich unter Anwendung der im Festbett gemessenen SCR-Kinetik (Tab. 5.1), mit Berücksichtigung der axialen Dispersion und radialen Geometrie (MF rad). Zur Berechnung wurde dazu das in Kapitel 4.3 dargestellte numerische Verfahren angewandt. Der verwendete axiale Dispersionskoeffizient sowie dessen Temperaturabhängigkeit basieren auf Korrelationen aus dem VDI-Wärmeatlas (s. Kap. 5.3.2). Eigens durchgeführte Verweilzeitmessungen an den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten SiC-Kornkeramiken zeigen identische Ergebnisse zu den genannten Korrelationen und sind ebenfalls in Kapitel 5.3.2

aufgeführt. Die unterschiedlichen Eintrittsgehalte von 400-500 ppmv sind im Modell ebenfalls berücksichtigt (s. Kap. 4.2.3.1).

Die mit dem Modell erhaltenen Kurven liegen oberhalb der experimentellen Werte und zeigen, daß bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Bedingungen im Festbett und Filtersegment der Katalysator auf den SiC-Partikeln im Festbett für die NO-Reduktion bezogen auf die Masseneinheit aktiver ist als im Filtersegment.

Mögliche Erklärungen dieses Aktivitätsverhaltens liegen darin, daß a) trotz identischer Präparationsmethode unterschiedliche Massenverhältnisse an $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ auftreten, oder b) SiO_2 -Bindermaterial im SiC-Filtersegment sich negativ auswirkt (s. Kap. 5.3.1). Die unterschiedlichen Stofftransportbedingungen im Filtersegment und Festbett sollten nach der in Kapitel 11.4 dargestellten Abschätzung keinen Einfluß haben, was durch die nahezu gleichartige Temperaturabhängigkeit der Umsätze in beiden Anordnungen bestätigt wird.

Der Effekt der Filtrationsgeschwindigkeit nimmt zu höheren Geschwindigkeitswerten hin ab, sowohl in der Messung als auch in den Modellrechnungen (unabhängig von Rückvermischung und Geometrie). Danach ist der Effekt im Bereich technisch angestrebter Filtrationsgeschwindigkeiten (2-4 cm/s) relativ gering.

Die experimentellen Daten des NO-Umsatzes können durch das Modell besser beschrieben werden, wenn die Vorfaktoren der NO-Reduktion und der NH_3 -Oxidation verkleinert bzw. vergrößert werden (modifizierte Kinetik in Abb. 5.12). Diese Modifizierung konnte wegen numerischer Konvergenzprobleme (bei Berücksichtigen der Rückvermischung) nur nach der *trial and error* - Methode durchgeführt werden. Die resultierende Beschreibung des NH_3 -Umsatzes verläuft nicht so günstig wie für den NO-Umsatz, da die Parallelreaktion mit O_2 stärker ausgeprägt ist. Einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den verschiedenen Modellrechnungen zeigt Abbildung 5.13.

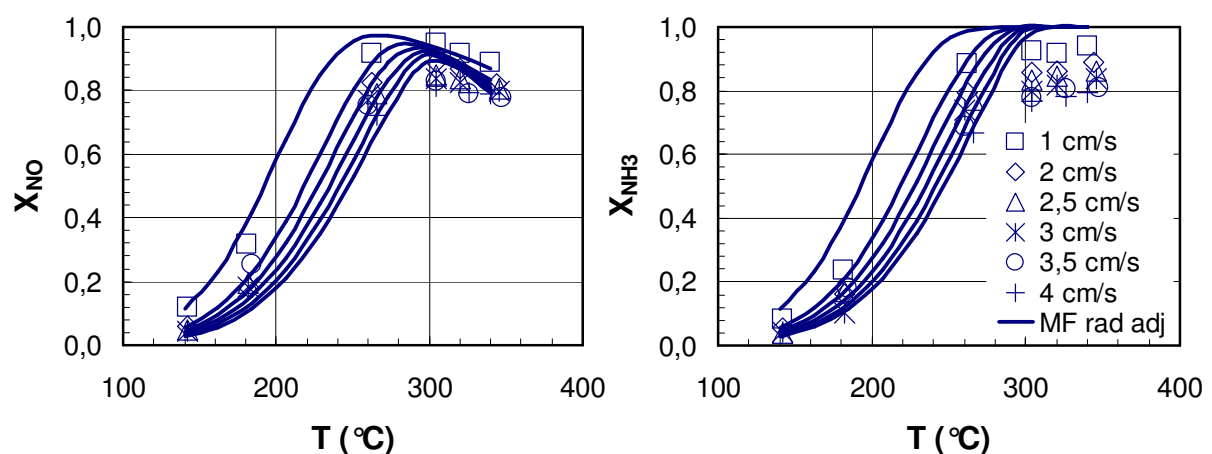


Abb. 5.12 Anpassung/Modifikation der am Festbett ermittelten Kinetik zur besseren Beschreibung der gemessenen NO- und NH_3 -Umsätze (Segment M2), $D_{ax, eff, 295} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$,

Allgemeine Bedingungen: s. Abb. 5.11, Kurven (berechnet): MF rad adj: rückvermisches System mit radialer Geometrie und modifizierter Kinetik

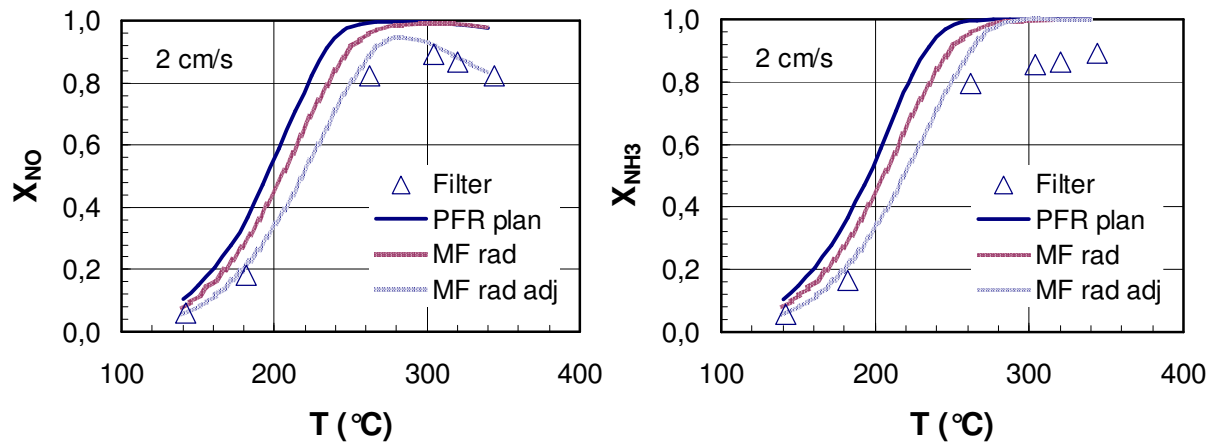


Abb. 5.13 Vergleich der experimentellen Ergebnisse am katalytischen Filtersegment mit Modellrechnungen für $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$, Kurven (berechnet): PFR plan: Pfropfstromreaktor mit planarer Geometrie, MF rad: rückvermisches System mit radialer Geometrie, beide mit am Festbett ermittelte Kinetik, MF rad adj: rückvermisches System mit radialer Geometrie und modifizierter Kinetik (Segment M2), $D_{\text{ax, eff, 295}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, Allgemeine Bedingungen: s. Abb. 5.11

Die wichtigsten reaktionstechnischen Kenngrößen und charakteristischen Eigenschaften der untersuchten Reaktorordnungen werden in Tabelle 5.4 gegenübergestellt.

Im Falle der katalytischen Filtration liegen die für die Oberflächenfiltration typischen Anströmgeschwindigkeiten bei 1-5 cm/s (s. Kap. 1). Es ergeben sich dadurch für die Reaktionstechnik untypische Bedingungen wie ein laminares Strömungsverhalten mit sehr kleinen Reynoldszahlen (schleichende Strömung) und eine damit verbundene Rückvermischung radial in Strömungsrichtung. Verweilzeitmessungen ermöglichen eine quantitative Beschreibung der Dispersion (s. Kap. 5.3.2). Während die zylindrische Geometrie und Maße des Filters vorgegeben sind, ist das Strömungsverhalten im katalytischen Festbett durch Variation des Durchmessers und der Bettlänge einstellbar und gut verstanden (Fogler 1986, Baerns et al. 1992, Levenspiel 1999).

Die mit den ermittelten Geschwindigkeitsgleichungen berechneten NO- und NH₃-Reaktionsgeschwindigkeiten beider Reaktorordnungen für typische Reaktionsbedingungen zeigt Abbildung 5.14 a). Während die konkurrierende Parallelreaktion bei niedrigen Temperaturen nahezu keinen Einfluß hat, nimmt dieser bei höheren Temperaturen zu und kann dann gegenüber der gewünschten NO-Reduktion (SCR) dominieren.

Der Druckverlust in beiden Reaktorordnungen kann sich bis zu einer Größenordnung unterscheiden ($\Delta p_{\text{max, Filter}} \text{ ca. } 50 \text{ mbar}$, $\Delta p_{\text{max, Festbett}} \text{ ca. } 500 \text{ mbar}$, Abb. 5.14 b)). Verglichen mit anderen katalytischen Filtermedien werden etwa gleiche Druckverluste erreicht (s. z.B. Madison Filters, Tab. 3.3 a).

Tab. 5.4 Reaktionstechnischen Kenngrößen und charakteristischen Eigenschaften der untersuchten Reaktoren

	Katalytisches Filtersegment	Katalytisches Festbett
$d / r_{out}, r_{Reactor} / L$ (mm)	10 / 30 / 20	- / 8 / 130
V_{geo} (cm ³)	31	25,2
$m_{cat,act}$ (g)	1,5	1,1
$\rho_{cat,eff}$ (kg/m ³)	46,82	43,28
x_{cat} (V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂)	3,06 ma% total (M1) 3,12 ma% total (M2)	2,59 ma% total
u (cm/s)	1 - 4 (u_{filtr})	11,3 - 55,6 (300 °C)
$\dot{V}_{in,n}$ (cm ³ /s)	16,8 - 99,4	10,9 - 53,2
$GHSV$ (h ⁻¹)	1900 - 11400	1550 - 7600
τ_{mod} (g·s/cm ³)	0,01 - 0,09	0,02 - 0,1
$D_{ax, eff, 295}$ (m ² /s)	$9 \cdot 10^{-6}$ ^{2) 3)}	$7 \cdot 10^{-9} - 3 \cdot 10^{-8}$ ¹⁾
Bo_{573} (-)	11 - 44 ²⁾	735 - 2180 ¹⁾
$Re_{P,573}$ (-) ⁴⁾	0,04 - 0,14	0,4 - 2
$\Delta p_{specif, 573}$ (mbar/cm)	18 ($u = 2$ cm/s)	21,7 ($u = 27,8$ cm/s)
$k_{0,SCR} \left(\frac{(m^3)^{(1+a+b)}}{kg \cdot mol^{(a+b)} \cdot s} \right)$	$2,82 \cdot 10^6$	$4,03 \cdot 10^6$
$k_{0,NH_3-Ox} \left(\frac{m^3}{kg \cdot s} \right)$	$1,28 \cdot 10^{12}$	$2,04 \cdot 10^{11}$
$E_{A,SCR} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	51,6	51,6
$E_{A,NH_3-Ox} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	157,0	160,0

¹⁾ nach Korrelation von Wen und Fan (1975), s. auch Baerns et al. (1992), theoretische Werte, tatsächlich kann D_{eff} nicht kleiner $D_{i,j}$ sein (s. Kap. 5.3.2, Tab. 5.6)

²⁾ bestimmt aus Verweilzeitmessungen (s. Kap. 5.3.2)

³⁾ VDI-Wärmeatlas (1991, Mh 4 – Mh 5)

⁴⁾ mit $\bar{d}_p = 175 \mu m$ (Kap. 5.3.1), $v_{N_2,573} = 4,94 \cdot 10^{-5} m^2/s$ (Kap. 11.4)

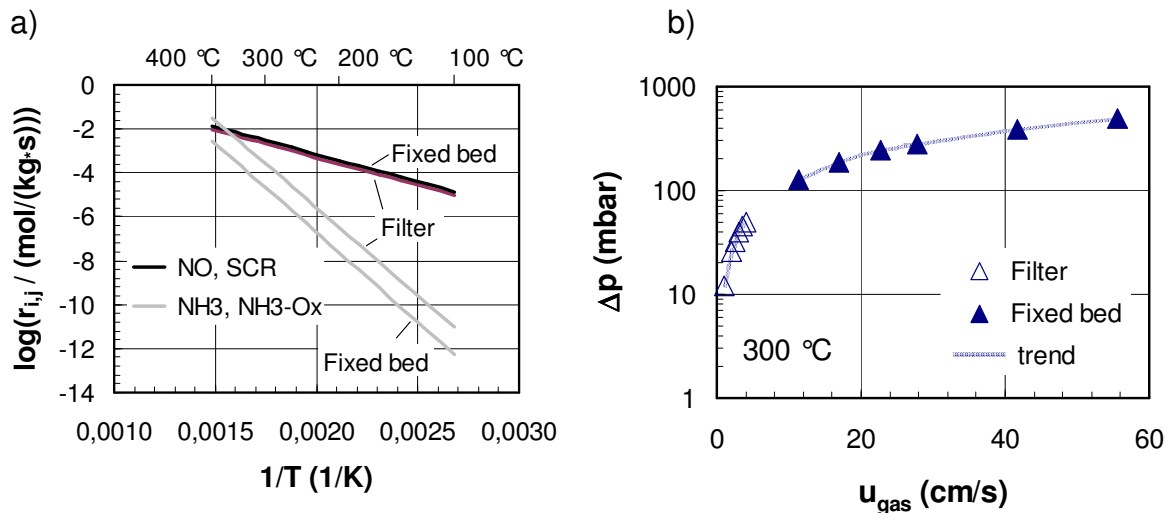


Abb. 5.14 a) Berechnete Reaktionsgeschwindigkeiten für das Festbett und Filtersegment (modifizierte Kinetik) der Modellkomponenten NO und NH₃, Allgemeine Bedingungen: $y_{\text{NH}_3,\text{in}} = y_{\text{NO},\text{in}} = 500 \text{ ppmv} = \text{const.}$, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3 \text{ vol\%}$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0 \text{ vol\%}$, Rest N₂, weitere Bedingungen: s. Tab. 5.4, b) gemessene Druckverluste im Festbett und Filtersegment bei 300 °C, Kurve: Trend

Die effektiven Gasgeschwindigkeiten liegen für beide untersuchte Reaktorordnungen weit unterhalb typischer Werte für die Wabenmonolithen (0,2-4 m/s), ebenso sind die GHSV-Werte in Tabelle 5.4 kleiner als die in typischen Wabenkatalysatoren (5.000-30.000 h⁻¹, Schaub et al. 2003). Die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} hingegen ist bei Wabenmonolithen im Bereich 0,3-16 g·s/cm³ größer als bei den hier untersuchten Anordnungen (vgl. Tab. 5.4) und läßt sich nach Gleichung 5.5 berechnen (Abschätzung bezogen auf 300 °C, $\rho_{\text{mono}} = 500 \text{ kg/m}^3$, $u = 0,2\text{-}4 \text{ m/s}$, $L_{\text{mono}} = 1 \text{ m}$ (x 3 Lagen), Daten basierend auf Schaub et al. 2003). Ursache für die höheren Werte ist, daß der Monolith im Gegensatz zu den hier untersuchten Reaktorordnungen vollständig aus Katalysator besteht. Während für das Festbett und Filtersegment keine Porendiffusionslimitierung gefunden werden konnte (s. Kap. 11.4), kann der Porennutzungsgrad für die Wabenmonolithen bei Werten ≤ 1 liegen (Schaub et al. 2003).

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{\rho_{\text{mono}} \cdot V_{\text{mono}}}{\dot{V}_n} = \frac{\rho_{\text{mono}} \cdot L_{\text{mono}}}{u(T) \cdot \frac{T_n}{T}} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Modellrechnungen zum Einfluß von Filtergeometrie und Rückvermischung für typische niedrige und hohe Filtrationsgeschwindigkeiten (1 und 4 cm/s) unter Verwendung der am Festbett ermittelten Kinetik sind in Abbildung 5.15 gezeigt. Wie in Kapitel 4.3.1 dargestellt, müssen sich die Umsätze teilweise rückvermischter Systeme zwischen den Grenzwerten von PFR und CSTR bewegen (vgl. Abb. 4.16). Dies ist für beide dargestellten Filtrationsgeschwindigkeiten der Fall. Zur Bestimmung

des prinzipiellen Einflusses wurde ebenso der Umsatzverlauf eines PFR mit radialer Filtersegmentgeometrie (PFR rad) betrachtet.

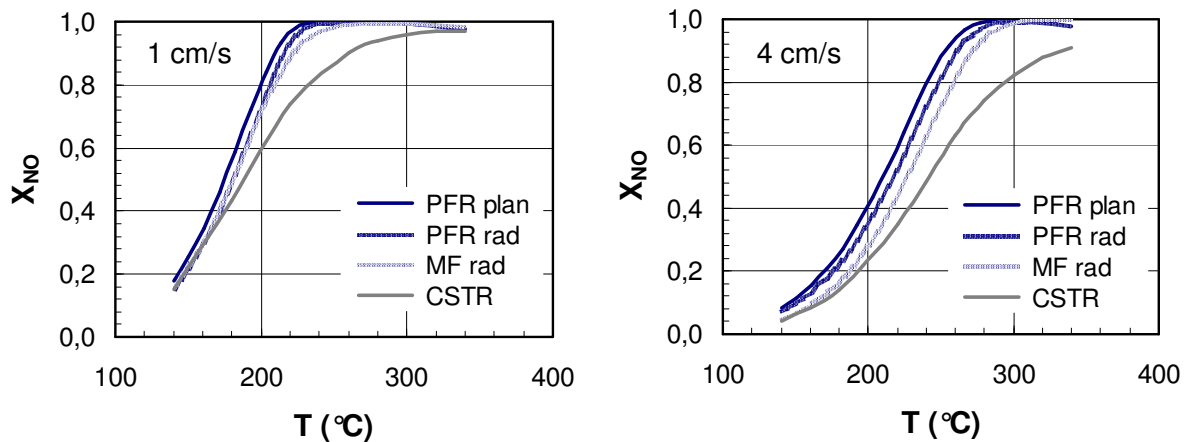


Abb. 5.15 Modellrechnungen zum Einfluß von Filtergeometrie und Rückvermischung am katalytischen Filtersegment unter Verwendung der im Festbett ermittelten Kinetik bei $u_{\text{filtr}} = 1$ bzw. 4 cm/s ,

Allgemeine Bedingungen: $\tau_{\text{mod}} = 0,015\text{-}0,088 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3 \text{ vol}\%$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0 \text{ vol}\%$, $D_{\text{ax, eff, 295}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Für 1 cm/s zeigt sich zwischen dem radialen PFR (PFR rad) und dem radial, dispersiven System (MF rad) über weite Temperaturbereiche nahezu kein Unterschied. Dies ist interessant, da für niedrige Anströmgeschwindigkeiten, also niedrigem Konvektionseinfluß, hohe Dispersionseffekte zu erwarten wären. Die relativ hohe Verweilzeit und NO -Reaktionsgeschwindigkeit scheinen diese zu kompensieren. Bei 4 cm/s kommen aufgrund der kleineren Verweilzeiten dispersive Effekte stärker zum Tragen. Außer bei hohen Temperaturen liegen hier die berechneten Kurven unterhalb derer für den radialen PFR.

5.2.2 Simultane katalytische NO_x -Reduktion und VOC-Oxidation

Für die separate VOC-Oxidation und die simultanen Reaktionen wurden am Filtersegment eine geringe Zahl von Versuchen durchgeführt, die die im Festbett gefundenen Ergebnisse bestätigen sollten.

Für die VOC-Modellsubstanz C_3H_6 zeigt Abbildung 5.16 bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 2 cm/s keine Umsatzunterschiede für die NO -Reduktion und die C_3H_6 -Oxidation zwischen dem separaten und simultanen Fall, ähnlich wie im Festbett (Abb. 5.8 links). Allgemein ist die gemessene Aktivität im Filtersegment für beide Reaktionen kleiner als im Festbett.

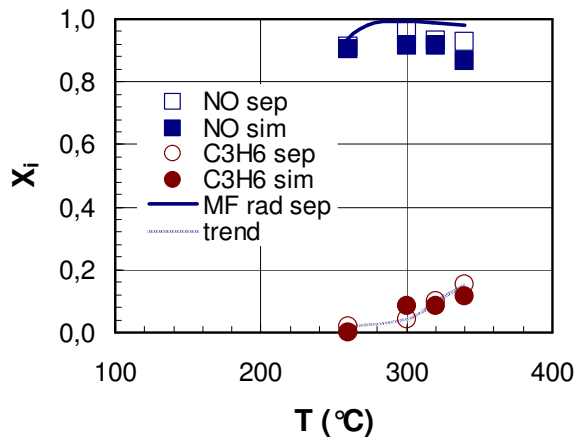


Abb. 5.16 Gemessene Umsätze der simultanen SCR-Reaktion und C₃H₆-Oxidation bei $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$ an Filtersegment M2,

Allgemeine Bedingungen: $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$ ($\tau_{\text{mod}} = 0,03\text{-}0,044 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$), $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 400\text{-}500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{in}} = 270\text{-}300 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3 \text{ vol\%}$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0 \text{ vol\%}$, Rest N₂,

Kurven: Modell (MF rad sep, schwarz) berechnet mit der am Festbett ermittelten Kinetik (separater Fall), Trend (grau)

Für die VOC-Modellsubstanz C₁₀H₈ läßt sich in Abbildung 5.17 sowohl für den separaten als auch simultanen Fall an den gemessenen Umsatzkurven über der Verweilzeit ein analoges Verhalten zum Festbett bei 300 °C erkennen (starke gegenseitige Beeinflussung von NO-Reduktion und Naphthalin-Oxidation, Abb. 5.8 rechts). Zusätzlich sind die Verläufe für 260 und 340 °C sowie der Einfluß des Sauerstoffeintrittsgehaltes im Anhang Kapitel 11.3.2 gegeben.

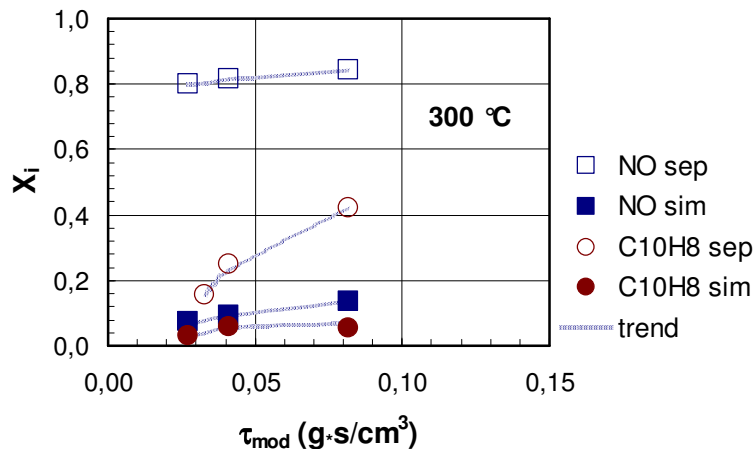


Abb. 5.17 Gemessene Umsätze der simultanen SCR-Reaktion und C₁₀H₈-Oxidation an Filtersegment M1 bei 300 °C,

Allgemeine Bedingungen:

$u_{\text{filtr}} = 1\text{-}4 \text{ cm/s}$, $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 400\text{-}500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{in}} = 270\text{-}300 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3 \text{ vol\%}$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0 \text{ vol\%}$, Rest N₂,

Kurven: Trend (grau)

Der zusätzlich untersuchte bifunktionelle Katalysator (Pt/V₂O₅/TiO₂) zeigt gegenüber V₂O₅/WO₃/TiO₂ Unterschiede in Aktivität, sowie N₂O- und CO₂-Selektivität, sowohl im separaten wie auch im simultanen Fall (Kap. 11.3.3). Praktisch interessant erscheint die Erniedrigung der N₂O-Selektivität in Anwesenheit von VOC-Komponenten.

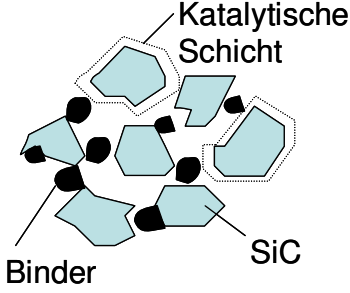
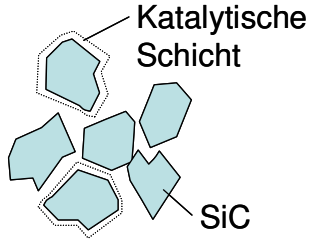
5.3 Physiko-chemische Charakterisierung

Für die physiko-chemische Charakterisierung der untersuchten Katalysatoranordnungen erfolgten zunächst Untersuchungen zur Oberflächen- und Porenbeschaffenheit des Katalysators. Des Weiteren wurde über Verweilzeitmessungen an speziell dafür präparierten Filtersegmentstücken der effektive axiale Dispersionskoeffizient im durchströmten Filtermedium bestimmt.

5.3.1 BET-Oberflächenmessung, Hg- porosimetrie und REM-Untersuchungen

Tabelle 5.5 stellt neben der mittleren SiC-Partikelgröße die Ergebnisse zu Oberflächen und Porenverteilung für das katalytische Filtersegment und für Partikeln/ Festbett dar. Aus Messungen mit einem nicht imprägnierten Filtersegment und SiC-Partikeln zeigt sich im Vergleich, daß Mesoporen (30-80 nm) und Poren der Größe 0,07-7 µm vom Katalysatorgefüge herrühren. Aus den gemessenen spezifischen Po-

Tab. 5.5 Physikalische Eigenschaften von katalytischem Filtersegment und Partikeln/ Festbett (Messungen durchgeführt von der Fa. Quantachrome (D-Odelzhausen))

	Katalytisches Filtersegment	Katalytisch imprägnierte Partikel/Festbett
d_{Partikel} (µm)	(100-250) gesintert	100-250
Porengröße (DIN 66133)	5-100 µm (Maximum: 24 µm) 0,08-7 µm (Maximum: 4 µm) 30-80 nm (Maximum: 57 nm)	20-200 µm 0,07-4 µm 30-70 nm (Maximum: 60 nm)
	ohne Katalysator (SiC ¹⁾): 5-100 µm (Maximum: 24 µm)	ohne Katalysator (SiC ¹⁾): 10-200 µm (Maximum: 24 µm)
ε (-) (Zwischenkorn/ Mesoporen)	0,51 / 0,005	0,49 / 0,005
		
A_{BET} (m ² /g) ²⁾ (DIN-ISO 9277) Fehler: ±0,002 m ² /g	0,68 ohne Katalysator (SiC ¹⁾): 0,028	0,59 ohne Katalysator (SiC ¹⁾): 0,027

¹⁾ aus analogen Referenzmessungen mit katalytisch nicht imprägniertem Material

²⁾ Proben 5 h bei 200 °C unter Vakuum vorbereitet, Kr-Messung für < 0,1 m²/g

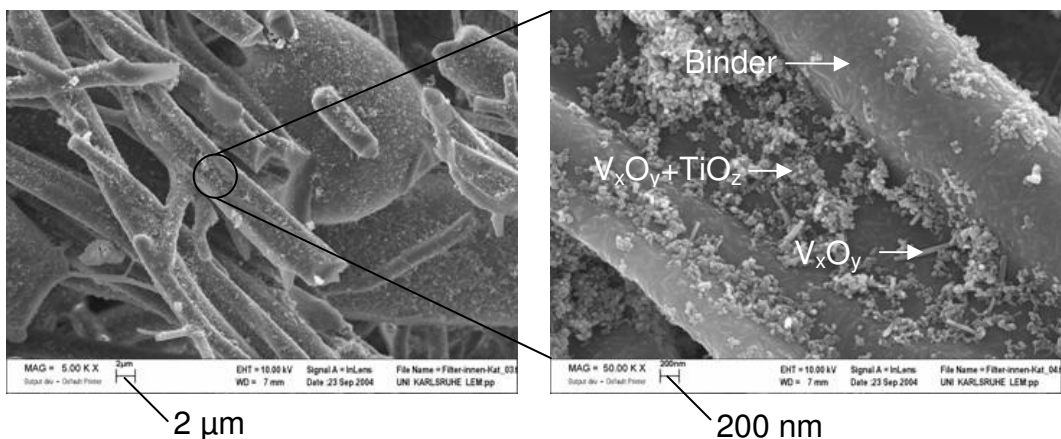
5. Ergebnisse und Diskussion

renvolumina lassen sich mit den jeweiligen Dichten die Porositäten berechnen. Die Ergebnisse bestätigen, daß die Porosität fast ausschließlich aus Hohlräumen zwischen den Körnern und im ganz geringen Maße (Mesoporen) vom Katalysator beeinflusst wird. Wie auch die REM-Untersuchungen in Abbildung 5.18 zeigen, sind die SiC-Partikel selbst nicht porös.

Da SiC-Materialien nur sehr kleine Oberflächen aufweisen, mußten entsprechende BET-Messungen mit Kr durchgeführt werden. Durch den Katalysator konnte die BET-Oberfläche um den Faktor 22-24 vergrößert und eine für die katalytische Filtration ausreichend hohe Aktivoberfläche ermöglicht werden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigten für beide Katalysatoranordnungen eine weitgehend homogene Verteilung des Katalysators auf der Trägeroberfläche und eine somit gute Ausnutzung des Materials. Abbildung 5.18 a) zeigt, daß auch die zur Herstellung der monolithischen Struktur zugegebenen SiO₂-basierten Binderkomponenten Oberfläche zur Verfügung stellen.

a) Filtersegment



b) Imprägnierte SiC-Partikel

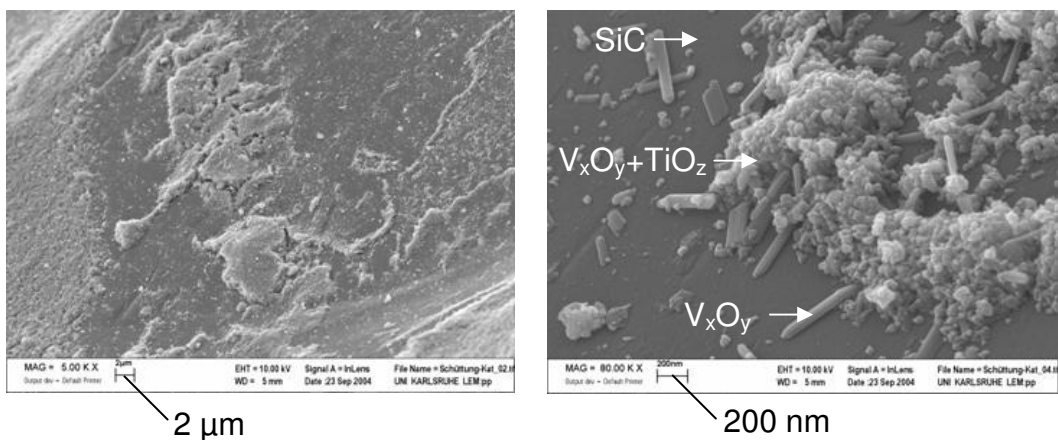


Abb. 5.18 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von a) Filtersegment und b) SiC-Partikeln, beide nach katalytischer Imprägnierung (mit V₂O₅/WO₃/TiO₂) in unterschiedlichen Vergrößerungen

Möglich erscheint außerdem, daß ein Teil des Katalysators im Bindermaterial eingebunden wird (Abb. 5.18 a) rechts). Mit den Binderkomponenten ist wahrscheinlich die geringfügig höhere BET-Oberfläche gegenüber den imprägnierten SiC-Partikeln für das Festbett zu erklären (s. Tab. 5.5). Die Katalysatorschichtdicke kann aus den Abbildungen 5.18 a), b) (rechts) zu 0,2-0,5 µm (200-500 nm) abgeschätzt werden.

Die in Abbildung 5.18 b) dargestellte Aufschlüsselung der Katalysatorkomponenten beruht auf der mit dem REM gekoppelten Röntgendiffraktometrie (EDX), mit der einzelne Elemente (V, Ti, O) lokalisiert werden können, nicht jedoch der jeweilige Oxidationszustand. Aufgrund der Überlagerung des Si- und W-Röntgensignals ($m_{Si}/m_W \gg 1$) konnte W im vorliegenden Fall nicht detektiert werden.

5.3.2 Bestimmung des axialen Dispersionskoeffizienten

Experimentelle Bestimmung

Die in Kapitel 4.2.2.3 beschriebenen Versuche führen zu Meßergebnissen, wie in Abbildung 5.19 (links) für den Fall der Filtrationsgeschwindigkeit 2 cm/s gezeigt. Zur Auswertung bedarf es zunächst der statistischen Interpretation der gezeigten Bypass- bzw. der Meßstreckenantwort mit dem zu untersuchenden Filtersegment. Die Antwortfunktionen, aufgenommen mit einem Meßintervall von 0,1 s, werden entsprechend den folgenden Größen ausgewertet (Baerns et al. 1992):

$$\text{Mittlere Verweilzeit:} \quad \bar{t} \approx \frac{\sum_i t_i c_i \Delta t_i}{\sum_i c_i \Delta t_i} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

$$\text{Varianz um den Mittelwert:} \quad \sigma^2 \approx \frac{\sum_i t_i^2 c_i \Delta t_i}{\sum_i c_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion $E(t)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teil der zur Zeit $t = 0$ eingetretenen Stoffmenge den Reaktor nach der Zeit t verläßt (Baerns et al. 1992):

$$E(t) = \frac{\dot{V}c(t)}{\int_0^{\infty} \dot{V}c(t) dt} \quad (\text{Gl. 5.8})$$

Um die aufwendige mathematische Rückfaltung zu vermeiden, kann das Modell der sogenannten Rührkesselkaskade angewandt werden, das die reale Strömung als eine Serienschaltung idealer Rührkessel simuliert. Über die mittlere Verweilzeit und die Varianz um den Mittelwert, kann hiermit die benötigte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion $E(t)$ für die untersuchte Meßzellegeometrie, Probenart und Strömungsbedingungen bestimmt werden (Levenspiel 1999):

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{\bar{t}^n} \cdot \frac{n^n}{(n-1)!} \cdot \exp\left(-\frac{t \cdot n}{\bar{t}}\right) \quad (\text{Gl. 5.9})$$

Die Anzahl der Rührkessel n berechnet sich dabei aus den Differenzen der mittleren Verweilzeit und Varianz von Ein- und Austritt zu:

$$n = \frac{(\Delta \bar{t})^2}{\Delta(\sigma^2)} \quad (\text{Gl. 5.10})$$

Da das Volumen des in Glas eingepaßten Segmentstückes gegenüber dem Gesamtvolumen der Laborapparatur vernachlässigbar ist, kann in guter Näherung die Signalform am Probeneintritt mit der Bypassantwort gleichgesetzt werden. Damit lassen sich die Einflüsse der Apparaturperipherie eliminieren, so daß das Verweilzeitverhalten allein der Filtersegmentprobe zugeordnet werden kann. Zur Anwendung des Dispersionsmodells muß nun $E(t)$ entdimensioniert werden. Dies erfolgt mit der neu zu bestimmenden mittleren Verweilzeit aus dem Kaskadenmodell Gleichung 5.9:

$$\theta = \frac{t_i}{\bar{t}_{\text{cascade}}} \quad (\text{Gl. 5.11})$$

$$E(\theta) = E(t) \cdot \bar{t}_{\text{cascade}} \quad (\text{Gl. 5.12})$$

Als Beispiel zeigt Abbildung 5.19 die Ergebnisse der Verweilzeitmessungen mit einem technischen Dirac-Impuls für den Bypass und das Dia-Schumacel-Segment bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 2 cm/s und Raumtemperatur, sowie die mit Hilfe des Kaskadenmodells berechnete normierte Verweilzeitverteilung des Segmentes für 2 cm/s ($n = 14$, $\bar{t}_{\text{cascade}} = 7,82$ s, $\sigma^2(\theta) = 0,0714$). Zusätzlich ist die berechnete Kurve $E(\theta)$ für die Filtrationsgeschwindigkeit 4 cm/s gezeigt.

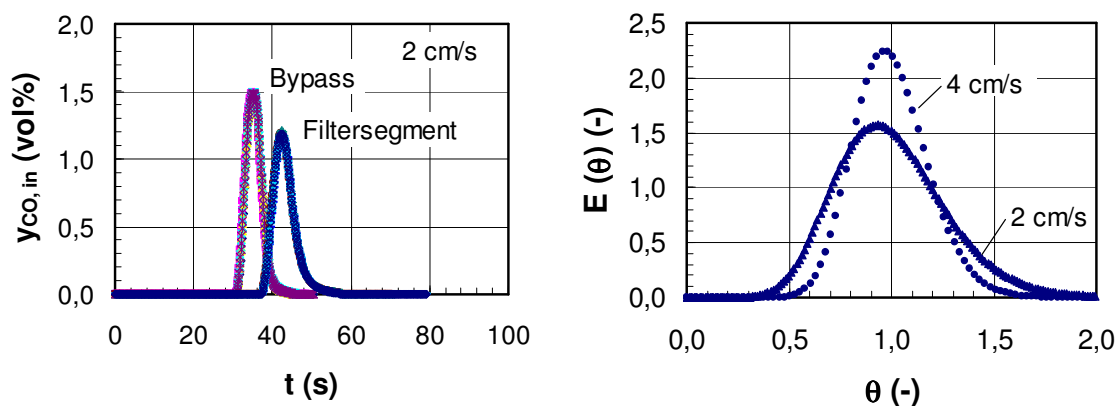


Abb. 5.19 Typische Verweilzeitmessung für Bypass 2 (s. Abb. 4.12) und Dia-Schumacel-Segmentstück mit einem technischem Dirac-Impuls (links) sowie die mit dem Rührkesselkaskade-Modell berechneten normierten Verweilzeitverteilungen (rechts), $u_{\text{filtr}} = 2$ bzw. 4 cm/s, $T = 22$ °C

Aus der Varianz um den Mittelwert der entdimensionierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion $E(\theta)$ läßt sich mit Hilfe des Dispersionsmodells nun die Bodensteinzahl Bo und damit der effektive axiale Dispersionskoeffizient des untersuchten Filtermediums bestimmen ($Bo = u \cdot L / D_{ax, eff}$). Dabei gibt es typischerweise zwei Lösungen entsprechend den gewählten Randbedingungen. Eine detailliertere Beschreibung geben Baerns et al. 1992 und Levenspiel 1999.

Für das sogenannte geschlossene System (ungleiche Strömungsverhältnisse außerhalb und innerhalb der Probe angenommen) ergibt sich (Baerns et al., Kap. 9, 1992, Levenspiel, Kap. 13.1, 1999):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2}(1 - \exp(-Bo)) \quad (\text{Gl. 5.13})$$

und das sogenannte offene System (gleiche unveränderte Strömungsverhältnisse außerhalb und innerhalb der Probe angenommen):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2} \quad (\text{Gl. 5.14})$$

Die Lösung von Gleichung 5.13 und 5.14 erfolgt iterativ über das Newtonsche Näherungsverfahren.

Für Filtrationsgeschwindigkeiten von 1-4 cm/s wurden nach dem hier vorgestellten Verfahren die effektiven axialen Dispersionskoeffizienten bei Raumtemperatur (22 °C) bestimmt. Die relativen Fehler der primären Meßgrößen bei Wiederholungsmessungen liegen zwischen 3-13 %. Eine experimentelle Plausibilitätsprüfung der Verweilzeitmessung wurde folgendermaßen durchgeführt: Die untersuchten Glaskolben mit den eingepaßten Filtersegmentstücken wurden mit Wasser geflutet und das dazu notwendige Wasservolumen bestimmt. Die daraus berechnete Verweilzeit entspricht dabei der zeitlichen Differenz der Konzentrationsmaxima bei der Gasdurchströmung von Bypass- und Filtersegmentmessung (s. Abb. 5.19 links).

Vergleich mit Korrelationen des axialen Dispersionskoeffizienten in der Literatur

Die im folgenden dargestellte Korrelation zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten ist dem VDI-Wärmeatlas (Mh 4 - Mh 5, 1991) entnommen und gilt für eine Zufallsschüttung gleich großer Kugeln:

$$\frac{D_{ax, eff}}{D_{i, j}} = \frac{D_{i, j, bed}}{D_{i, j}} + \frac{Pe_0}{K_{ax}} \quad (\text{Gl. 5.15})$$

Pe_0 : molekulare Peclet-Zahl = $(u_{duct} \cdot \bar{d}_p) / D_{i, j}$
(bezogen auf freies Gasvolumen, ortsunabhängiger Mittelwert)

$D_{ax, eff}$: mittlerer effektiver axialer Dispersionskoeffizient
(bezogen auf freies Gasvolumen, ortsunabhängiger Mittelwert)

$D_{i, j}$: bimolekularer Diffusionskoeffizient der Komponente i in j

$D_{i,j,bed}$: bimolekularer Diffusionskoeffizient der Komponente i in j im Festbett

K_{ax} : Formfaktor für Festbettschüttung
(angenommener Wert: 2 (Kugelschüttung))

Das Verhältnis der bimolekularen Diffusionskoeffizienten in der Festbettschüttung und dem freien Gasraum kann mit Hilfe von Gleichung 5.16 bestimmt werden (VDI-Wärmeatlas Deb 3, 1991). Die entsprechenden Zahlenwerte für ε sind Tabelle 5.5 zu entnehmen (Kap. 5.3.1).

$$\frac{D_{i,j,bed}}{D_{i,j}} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon} \quad (\text{Gl. 5.16})$$

Der bimolekulare Diffusionskoeffizient berechnet sich nach Fuller, Schettler, Giddings (VDI-Wärmeatlas Da 33, 1991) zu:

$$D_{i,j} = \frac{1,013 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,75} \left(\frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j} \right)^{0,5}}{p \cdot \left((\sum \alpha_i)^{1/3} + (\sum \alpha_j)^{1/3} \right)} \quad \left(\frac{m^2}{s} \right) \quad (\text{Gl. 5.17})$$

In Gleichung 5.17 sind der Druck in bar, die Temperatur T in K und die Molmasse M in g/mol einzusetzen. Die dimensionslosen Diffusionsvolumina α der jeweiligen Komponenten betragen: $\alpha_{NO} = 11,2$, $\alpha_{NH_3} = 14,9$, $\alpha_{C_3H_6} = 61,4$. Die Berechnung von Naphthalin gestaltet sich schwierig und ist in der Literatur nicht klar definiert, so daß in der Rechnung ausschließlich Propen als VOC-Modellkomponente verwendet wurde. Tabelle 5.6 gibt die für diese Arbeit relevanten bimolekularen Diffusionskoeffizienten wieder.

Gleichung 5.15 zeigt, daß die axiale Dispersion über die Pe -Zahl abhängig von der Geschwindigkeit ist. Die Berücksichtigung dieser Abhängigkeit (Variation der Filtrationsgeschwindigkeit und radiales Geschwindigkeitsprofil) zeigt in der Modellrechnung (Kap. 5.2.1) am Beispiel der SCR-Reaktion eine Umsatzänderung von maximal 3 %-Punkten und wird daher vernachlässigt (Variation von $D_{ax,eff,295}$: $8,14 \cdot 10^{-6}$ - $1,61 \cdot 10^{-5}$ m²/s mit $Pe_{0,295}$: 0,065-0,39). Tabelle 5.6 zeigt die verwendeten effektiven axialen Dispersionskoeffizienten für die SCR und VOC-Oxidation, die für typische Filtrationsgeschwindigkeiten von 1-4 cm/s in der Größenordnung der bimolekularen Diffusionskoeffizienten liegen. Für die SCR-Reaktion ist dabei der höhere bimolekulare Diffusionskoeffizient von NH₃ verwendet.

Die verwendeten Parameter liegen im Gültigkeitsbereich von Gleichung 5.15, und die berechneten Werte für $D_{ax,eff}$ sind mit den in der Literatur gefundenen Daten vergleichbar. Die berechneten axialen Dispersionskoeffizienten zeigen gegenüber der bimolekularen Diffusion kleinere Werte, was durch die Umrechnung vom kornkeramischen Gefüge auf das freie Gasvolumen (analog Festbett) begründet ist (Gl.

5.16). Angaben über die Genauigkeit der Korrelation liegen in der genannten Literatur nicht vor.

Tab. 5.6 Bimolekulare Diffusions- und effektive axiale Dispersionskoeffizienten in m^2/s für die untersuchten Modellkomponenten ($p = 1,013 \text{ bar}$, $T = 295 \text{ K}$)

SCR	VOC-Oxidation
$D_{NO,N_2,295} = 2,26 \cdot 10^{-5}$	$D_{C_3H_6,N_2,295} = 1,16 \cdot 10^{-5}$
$D_{NH_3,N_2,295} = 2,42 \cdot 10^{-5}$	
$D_{ax,eff,295} = 9 \cdot 10^{-6}$	$D_{ax,eff,295} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ (C}_3\text{H}_6\text{)}$
$D_{ax,eff,653} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ }^1)$	$D_{ax,eff,653} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ (C}_3\text{H}_6) \text{ }^1)$

¹⁾ berechnet nach Gl. 5.18

In Analogie zu Gleichung 5.17 berechnet sich die für die Modellrechnungen in Kapitel 5.2.1 benötigte Temperaturabhängigkeit der axialen Dispersion nach Gleichung 5.18. Der Druckeinfluß ist klein und deshalb nicht berücksichtigt.

$$D_{ax,eff} = D_{ax,eff,295} \cdot \left(\frac{T}{295} \right)^{1,75} \quad (T \text{ in K}) \quad (\text{Gl. 5.18})$$

5.4. Fallstudien zur katalytischen Filtration

Die nachfolgend dargestellten Fallstudien sind mit der für das Filtersegment modifizierten SCR-Kinetik durchgeführt (s. Kap. 5.2.1) und zeigen anhand von Modellrechnungen den Einfluß von Geometrie, Dispersion und Katalysatoranordnung auf die SCR-Reaktion in einem katalytischen Filter.

5.4.1 Einfluß der Porosität

Der Porositätseinfluß wird über die Variation der effektiven Katalysatordichte bei konstantem Aktivmassenanteil Katalysator im Feststoff und konstanter Aktivität realisiert und ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Dabei wird neben dem Basisfall von $\epsilon = 0,51$ (s. Kap. 5.3.1) eine Porosität von 0,38 betrachtet, die von der Fa. Pall Schumacher als kleinste kommerziell verfügbare Porosität für kornkeramische SiC-Filterkerzen genannt wird.

Durch eine kleinere Porosität gegenüber dem Basisfall steigt die effektive Katalysatordichte. Bei identischem Katalysatoranteil im Feststoff ist somit mehr Katalysator im Volumen des Filtermediums aufgebracht, so daß höhere Umsätze erzielt werden. Mit abnehmender Porosität steigt aber auch der Druckverlust an, so daß die Umsatzerhöhung durch höhere Betriebskosten infolge einer größeren Gebläseleistung an Attraktivität verliert.

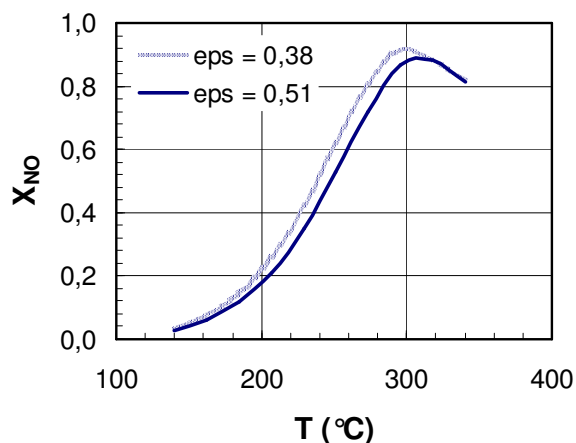


Abb. 5.20 Berechneter Einfluß der Porosität auf den NO-Umsatz (bei konstantem Katalysatoranteil im Feststoff und konstanter Aktivität).

$\epsilon = 0,38$: kleinste Porosität von SiC-Filtermaterialien (Pall Schumacher)

$\epsilon = 0,51$: Porosität des experimentell untersuchten Filtermaterials,

Allgemeine Bedingungen: $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$
 $(\tau_{\text{mod}} = 0,03\text{-}0,044 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3)$, $y_{\text{NO}, \text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol\%}$,

Kurven: MF rad adj

5.4.2 Einfluß des axialen Dispersionskoeffizienten

Ausgangspunkt für die Variation des axialen Dispersionskoeffizienten ist der in Kapitel 5.2.1 eingeführte effektive axiale Dispersionskoeffizient von $D_{ax, \text{eff}, 295} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Der axiale Dispersionskoeffizient wurde für die modifizierte Kinetik um jeweils eine Größenordnung nach oben und unten variiert. Da eine Variation der Porosität

(0,1-0,9) und des Partikeldurchmessers (100-300 μm) mit Gleichung 5.15 Änderungen von $D_{ax, eff, 295}$ unterhalb einer Größenordnung bewirken, stellen die gewählten Variationsschritte Grenzen für die technische Anwendung dar. Abbildung 5.21 (links) zeigt, daß für Temperaturen oberhalb 240 $^{\circ}\text{C}$ das Rückvermischungsverhalten einen Einfluß auf den Umsatz hat. Mit $D_{ax, eff, 295} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, also einer stärkeren Rückvermischung im Vergleich zum Basisfall, werden niedrigere NO-Umsätze erzielt. Die Umsätze des betrachteten Modellfalls liegen für Temperaturen bis 300 $^{\circ}\text{C}$ geringfügig oberhalb der Umsätze des CSTRs und unterhalb des PFRs (s. Abb. 5.21, rechts). Mit der bei höheren Temperaturen auftretenden konkurrierenden NH_3 -Oxidation beschreibt die angewandte Kinetik für den CSTR, im Gegensatz zum PFR, nicht den Trend der experimentellen Ergebnisse. Das Umsatzmaximum liegt hier bei 340 $^{\circ}\text{C}$. $D_{ax, eff, 295} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ hingegen verstärkt die Tendenz zum PFR-Verhalten und liefert damit höhere Umsätze als der Basisfall (s. Abb. 5.21, links), liegt aber, entsprechend dem Dispersionsverhalten, unterhalb der Umsatzverläufe des PFRs (s. Abb. 5.21, rechts).

Die bei niedrigeren Temperaturen ($< 240 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und dem Fall mit $D_{ax, eff, 295} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ leicht unterschiedlichen Umsatzverläufe (s. Abb. 5.21 links) sind auf die in Kapitel 4.3.2 diskutierte Problematik der Danckwerts-Randbedingungen zurückzuführen. Die Umsatzdifferenz beträgt je nach Temperatur bis zu 7 %-Punkte.

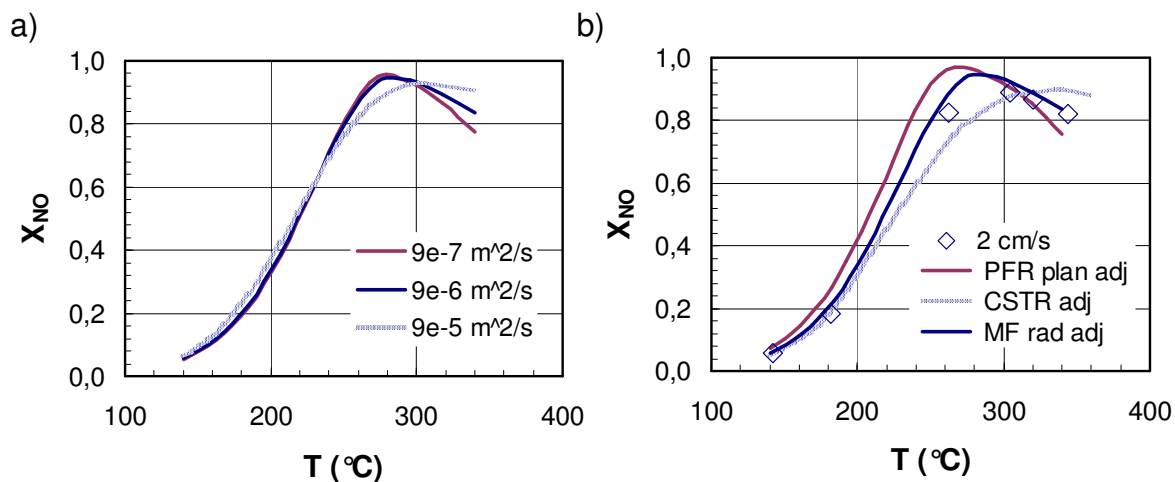


Abb. 5.21 Berechneter Einfluß des axialen Dispersionskoeffizienten auf die SCR-Reaktion a) Variation von $D_{ax, eff}$ mit MF rad adj b) Basisfall ($D_{ax, eff, 295} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) mit experimentell bestimmten Umsätzen sowie physikalischen Grenzfällen von PFR- und CSTR-Modell (s. auch Kap. 5.2.1),

Allgemeine Bedingungen: $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$ ($\tau_{\text{mod}} = 0,03\text{-}0,044 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$), $y_{\text{NO}, \text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol}\%$

5.4.3 Radiale Katalysatorverteilung im Filtersegment

Für die bisher dargestellten Modellrechnungen wurde eine homogene Verteilung des Katalysators im Filtersegment angenommen. Die hier vorgestellte Fallstudie unter-

sucht den Einfluß einer radial inhomogenen Katalysatorverteilung anhand zweier linearer Funktionen. Entsprechend der in Abbildung 5.22 dargestellten angenommenen Verteilung wurde der lokale Katalysatoraktivmassenanteil in den Modellrechnungen in Form einer radial abhängigen Geschwindigkeitskonstante berücksichtigt. Die zweidimensionalen Verteilungsfunktionen können angewendet werden, da der arithmetische Radius $\bar{r} = (r_{out} - r_{in})/2$, entsprechenden mittleren Radius $\bar{r}_{rad} = ((r_{out}^2 - r_{in}^2)/2)^{0,5}$ bezogen auf das Zylindervolumen näherungsweise entspricht. Ein von außen nach innen (in Strömungsrichtung) abnehmender Katalysatoranteil zeigt dabei die höheren NO-Umsätze (+ 2 %-Punkte im Vergleich zum Basisfall). Lokal höhere Eduktkonzentrationen und Verweilzeiten nahe der Filteroberfläche bewirken mit einem höheren Katalysatoranteil dieses Verhalten. Der höhere Katalysatoranteil am Strömungsausstritt wirkt sich dagegen mit kürzerer Verweilzeit bei schon verhältnismäßig niedrigen Eduktkonzentrationen negativ aus (- 2 %-Punkte zum Basisfall). Die unterschiedlichen c - r -Profile für 260 °C am Außendurchmesser r_{out} entstehen infolge der Dankwerts-Eintrittsbedingung und sind physikalisch mit der vorhandenen Rückvermischung zu erklären (Kap. 4.3.2).

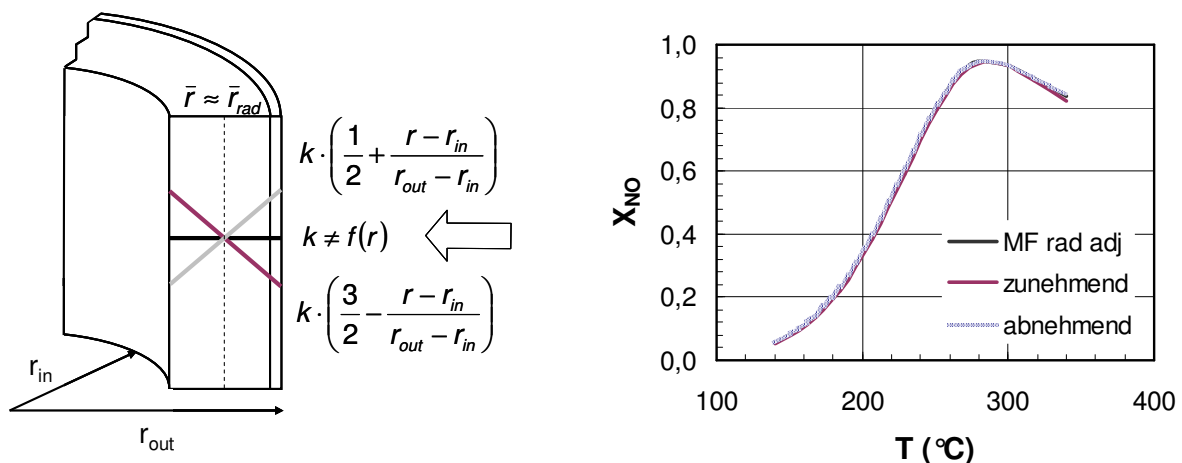
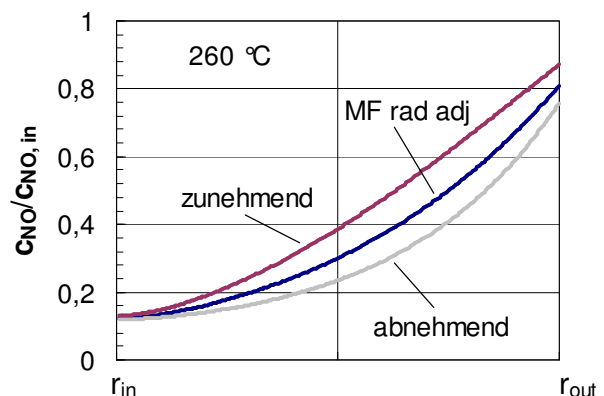


Abb. 5.22 Einfluß der radialen Katalysatorverteilung auf das SCR-Verhalten – Modellrechnungen mit Katalysatorverteilung

Allgemeine Bedingungen: $u_{fitr} = 2$ cm/s ($\tau_{mod} = 0,03-0,043$ g·s/cm³), $y_{NO, NH_3, in} = 500$ ppmv, $y_{O_2, in} = 3$ vol%,

Kurven: MF rad adj und dargestellte Variationen



Das Ergebnis zeigt, daß spezielle Imprägnierungsverfahren zur Aufprägung eines Katalysatorkonzentrationsprofils für den vorliegenden Fall keinen deutlichen Vorteil aufweisen.

5.4.4 Einfluß der Filterelementdicke

Die Variation der Filterelementdicke bei gleichem Massenanteil Katalysator beeinflusst das Umsatzverhalten, da unterschiedlich große Katalysatormassen bzw. unterschiedliche Verweilzeiten möglich sind. Für die Berechnung wurde die durchströmte Filtersegmentdicke rechnerisch von $d = 10$ auf $d = 20$ mm verdoppelt. Die Variation erfolgte ausgehend vom Basisfall sowohl für den Außen- als auch für den Innendurchmesser. Für die Modellrechnung (Abb. 5.23) wurden lediglich die geometrischen Größen geändert, d.h. eine identische, homogene Katalysatorverteilung zum Basisfall angenommen. Es zeigt sich, daß a) bei einer Filtersegmentdicke von 20 mm ein deutlich höherer NO-Umsatz als im Basisfall erzielt wird (bis zu 25 %-Punkte) und b) eine Erhöhung des Außendurchmessers ($d / r_{out} = 20 / 40$ mm, $m_{cat} = 1,6 \cdot m_{cat, Basis}$) nur eine geringfügige Umsatzverbesserung gegenüber der Verringerung des Innendurchmessers bewirkt ($d / r_{out} = 20 / 30$ mm, $m_{cat} = 2,4 \cdot m_{cat, Basis}$). Für Herstellung und Anwendung ist eine Erhöhung des Außendurchmessers in Bezug auf überwiegend standardisierte Produktionsanlagen und Filterhauskonstruktionen unvorteilhaft. Diese Problematik entfällt für die Verringerung des Innendurchmessers. Andererseits ist jedoch zu beachten, daß ein zu kleiner freier Innendurchmesser den Filterkuchenabwurf durch den Druckstoß beeinträchtigen kann (Pall Schumacher 2005).

Experimentelle Untersuchungen in der Literatur (Startin und Elliott 2005) bestätigen bei niedriger Temperatur (200 °C) eine Umsatzsteigerung von 3-4 %-Punkten für die hier betrachtete Verdopplung ($d = 10$ mm \rightarrow $d = 20$ mm). Bei Betriebstemperaturen um 300 °C hingegen wird keine Umsatzverbesserung festgestellt.

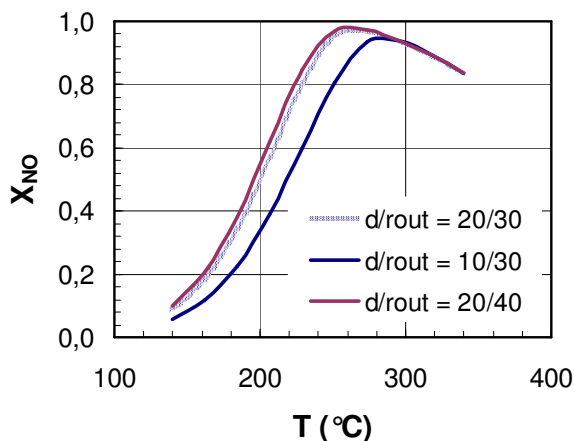


Abb. 5.23 Einfluß der Filterelementdicke - Modellrechnungen mit doppelter Segmentdicke ($d = 20$ mm) gegenüber dem Basisfall ($d = 10$ mm), mit Variation des Außen- und Innendurchmessers, Allgemeine Bedingungen: $u_{filtr} = 2$ cm/s ($\tau_{mod} = 0,03-0,044$ g·s/cm³), $y_{NO, NH_3, in} = 500$ ppmv, $y_{O_2, in} = 3$ vol%, Kurven: MF rad adj

5.4.5 Katalytische Schwämme

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnene Erkenntnis zur SCR-Reaktion in katalytisch imprägnierten Filterelementen läßt sich übertragen auf eine neuartige Katalysatoranordnung, basierend auf porösen Schwammstrukturen (Buciuman und Kraushaar-Czarnetzki 2003, Reitzmann et al. 2006).

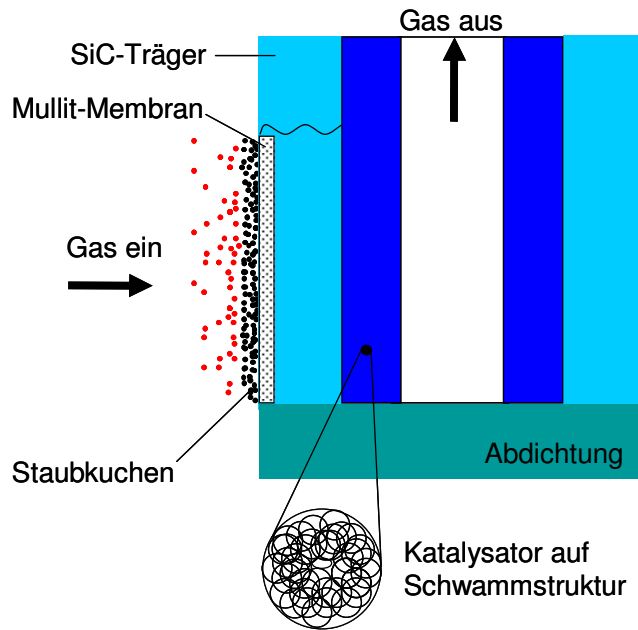


Abb. 5.24 Anordnung eines keramischen katalytischen Schwammes in einer SiC-Filterkerze

Die vorgeschlagene Funktionsweise von derartigen Schwämmen in Gas-Partikel-Filtern ist schematisch in Abbildung 5.24 dargestellt. Auch hier erfolgt die Partikelabscheidung an der Oberfläche des Filtermediums. Der Katalysator befindet sich hier nicht in der Trägermatrix des Filters, sondern auf einem im inneren Hohlraum des Filtermediums platzierten katalytisch imprägnierten Schwamm. Die ringförmige Anordnung und offenporige isotrope Struktur des Schwammes ermöglichen eine gleichmäßige Einströmung des Rauchgases radial in den Schwamm.

Der zusätzliche Druckverlust durch den Einsatz eines kera-

mischen Schwammes ist aufgrund der offenporigen Struktur und der hohen Porosität (bis zu 90 %) bei niedrigen Werten zu erwarten. Der Druckverlust katalytisch unimprägnierter Schwämme ist bei den typischen Filtrationsgeschwindigkeiten nahezu vernachlässigbar ($\Delta p_{\text{specif}} = 1\text{-}3 \text{ mbar/cm}$ bei $u_{\text{filtr}} = 1 \text{ m/s}$, Fa. Vesuvius 2005). Erste Untersuchungen keramischer Schwämme imprägniert mit $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ für die NO-Reduktion mit NH_3 wurden von Fino et al. (2004) veröffentlicht. Zur Charakterisierung des Struktureinflusses erfolgte, wie in der vorliegenden Arbeit, eine analoge Präparation von Pellets als Referenzsystem. Bei gleichen Reaktionsbedingungen ($y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 1000 \text{ ppmv}$, $\tau_{\text{mod}} = 0,06 \text{ g}\cdot\text{s/cm}^3$, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 10 \text{ vol\%}$, Rest He) zeigt der Schwamm ähnliches katalytisches Verhalten wie die Pellets, jedoch ist die Aktivität um ca. 50 K zu höheren Temperaturen hin verschoben.

Als Grundlage für die folgende Abschätzung dient der Grenzfall, daß das gesamte Hohlraumvolumen als maximal nutzbares Volumen im untersuchten SiC-Filtersegment verwendet wird. In der technischen Anwendung kann dieses jedoch nicht vollständig genutzt werden, da ein freier axialer Gasraum für den zum Staubkuchenabwurf benötigten Druckluftstoß nötig ist (Pall Schumacher 2005). Über die in Tabelle 5.7 aufgeführten Annahmen ergibt sich für den Schwammzylinder eine aufbringbare Katalysatormasse im Bereich 0,2-0,5 g und die in Abbildung 5.25 dargestellten modifizierten Verweilzeiten, die unterhalb derer vom katalytischen Filtersegment liegen. Als wesentliche Annahme liegt zugrunde, daß die verfügbare Oberfläche A_{access} des Schwammes eine Katalysatorschichtdicke und einen Bedeckungsgrad wie die katalytischen Filtersegmente aufweist (abgeschätzt aus REM-Bildern, Abb. 5.18).

Tab. 5.7 Abschätzung der aufbringbaren Katalysatoraktivmasse auf einen keramischen Schwamm (Vollzylinder für Hohlraum im Filtersegment entsprechend Tab. 4.1)

V_{sponge} (r_{out} / L (mm) = 20 / 20)	25,13 cm ³
$\rho_{sponge,eff}$ ¹⁾	0,45 g/cm ³
A_{BET} (s. Tab. 5.5)	0,028 m ² /g
A_{access}	0,32 m ²
ρ_{cat} (abgeschätzt)	4 g/cm ³
h ²⁾	0,2-0,5 μ m
ϕ ²⁾	0,8
$m_{cat,eff} = \rho_{cat} \cdot V_{eff} = \rho_{cat} \cdot A_{access} \cdot h \cdot \phi$	0,21-0,51 g

¹⁾ Cordierit, Daten: Fa. Vesuvius, 2005

²⁾ Katalysatorschichtdicke und Bedeckungsgrad abgeschätzt aus REM-Bildern, Abb. 5.18

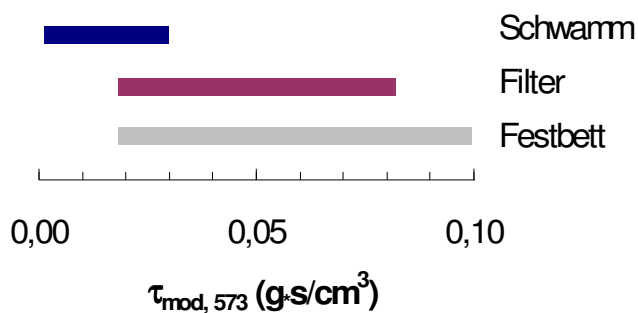


Abb. 5.25 Vergleich der modifizierten Verweilzeiten für die betrachteten Anordnungen (katalytisch imprägniert) bei 1-4 cm/s, 300 °C bezogen auf die Filteroberfläche

6. Technische Anwendung der katalytischen Filtration

6.1 Anwendbarkeit katalytischer Filter am Beispiel einer Pilotanlage in Spanien

Zur Untersuchung der technischen Anwendbarkeit katalytischer Filter wurden im Rahmen des in Kapitel 2 genannten EU-Forschungsprojektes 15 imprägnierte Filterkerzen eingesetzt (Daten s. Kap. 4.2.1). Eine speziell für diese Untersuchungen konzipierte Filtereinheit wurde dazu im Seitenstrom einer Wirbelschichtverbrennung ($3,5 \text{ MW}_{\text{th}}$) betrieben ($550 \text{ m}^3/\text{h}$ i.N.). Als Brennstoff dienten eine Kohle/Olivenrest-Mischung bzw. Lederabfälle aus der Schuhindustrie. Beide Arten von Abfällen fallen in Spanien in erheblichen Mengen an (20.000 t/a , INESCOP 2003) und besitzen damit als biogene Brennstoffquelle Potential. Während die Kohle/Olivenrest-Mischung bei der Verbrennung moderate Emissionen erzeugt (NO_x $400\text{-}700 \text{ mg/m}^3$, SO_2 $800\text{-}1050 \text{ mg/m}^3$ i.N. tr.), kommt es bei der Verbrennung von Lederabfällen zu einer hohen NO_x und SO_2 -Emission ($2000\text{-}2300 \text{ mg/m}^3$ bzw. $2500\text{-}3000 \text{ mg/m}^3$ i.N. tr.). Die Stickoxide lassen sich nicht durch Primärmaßnahmen unterbinden, da der Lederabfall selbst bis über $12 \text{ ma}\%$ N gebunden hat (CIEMAT 2003). Eine NO_x -Entfernung mit hohem Umsatzgrad ist somit unumgänglich. Die Verbrennung erscheint für die Entsorgung der Lederabfälle attraktiv, da die Energie genutzt werden kann und gleichzeitig das enthaltene Cr (bis $2,5 \text{ ma}\%$) aufkonzentriert und konditioniert werden kann.

Abbildung 6.1 zeigt ein Ergebnis für die NO_x -Reduktion an den 15 katalytischen Filterkerzen für die Verbrennung von Kohle/Olivenresten über einen Zeitraum von etwa 7 h. Über eine FTIR-Analyseeinheit wurden dabei im Wechsel vor (Meßstelle: GS0) und nach (Meßstelle: GS3) dem Filterhaus die Schadstoffkonzentrationen gemessen. Die permanent hohe N_2O -Konzentration ist auf eine nicht optimal gesteuerte Verbrennung zurückzuführen. Die NH_3 -Zudosierung erfolgte nach der Meßstelle GS0. Tabelle 6.1 faßt die Pilotergebnisse für die kombinierte trockene Rauchgasreinigung zusammen.

Zuvor am Engler-Bunte-Institut durchgeführte Untersuchungen zweier repräsentativer Filtersegmente aus derselben Produktionscharge zeigten bei Standardbedingungen ($u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$, $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $y_{\text{NO}, \text{in}} = y_{\text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol}\%$, Rest N_2) einen mittleren NO-Umsatz von ca. 88% übereinstimmend mit dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Segmentstück M2 (89% NO-Umsatz). Die systematischen Untersuchungen am Festbett (Kap. 5.1.1) zeigen, daß die prozeßbedingt schwankenden Bedingungen beim Pilottest keine Auswirkungen auf den Umsatz haben dürften.

Die Modellrechnung mit der in der vorliegenden Arbeit ermittelten modifizierten Kinetik zeigt für die Variation des molaren Verhältnisses von NH_3 zu NO eine gute Übereinstimmung von Pilottest und Labormessung (Abb. 6.2). Demnach sind die unter Realgasbedingungen erzielten NO_x -Umsätze ähnlich den im Labor mit Modellgasen erhaltenen Werten und bestätigen die technische Durchführbarkeit.

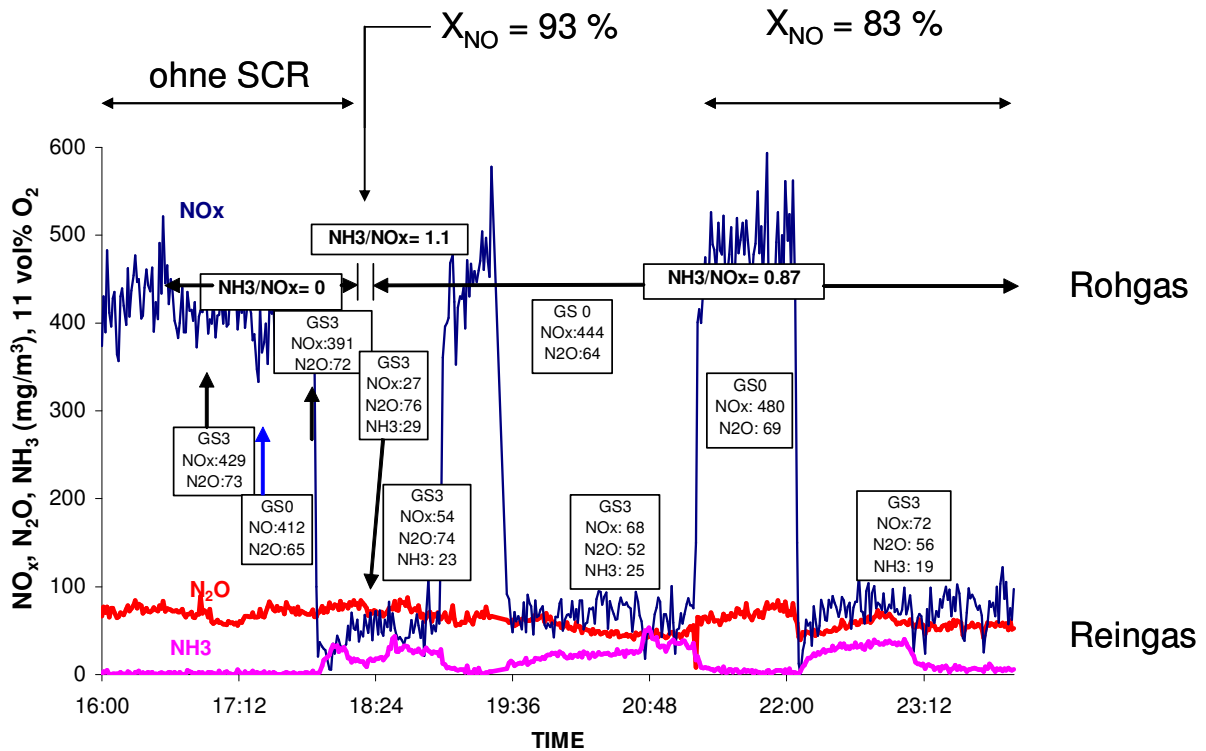


Abb. 6.1 Zeitverläufe von NO_x , N_2O und NH_3 Konzentrationen beim Pilottest der Verbrennung von Kohle/Olivenresten vor (Meßstelle: GS0) und nach dem Filterhaus (Meßstelle: GS3). Einheiten für Schadstoffanteile bezogen auf Normbedingungen trocken, $y_{\text{O}_2, n} = 11 \text{ vol}\% \text{ O}_2$, weitere Daten siehe Tab. 6.1. Quelle: CIEMAT (2005)

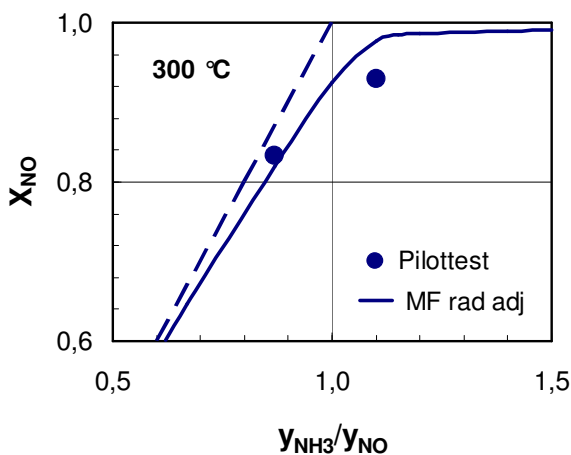


Abb. 6.2 Vergleich der erzielten NO -Umsätze in der Pilotanlage mit der modifizierten Kinetik für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Filtersegmente, Einfluß von $y_{\text{NH}_3}/y_{\text{NO}}$, Allgemeine Bedingungen: $u_{\text{filtr}} = 2,5 \text{ cm/s}$, $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $y_{\text{NO}, \text{in}} = 550 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol}\%$. Kurven: durchgezogen: MF rad adj (berechnet), gestrichelt: stöchiometrische Begrenzung

Tab. 6.1 Versuchsbedingungen und gemittelte Ergebnisse der SCR-Reaktion sowie der SO₂-Sorptions an 15 katalytischen Filterkerzen im Pilottest, Quelle: CIEMAT (2005)

T (°C)	300 ¹⁾	300	300
u _{filtr} (cm/s)		2,5	2,5
y_{NH_3} / y_{NO_x} (-)	0	0,87	1,1
c _{NO_x,n,out} (mg/m ³) ²⁾	420 ³⁾	70	27
c _{N₂O,n,out} (mg/m ³) ²⁾	65	55	70
c _{NH₃,n,out} (mg/m ³) ²⁾	0	20	29
X _{NO_x} (-)	-	0,83	0,93
c _{particle,out} (g/m ³) ²⁾	21	2,1·10 ⁻⁵	2,1·10 ⁻⁵
$\dot{m}_{sorbers}$ (g/h)	0	100	300
y_{NaHCO_3} / y_{SO_2} (-)	0	0,7	2,2
c _{SO₂,out,n} (mg/m ³) ²⁾	1030	700	10
X _{SO₂} (-)	-	0,30	0,99

¹⁾ Rauchgas aus der Verbrennung (nach Kühlung)

²⁾ i.N. tr., 11 vol% O₂, Mittelwert

³⁾ entspricht 550 ppmv (NO angenommen, s. Kap. 11.1.2)

6.2 Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit

Für kleine und mittlere Verbrennungsanlagen, bei denen die Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte durch Primärmaßnahmen nicht gewährleistet werden kann, erscheint eine einfache, z.B. einstufige Rauchgasreinigung, mit geringem verfahrenstechnischem Aufwand aus wirtschaftlichen Gründen attraktiv. Anwendungspotentiale für die hier untersuchte katalytische Filtration ergeben sich allgemein in Situationen, in denen gleichzeitig Partikel mit sehr hohem Abscheidegrad und Schadgase (NO_x, VOC) mit mäßig hohen Umsatzgraden abgeschieden werden müssen (z.B. bei der thermischen Nutzung von Biomasse oder bei der Glas- oder Metallherstellung).

Ein Vergleich der kombinierten, trockenen Rauchgasreinigung mit einem typischen mehrstufigen Verfahren wurde im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von Schaub und Wang (1999) erstmals durchgeführt. Als Referenz für das mehrstufige Verfahren wurden Daten von Thomé-Kozmiensky (1994) verwendet. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Studie aktualisiert mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit dargestellt. Tabelle 6.2 stellt die Stufen der beiden verglichenen Verfahren näher vor.

Basis für beide Verfahren ist eine Verbrennungsanlage für Biomasse und kommunalem Abfall als eingesetzten Brennstoff. Die wesentlichen Annahmen für die

Kostenabschätzung sind in Tabelle 6.3 gegeben. Für die kombinierte trockene Gasreinigung wird dazu der in dieser Arbeit vorgestellte Filtrationsgeschwindigkeitsbereich betrachtet. Zudem wird in beiden Verfahren Herdofenkoks zur Adsorption von Hg hinzugegeben.

Tab. 6.2 Vergleichene Rauchgasreinigungsverfahren in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Mehrstufiges Verfahren (naß/katalytisch)	Einstufiges Verfahren (kombiniert/trocken)
<ul style="list-style-type: none"> - Sprühtrockner - Elektrischer Abscheider - Zweistufiger Wäscher mit CaCO_3 zur Neutralisation - SCR 	<ul style="list-style-type: none"> - Katalytisches Filtermedium mit NaHCO_3 als Sorbens ($y_{\text{NaHCO}_3} / y_{\text{SO}_2} = 1,5$)

Tab. 6.3 Annahmen zur Kostenabschätzung für das mehrstufige und einstufige Rauchgasreinigungsverfahren

\dot{V}_n	80.000 m ³ /h	
Betriebsstunden	7.500 h/a	
Thermische Leistung	37 MW	
Gesamtinvestition	mehrstufig: $12,5 \cdot 10^6$ € (Thomé-Kozmiensky 1994) einstufig: 50 % des mehrstufigen Verfahrens	
Kapitalkosten	12 % der Investitionen pro Jahr	
Betriebsmittel	Elektrizität	0,1 €/kWh
	NH ₃ (25 ma%)	150 €/t
	Herdofenkoks	150 €/t
	mehrstufig: NaOH (50 ma%)	230 €/t
	CaCO ₃ (100 ma%)	23 €/t
	Prozeßwasser	0,1 €/kWh
	Dampf (55 bar)	15 €/t
	einstufig: NaHCO ₃ ($y_{\text{NaHCO}_3} / y_{\text{SO}_2} = 1,5$)	200 €/t
Rückstände	Flugasche, trockene Produkte	200 €/t
	Herdofenkoks (verbraucht)	200 €/t
Arbeit	mehrstufig: 7 Mannjahre	36000 €/(a·cap)
	einstufig: 4 Mannjahre	
Instandhaltung	4,5 % der Investitionen pro Jahr	

Fortsetzung

Schadgaskonzentrationen

	$C_{i,n}$	Eintritt	Austritt
NO _x	mg/m ³	260	100
HCl		1000	10
SO ₂		400	30
Staub		3000	5
Hg			< 0,05
D/F	ng/m ³		< 0,1

Abbildung 6.3 zeigt die spezifischen Gasreinigungskosten pro Tonne Brennstoff für die beiden Verfahren. Die Kosten sind dabei für das einstufige um ungefähr ein Drittel niedriger wie für das mehrstufige Verfahren. Wesentliche Unterschiede liegen in den Kapital- und Betriebskosten. Bei letzteren können die Betriebsmittel je nach Marktsituation unterschiedlich variieren und somit einen wesentlichen Einfluß auf die absoluten Gesamtkosten haben. Werden für die katalytische Filtration zur trockenen Sorption überstöchiometrische Mengen an Sorbens eingesetzt, sind höhere Reststoffmengen und damit verbundene Mehrkosten nicht zu vermeiden. Der bei der Betrachtung angenommene Sorbensverbrauch entspricht im Mittel dem im Pilottest gefundenen Wert (s. Tab. 6.3).

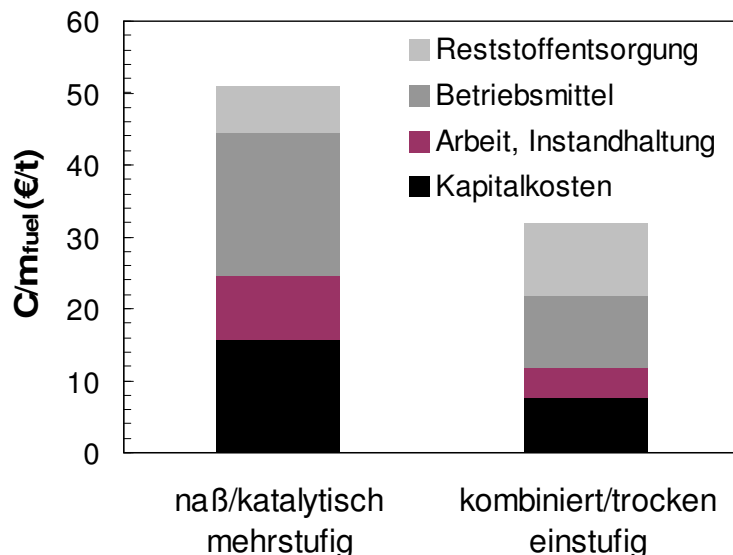


Abb. 6.3 Spezifische Betriebskosten eines mehrstufigen und einstufigen Verfahrens zur Rauchgasreinigung, bezogen auf die Masseneinheit Brennstoff

Die vorgestellten Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zeigen, daß die katalytische Filtration ein wirtschaftliches Potential besitzt. Auch die Anwendbarkeit, basierend auf den ersten Pilotergebnissen, scheint vielversprechend.

Daß bis jetzt eine Etablierung der kombinierten trockenen Rauchgasreinigung mit katalytischer Filtration auf dem Markt ausblieb, liegt wesentlich an folgenden Punkten:

- Starke Konkurrenz der „klassischen Verfahren“ durch etablierte Technik mit hoher Verfügbarkeit und Standzeit.
- Für typische Biomassen-Brennstoffe wie z.B. Holz können oft Primärmaßnahmen zum Unterschreiten der gesetzlich vorgeschriebenen NO_x-Emissionen ausreichen (N-Gehalt von Holz: 0,06-0,65 %, NO_x-Emission bei konventioneller Verbrennung: 120-350 mg/m³) (Kaltschmitt, Hartmann et al. 2001).

Betrachtet man jedoch die derzeit europaweit zunehmende Nutzung von Biomasse, so könnte in den nächsten Jahren ein starkes Interesse an einer prozeßtechnisch einfachen und für kleine Verbrennungsanlagen wirtschaftlichen Rauchgasreinigung bestehen. Das Verfahren der kombinierten trockenen Rauchgasreinigung besitzt für bereits behandelte oder belastete Biomasse demnach entsprechendes Potential.

Der EG - Beschluß Nr. 1600/2002/EG vom 11. Juni 2002 im Rahmen des 6. Umweltaktionsprogramms der Europäischen Union sieht für den Energiebereich vor, daß mindestens 12 % des gesamten Energieverbrauchs und 22 % der Elektrizitätsproduktion bis 2010 durch erneuerbare Energien erzeugt werden sollen (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2005).

Ein weiterer interessanter Aspekt der Biomassenutzung ist die Mitverbrennung bei konventionellen Verbrennungsprozessen (Co-Feuerung). Solche Anwendungen von Biomasse werden vom Gesetzgeber durch entsprechende „mildere“ Emissionsvorschriften gefördert (17. BImSchV, Anhang II.2.2, S. 1648, 2003). Dabei wird zwischen naturbelassener und bereits industriell verarbeiteter Biomasse unterschieden.

Im Rahmen des hier durchgeführten Projektes konnte aufgrund der geringen Betriebszeit der Pilotanlage noch keine vollständige wirtschaftliche Betrachtung durchgeführt werden.

Ein offenstehender kritischer Punkt ist die mittlere Lebensdauer des katalytischen Filterelementes, die mit einem hohen spezifischen Preis die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinflußt.

Zusammenfassend läßt sich jedoch sagen, daß eine simultane Entfernung von Sauergasen und NO_x (evtl. auch VOC) wirtschaftlicher erscheint als die serielle Verschaltung mehrerer einzelner Verfahrensschritte. Des Weiteren sollten entsprechende Rahmenbedingungen, wie alternativ anfallende Deponiekosten für spezielle Abfälle (z.B. Lederreste) berücksichtigt werden, die zur Attraktivität der katalytischen Filtration beitragen könnten (geplante Erhöhung der Deponiekosten für behandelte Lederabfälle in Spanien von derzeit 30 auf 300 €/t, INESCOP 2005).

7. Schlußfolgerungen und Ausblick

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit können folgende Schlußfolgerungen für die Anwendung der katalytischen Filtration mit SiC-Filterelementen in der kombinierten trockenen Rauchgasreinigung gezogen werden:

Potentiale für katalytische Reaktionen

- Die naßchemische katalytische Imprägnierung von kornkeramischen SiC-Filtermedien mit $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ durch Pall Schumacher führt zu Katalysatoraktivitäten, die NO- und VOC-Umsätze unter technischen Filtrationsbedingungen erlauben.
- Die erzielten NO-Umsätze können die gesetzlichen Anforderungen nach der 17. BImSchV erfüllen. Für die geforderten Umsätze der VOC-Oxidation hingegen wird eine starke Abhängigkeit von der Art der Modellkomponente festgestellt.

NO-Reduktion

- Im Verlauf der Katalysator- und Imprägnierungsentwicklung katalytischer Filtersegmente konnten Proben mit hohen NO-Umsätzen (z.B. > 95 %) bei günstigen Druckverlusten (< 20 mbar) für die technische Anwendung in der Rauchgasreinigung hergestellt werden (Abb. 7.1). Die als Quadrate gezeigten Meßpunkte entsprechen den kinetisch untersuchten Proben.
- Das $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysatorsystem, aufgebracht auf das monolithische SiC-Filtermedium, zeigt in den Experimenten analoges Verhalten zu den heute üblichen Katalysatorsystemen in Wabenanordnungen.
- Aufgrund der typischen niedrigen Filtrationsgeschwindigkeiten und damit niedrigen *Bo*-Zahlen in katalytischen Filterelementen muß zur Charakterisierung die axiale Rückvermischung berücksichtigt werden.
- Analog zum Filtersegment hergestellte, katalytisch imprägnierte SiC-Partikeln weisen im Festbett ohne axiale Rückvermischung, bei sonst identischen Reaktionsbedingungen, höhere NO- und NH_3 -Umsätze auf. Wegen der definierten Durchströmungsbedingungen und einfacheren mathematischen Beschreibung läßt sich hier eine detaillierte Kinetik der SCR-Reaktion durch systematische Variation der Versuchsparameter (z.B. T , τ , $y_{NH_3, in}/y_{NO, in}$, $y_{O_2, in}$, $y_{H_2O, in}$) ermitteln.
- Simulationsrechnungen zeigen unter Anwendung der am Festbett ermittelten Kinetik den spezifischen Einfluß der axialen Dispersion und der Filtergeometrie auf das Strömungsverhalten. Über Verweilzeitmessungen läßt sich dabei das spezifische axiale Dispersionsverhalten quantitativ ermitteln, das mit Korrelationen aus der Literatur übereinstimmt. Unter Berücksichtigung der

Dispersion kann ein Teil der Differenz im Umsatz gegenüber dem Festbett erklärt werden.

- Eine Stofftransportlimitierung konnte mit den aus der Literatur üblichen Abschätzungen für beide untersuchte Reaktorordnungen nicht gefunden werden.
- Eine Beschreibung der experimentellen Ergebnisse am Filtersegment kann nur durch eine Modifikation der am Festbett ermittelten Kinetik ermöglicht werden. Dies deutet, trotz analoger Präparationsmethode, auf ein unterschiedliches Aktivitätsverhalten von katalytisch imprägniertem Filterelement und katalytisch imprägnierten SiC-Partikeln hin.
- Systematische Variationen von Strukturparametern (z.B. geometrische Maße, Porosität), betrachtet in rechnerischen Modellstudien, zeigen ein begrenztes Potential zur Verbesserung der katalytischen Reaktion. Die prognostizierten Verbesserungen gehen allerdings einher mit höheren Betriebskosten (z.B. Druckverlust) oder höheren Investitionen (z.B. Neuentwicklung standardisierter Filter- und Filterhausgeometrie).
- Die katalytisch imprägnierten Filterkerzen verhalten sich nach den vorläufigen Pilotversuchen unter Bedingungen eines realen Rauchgases (d.h. in Gegenwart von Partikeln, SO_2 und anderen Verunreinigungen) ähnlich wie die Segmente im Labormaßstab mit Modellgasen. Die Simulationsrechnungen können somit auch das Verhalten der katalytischen Filterkerzen für die technische Anwendung charakterisieren.

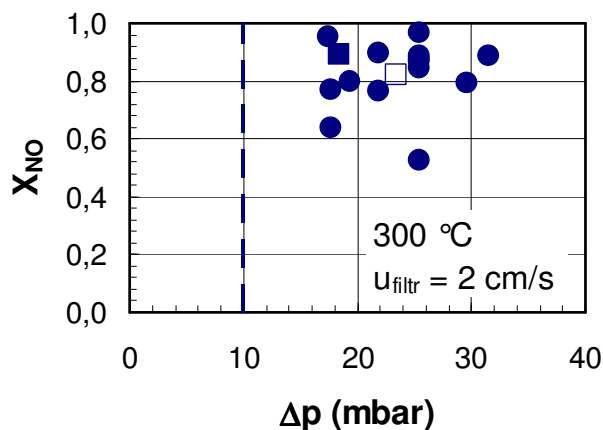


Abb. 7.1 Bisher erzielte Ergebnisse der katalytischen Filter im Hinblick auf NO-Umsatz und absoluten Druckverlust:

- Verschieden imprägnierte Proben (Daten Kap. 11.3.1)
- Probe M1
- Probe M2 (kinetische Messungen in Kap. 5.2)
- Filtersegment ohne Katalysator

Allgemeine Bedingungen:

$y_{\text{NO}, \text{NH}_3, \text{in}} = 400\text{-}500 \text{ ppmv}$,

$y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol\%}$

VOC-Oxidation

- Das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten hängt hier stark von der untersuchten Modellkomponente ab, so daß eine Anwendbarkeit für den jeweiligen Fall zu überprüfen ist. Problematisch in Bezug auf die gesetzlichen geforderten Emissionen sind die zu geringen Umsätze und CO_2 -Selektivitäten sowohl für Propen als auch Naphthalin.

7. Schlußfolgerungen und Ausblick

- Naphthalin belegt reversibel den Katalysator, der durch eine thermische Regeneration wieder seine ursprüngliche Aktivität erhält. Bei hoher VOC-Konzentration in industriellen Rauchgasen (z.B. bedingt durch Störungen in der Verbrennung) sollten deshalb entsprechende Vorrichtungen für eine thermische Regeneration gewährleistet sein.
- Es laufen überwiegend partielle Oxidationen zu unerwünschten, teilweise auch toxischen Zwischenprodukten ab. Die Gegenwart von Wasserdampf wirkt sich aber je nach Komponente und Temperatur positiv auf das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten aus (mehr für Naphthalin als Propen).

Simultane NO-Reduktion und VOC-Oxidation

- Die Umsätze und Selektivitäten der simultanen NO-Reduktion und VOC-Oxidation zeigen eine starke Abhängigkeit von VOC-Eintrittsgehalt und von der Art der untersuchten Modellkomponente. Geringe VOC-Eintrittsgehalte (< 50 ppmv) können vom $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -System bezüglich der SCR-Aktivität toleriert werden und bestätigen die Tauglichkeit des Katalysatorsystems für die Rauchgasanwendung (für beide VOC-Modellkomponenten). Die VOC-Oxidation hingegen liefert nicht in jedem Fall die geforderten Umsätze und vor allem CO_2 -Selektivitäten.
- Höhere VOC-Eintrittsgehalte zeigen je nach untersuchter Komponente schwache bis sehr starke Wechselwirkung mit der SCR-Reaktion. Durch die Gegenwart von NH_3 entstehen mit Naphthalin mitunter toxische Produkte. Der Wasserdampfeinfluß wurde bei der simultanen NO-Reduktion und VOC-Oxidation nicht untersucht.
- Der zusätzlich untersuchte bifunktionelle Katalysator zeigt im Fall der simultanen NO-Reduktion und VOC-Oxidation sehr gute Ergebnisse für die C_3H_6 -Oxidation und mäßige für die NO-Reduktion. Ungenügende Ergebnisse für beide Reaktionen werden für $C_{10}H_8$ festgestellt. Positiv ist die geringere N_2O -Bildung bei der SCR-Reaktion in Gegenwart von C_3H_6 oder $C_{10}H_8$ ohne Wasserdampf im Eintritt.

Offene Fragen am Ende dieser Arbeit sind:

- Mit der angepaßten Kinetik (MF rad adj) lassen sich die Meßergebnisse der SCR-Reaktion am Filtersegment besser für die NO-Umsätze, weniger gut für die NH_3 -Umsätze darstellen. Untersuchungen der SCR-Reaktion bei höheren Temperaturen (>350-400 °C) sollten eine bessere Charakterisierung der konkurrierenden NH_3 -Oxidation mit O_2 und damit eine Verbesserung des kinetischen Modells für das katalytische Filtersegment ermöglichen. Dies ist im Hinblick auf die technische Praxis von Bedeutung, da der NH_3 -Schlupf in der Regel nach der gesetzlichen Vorgabe bei <5 ppmv zu halten ist.

- Nach der Bestätigung des Potentials katalytischer Filter sollten Langzeiteffekte an katalytischen kornkeramischen Filtermedien untersucht werden (z.B. im Bypass eines stationär betriebenen Kraftwerkes), um ein eventuelles Deaktivierungs- oder Alterungsverhalten quantifizieren zu können. Ebenso überprüft werden sollte die SO_2/SO_3 -Toleranz des Katalysators in Abwesenheit eines basischen Sorbens. Entsprechende Ergebnisse aus der Literatur sind sehr vielversprechend (s. Tab. 3.2).
- Im Hinblick auf die positiven Auswirkungen von Wasserdampf für die separate NO-Reduktion und VOC-Oxidation sind Experimente mit H_2O für die simultane Situation besonders im Hinblick auf die VOC-Eintrittskonzentration interessant.
- Eine mögliche Alternative zur naßchemischen Herstellung katalytischer Filtermedien stellt die katalytische Imprägnierung über die Gasphase dar (Chemical Vapour Deposition). Veröffentlichungen hierzu finden sich z.B. in der Forschergruppe von Herrn Prof. Pratsinis (ETH Zürich) (z.B. Schulz et al. 2005).
- Der Einsatz von katalytischen Schwämmen im Innenraum von Filterkerzen erweitert das Anwendungsgebiet der katalytischen Filtration. Diese modulare Funktionsweise kann sich unter Umständen beim Herstellungsprozeß und im technischen Einsatz als vorteilhaft erweisen (z.B. kann bei einem Filterkerzenbruch der Katalysator weiterverwendet werden). Des Weiteren könnten bei einer eventuellen Deaktivierung im Langzeitbetrieb oder bei sehr hohen geforderten Umsätzen katalytische Filterkerzen mit imprägnierten Schwämmen nachgerüstet werden.

8. Zusammenfassung

Für kleinere und mittelgroße Verbrennungsanlagen, bei denen die Einhaltung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte durch Primärmaßnahmen nicht gewährleistet werden kann, ist eine Rauchgasreinigung mit wenigen Verfahrensstufen aus betriebswirtschaftlichen Gründen attraktiv. Die kombinierte trockene Rauchgasreinigung mit Sorption von Schadstoffen an Feststoffen und katalytischer Filtration stellt ein solches Verfahren dar. Die Rahmenbedingungen für die Katalyse werden dabei durch die typischen (Oberflächen-) Filtrationsgeschwindigkeiten im Bereich 1-4 cm/s und die Gas-Verweilzeit im Filtermedium kontrolliert. Im Rahmen eines EU-Forschungsprojektes wurden kommerziell verfügbare kornkeramische SiC-Hochtemperaturfilterkerzen der Firma Pall Schumacher als Filtermedium katalytisch imprägniert und für den technischen Einsatz bei der katalytischen Filtration getestet (Wandstärke / Außendurchmesser / Länge (mm): 10 / 60 / 1500).

Ziel der vorliegenden Arbeit war die reaktionstechnische und physiko-chemische Charakterisierung eines katalytisch imprägnierten kornkeramischen Filtersystems auf Basis SiC für die Gas-Partikel Filtration, um das Potential katalytischer Reaktionen in Hochtemperaturfilterkerzen zu ermitteln und Grundlagen für die technische Auslegung von katalytischen Filterkerzen zu bestimmen. Insbesondere sollten die Kinetik von NO-Reduktion und VOC-Oxidation unter den Bedingungen der Filtration bestimmt und die Auswirkungen des Strömungsverhaltens in Filtermedien auf die Katalyse ermittelt werden.

In einer Literaturrecherche wurden zunächst Daten typischer in der Rauchgasreinigung angewandter Katalysatoren sowohl für die SCR-Reaktion als auch die VOC-Oxidation gegenübergestellt und verglichen. Eine nähere Betrachtung erfolgte dabei für das $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysatorsystem, welches in dieser Arbeit verwendet wurde. Stand der Forschung für katalytische Filtermedien und deren Materialeigenschaften wurden ebenso betrachtet.

Untersucht wurden katalytisch imprägnierte kornkeramische SiC-Filtermaterialien der Firma Pall Schumacher. Zur reaktionstechnischen Charakterisierung der imprägnierten Filterelemente kamen zwei neu konzipierte und aufgebaute Apparaturen mit folgenden Anordnungen zum Einsatz:

- a) Filtersegment mit radialer Einströmung wie im technischen Fall der Filterkerze,
- b) Festbett mit zylindrischer Geometrie und homogener Strömung über der Schüttungslänge.

Das katalytische Filtersegment mit 20 mm Höhe wird im Innenraum eines Edelstahlreaktors (Segmentreaktor) am oberen und unteren Ende versiegelt, so daß der Eduktgasstrom wie bei der industriellen Anwendung über die gesamte äußere Mantelfläche eintritt, radial die Porenstruktur durchströmt und auf der Innenseite das Filtermedium wieder verläßt. Diese Konzeption ermöglicht die Anwendung geringerer Volumenströme gegenüber einer ganzen Filterkerze (< 290 l/h i.N.), bei gleichzeitiger

Simulation des Realfalls. Die typischen Strömungsverhältnisse im Filtersegment lassen sich damit simulieren (niedrige Filtrationsgeschwindigkeit: 1-4 cm/s, vorgegebene Geometrie), so daß neben der Konvektion auch die Dispersion gegebenenfalls zu berücksichtigen ist.

Das Strömungsverhalten im katalytischen Festbett mit Anströmgeschwindigkeiten von bis zu 63,4 cm/s (380 °C) dagegen ist durch Variation des Durchmessers und der Bettlänge einstellbar, so daß sich als Folge in guter Näherung Bedingungen gemäß eines idealen Kolbenstromreaktors (PFR) einstellen lassen, die eine mathematische Modellierung zur Bestimmung der Formalkinetik vereinfachen. Die SiC-Partikel sind von gleicher Korngröße wie im monolithischen Filtergefuge, besitzen jedoch keine Bindermaterialien. Der Vergleich der beiden Reaktorordnungen erfolgt über eine modifizierte Verweilzeit τ_{mod} , definiert als das Verhältnis von Katalysatoraktivmasse und eintretendem Gasstrom im Normzustand. Dabei werden Katalysatormasse und Schüttungsvolumen im Festbettreaktor analog zum Filtersegment eingestellt.

Die effektiven Gasgeschwindigkeiten liegen für beide untersuchte Reaktorordnungen deutlich unterhalb typischer Werte für die Wabenmonolithen (0,2-4 m/s), mit GHSV-Werten geringfügig niedriger als in Wabenkatalysatoren (1500-11400 gegenüber 5.000-30.000 h⁻¹).

Zur quantitativen Beschreibung der axialen Dispersion unter Filtrationsbedingungen wurden entsprechende Filterproben in einer Laborapparatur für Verweilzeitmessungen, verfügbar im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe, untersucht. Anhand des Dispersionsmodells konnte für die Filterproben ein effektiver Dispersionskoeffizient bei Raumtemperatur ermittelt werden, der mit Berechnungsmodellen aus der Literatur übereinstimmt. Für die untersuchten Reaktionstemperaturen wurden aus der Literatur verfügbare Temperaturkorrelationen von Diffusionskoeffizienten zur Berechnung herangezogen.

Sowohl imprägnierte SiC-Partikel als auch das Filtersegment wurden mittels REM untersucht und zeigten eine homogene Verteilung des Katalysators auf dem Trägermaterialien. Die spezifischen BET-Oberflächen liegen bei 0,6-0,7 m²/g. Des Weiteren erfolgte eine Bestimmung der Porenverteilung (Hg-Porosimetrie).

Basierend auf reaktionskinetischen Ansätzen der Literatur konnten mittels der Software MATLAB die differentiellen Bilanzgleichungen nach dem Runge-Kutta-Verfahren für das Festbett gelöst und über eine verfügbare Minimierungsfunktion die kinetischen Parameter aus den experimentellen Daten ermittelt werden. Für das axial rückvermischte Filtersegment ergeben sich aufgrund der Dispersion Differentialgleichungssysteme 2. Ordnung die mittels des gedämpften Newtonverfahrens iterativ gelöst werden können. Dazu wurden die Danckwerts-Randbedingungen verwendet.

Die NO-Reduktion und die VOC-Oxidation wurden sowohl separat als auch simultan an beiden Reaktorordnungen untersucht. Als Modellkomponenten der VOC-Oxidation wurden zwei ausgewählte Modellkomponenten verwendet: als Beispiel für

aliphatische Kohlenwasserstoffe Propen (C_3H_6), für polyaromatische Kohlenwasserstoffe Naphthalin ($C_{10}H_8$).

Für die SCR-Reaktion konnte das aus der Literatur bekannte Reaktionsnetz von gewünschter Reduktion von NO_x mit NH_3 (vollständiger Umsatz > 280-300 °C) und konkurrierender Parallelreaktionen der NH_3 -Oxidation mit O_2 zu N_2 und N_2O bei Temperaturen oberhalb 300 °C bestätigt werden. Ebenso zeigt die Gegenwart von Wasserdampf ($y_{H_2O, in} \geq 1$ vol%) eine deutliche Verbesserung der N_2 -Selektivität.

Die VOC-Oxidation verläuft im Vergleich zur SCR mit geringeren Umsätzen und CO_2 -Selektivitäten. Das Reaktionsverhalten hängt dabei jedoch stark von der jeweiligen Modellkomponente ab. Während für Propen neben CO_2 fast ausschließlich CO detektiert wird, tritt bei Naphthalin eine Vielzahl von partiell oxidierten höheren Kohlenwasserstoffen (überwiegend Phthalsäureanhydrid) auf. Wasserdampf hat einen positiven Effekt auf Umsatz und CO_2 -Selektivität für die separat untersuchten VOC-Oxidationen.

Für die SCR-Reaktion und die VOC-Oxidation (separate Reaktionen) wurde mit Rauchgasmodellkomponenten (NO , C_3H_6 , $C_{10}H_8$) eine Formalkinetik aus den Daten im Festbett (PFR-Modell, $Bo \gg 100$) gewonnen (s. Abb. 8.1). Dazu wurden systematisch Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Verweilzeit und Eintrittsgehalte variiert (auch von O_2 und H_2O). Die gewonnenen Ergebnisse bestätigen die technische Anwendbarkeit der auf das Filtermedium aufgetragenen Katalysatoren in der Rauchgasreinigung.

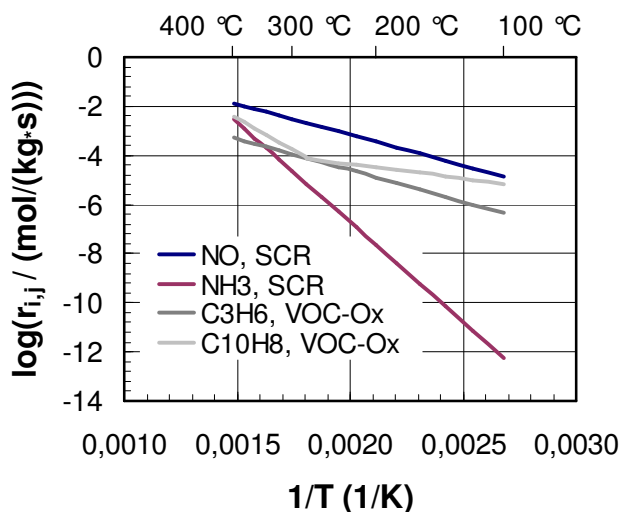


Abb. 8.1 Berechnete Reaktionsgeschwindigkeiten bei typischen Bedingungen, ermittelt im Festbett für Rauchgasmodellkomponenten (separate Reaktion),
Allgemeine Bedingungen:
 $y_{i, in} = 500$ ppmv, $y_{O_2, in} = 3$ vol%,
 $y_{H_2O, in} = 0$ vol%

Die simultan durchgeführte NO -Reduktion und VOC-Oxidation im Fall von Propen weist geringe Wechselwirkungen auf (Abb. 8.2). Die Anwesenheit von Naphthalin ($C_{10}H_8$) hingegen bewirkt eine starke Umsatzminderung sowohl für NO als auch $C_{10}H_8$. Zudem werden toxische Nebenprodukte (unter anderem Zyanide) aus einer Säure-Base-Reaktion von gebildetem Phthalsäureanhydrid und NH_3 festgestellt.

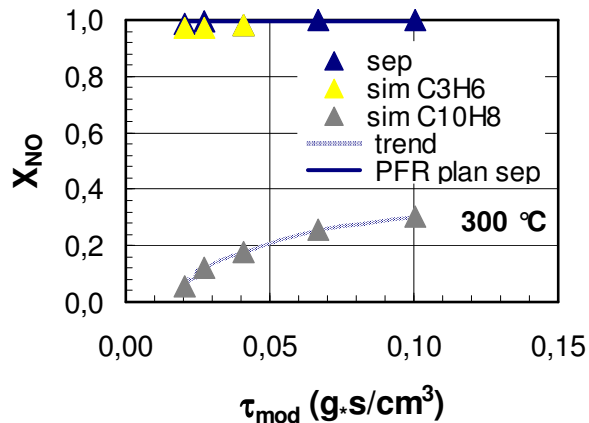


Abb. 8.2 Vergleich für die separat und simultan durchgeführte SCR-Reaktion im Festbett mit Propen und Naphthalin als VOC-Modellkomponenten, Allgemeine Bedingungen:
 $T = 300 \text{ °C}$, $y_{\text{NO}, \text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$,
 $y_{\text{VOC}, \text{in}} = 300 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol\%}$,
 $y_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}} = 0 \text{ vol\%}$

Die Anwendung der im Festbett ermittelten Kinetik zeigt für das radial durchströmte, rückvermischte Filtersystem (MF rad) die zu erwartenden geringeren NO-Umsätze, die jedoch oberhalb der tatsächlich gemessenen Werte liegen (s. Abb. 8.3 rechts). Mögliche Erklärungen dieses Aktivitätsverhaltens sind, daß a) trotz identischer Präparationsmethode unterschiedliche Massenverhältnisse an $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ an Partikeln und Filtersegment auftreten, mit Auswirkung auf die intrinsische Aktivität, oder b) SiO_2 -Bindermaterial im Filtersegment sich negativ auf die Aktivität auswirkt. Die unterschiedlichen Stofftransportbedingungen im Filtersegment und Festbett sollten nach den durchgeführten Abschätzungen keinen Einfluß haben, worauf die ähnliche Temperaturabhängigkeit der Umsätze in beiden Anordnungen hindeutet. Für das Filtersegment wurden daher die am Festbett ermittelten Konstanten der Geschwindigkeitsgleichungen modifiziert, so daß die NO-Umsätze in guter Näherung beschrieben werden können (Abb. 8.3, MF rad adj).

Allgemein müssen sich bei der Art der verwendeten Geschwindigkeitsgesetze die Umsätze teilweise rückvermischter Systeme innerhalb der Umsatzbereiche vom PFR und CSTR bewegen, was im vorliegenden Fall durch die Modellrechnungen bestätigt wird. Zur Bestimmung des prinzipiellen Einflusses wurde ebenso der Umsatzverlauf eines PFR mit radialer Filtersegmentgeometrie (PFR rad) betrachtet.

Systematische Variationen von Strukturparametern (z.B. Porosität, geometrische Maße), betrachtet in Modellstudien, zeigen ein begrenztes Potential zur Verbesserung der katalytischen Reaktion. Die prognostizierten Verbesserungen gehen allerdings mit höheren Betriebskosten (z.B. Druckverlust) oder höheren Investitionen einher (Neuentwicklung standardisierter Prozeßgrößen, z.B. Filter und Filterhausgeometrie).

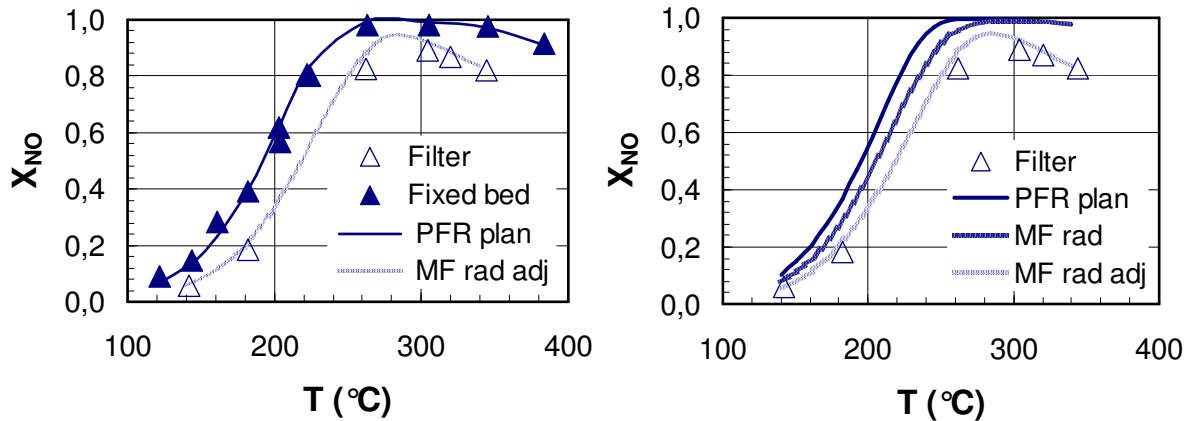


Abb. 8.3 Vergleich der experimentellen Ergebnisse von katalytischem Filtersegment und Festbett mit Modellrechnungen, Kurven (berechnet): PFR plan: Pfropfstromreaktor, MF rad: rückvermisches System mit radialer Geometrie und am Festbett ermittelter Kinetik, MF rad adj: rückvermisches System mit radialer Geometrie und modifizierter Kinetik, $D_{ax, eff, 295} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, Allgemeine Bedingungen: $\tau_{mod} = 0,041 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$ (Festbett), $0,03\text{-}0,044 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$ (Filter, $u_{filtr} = 2 \text{ cm}/\text{s}$), $y_{NO, NH_3, in} = 500 \text{ ppmv}$ (Festbett), $400\text{-}500 \text{ ppmv}$ (Filter), $y_{O_2, in} = 3 \text{ vol}\%$, $y_{H_2O, in} = 0 \text{ vol}\%$

Sowohl Laboruntersuchungen als auch erste Pilottests in einer Biomasse-Verbrennungsanlage bestätigen das Potential der katalytischen Filtration im Rahmen der kombinierten trockenen Rauchgasreinigung für eine industrielle Anwendung. Ein erfolgreiches Scale-up der katalytischen Imprägnierung konnte bei Pall Schumacher vom Labormaßstab auf die industrielle Größe der katalytischen Filterelemente verzeichnet werden. Unter technischen Rauchgasbedingungen (mit Partikeln, SO_2 und anderen Verunreinigungen) wurde im Rahmen des EU- Forschungsprojektes für einen Zeitraum von circa 7 h ein zu den Laboruntersuchungen analoges SCR-Aktivitätsverhalten festgestellt. Die Modellrechnung mit der in der vorliegenden Arbeit ermittelten modifizierten Kinetik zeigt eine gute Übereinstimmung von Pilottest und Labormessung. Demnach sind die unter Realgasbedingungen erzielten NO_x -Umsätze ähnlich den im Labor mit Modellgasen erhaltenen Werten und bestätigen die technische Durchführbarkeit.

Nach der Bestätigung des Potentials katalytischer Filter sollten Langzeiteffekte an katalytischen kornkeramischen Filtermedien (z.B. im Bypass einer stationär betriebenen Verbrennungsanlage) untersucht werden, um ein eventuelles Deaktivierungs- oder Alterungsverhalten quantifizieren zu können. Dieses Verhalten bestimmt wesentlich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Ebenso überprüft werden sollte die SO_2/SO_3 -Toleranz des Katalysators in Abwesenheit von basischen Sorbens.

9. Symbolverzeichnis

Verwendete Größen (lateinisches Alphabet)

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
A	Fläche	L^2	m^2
A_i	Infrarot-Absorption der Komponente i	Gl. 11.8	-
A_{access}	nutzbare Fläche für keramischen Schwamm	$\rho_{sponge} \cdot V_{sponge} \cdot A_{BET}$	m^2
a	Beschleunigung	du/dt	m/s^2
a	Exponent im kinetischen Ansatz	s. Kap. 5.1.1	-
B_i	Permeabilität des Haufwerks i	Gl. 11.36	m^2
b	Exponent im kinetischen Ansatz	s. Kap. 5.1.1	-
c	Exponent im kinetischen Ansatz	s. Kap. 5.1.1	-
C	Kosten	s. Kap. 6.2	€/t
C	Dämpfungskonstante	Gl. 11.45	-
c_i	Konzentration	n_i/V_{total}	mol/m^3
$c_{P,i}$	Molare isobare Wärmekapazität der Komponente i	$(\partial H_i/\partial T)_P$	$J/(mol \cdot K)$
D_i	Diffusions- bzw. Dispersionskoeffizient der Komponente i	$-J_i/(dc_i/dz)$	m^2/s
$D_{i,j}$	bimolekularer Diffusionskoeffizient der Komponente i in j	$-J_i/(dc_i/dz)$	m^2/s
$D_{i,j,bed}$	bimolekularer Diffusionskoeffizient der Komponente i in j im Festbett	$-J_i/(dc_i/dz)$	m^2/s
$D_{i,K}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient der Komponente i	$-J_i/(dc_i/dz)$ + Gl. 11.18	$cm^2/s, m^2/s$
$D_{ax,eff}$	ortsunabhängiger, mittlerer effektiver axialer Dispersionskoeffizient bezogen auf freies Gasvolumen	$-J_i/(dc_i/dz)$	m^2/s
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	Gl. 11.17	m^2/s
d	Durchmesser	-	$m, \mu m, mm$
d	Dicke / Wandstärke des Filtermediums	Zylinder: $r_{out} - r_{in}$	mm
\bar{d}_p	mittlerer Partikeldurchmesser	-	$\mu m, mm$
d	Exponenten im kinetischen Ansatz	s. Kap. 5.1.1	-
$E(t)$	Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion	Gl. 5.8	$1/s$

9. Symbolverzeichnis

$E(\theta)$	Entdimensionierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion	Gl. 5.12	-
$E_{A,j}$	Aktivierungsenergie der Reaktion j	Gl. 3.9	kJ/mol
e	Exponent im kinetischen Ansatz	s. Kap. 11.2.1	-
$e1$	Parameterzusammenfassung	Gl. 11.53	-
$e2$	Parameterzusammenfassung	Gl. 11.54	-
$e3$	Parameterzusammenfassung	Gl. 11.55	-
err_i	Fehler der Meßgröße i	Tab. 11.1	-, %
F	Kraft	$m \cdot a$	N
f	Frequenz	-	s^{-1} , Hz
f_i	Funktion nichtlinearer Gleichungen	Gl. 11.43	-
GHSV	<u>G</u> as <u>H</u> ourly <u>S</u> pace <u>V</u> elocity	Gl. 4.7	h^{-1}
H	Enthalpie	$U+p \cdot V$	J
h	Höhe der Katalysator-Agglomerate auf Keramikoberfläche	-	m
I	Infrarot-Intensität	-	cd
i	Komponentenvariable	-	-
J_i	flächenspezifischer Stoffstrom	\dot{n}_i/A	$mol/(s \cdot m^2)$
K_{ax}	Formfaktor für Festbettschüttung	Gl. 5.15	-
K_i	Hemmkonstante für die Komponente i	s. Kap. 5.1.1	variabel
k	Komponentenlaufvariable	-	-
k_j	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j	s. Kap. 5.1	variabel
$k_{j,0}$	preexponentieller Faktor für k_j	Gl. 3.9	variabel
L	(Filter-, Bett-, Meßzellen-, Reaktor-, Schamm-) Länge	-	mm, m
L	Filtersegmentdicke (für Numerik)	$r_{out} - r_{in}$	m
l	(Gitter-)Laufvariable (hochgestellt) Iterationsvariable (tiefgestellt)	-	-
M_i	Molmasse der Komponente i	m/n	g/mol
$M_{i,l(\pm 1)}$	Submatrizen der Jacobi-Ma (als <i>Sparse</i> -Matrix formuliert)	s. Gl. 11.44 und Abb. 11.21	-
m	Masse	-	g, kg
\dot{m}	Massenstrom	m/t	g/s, kg/s
n	Anzahl	-	-

n	Gesamtanzahl der Gitterschritte	-	-
n	Stoffmenge	-	mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$\Delta n / \Delta t$	mol/s
p	Druck	F/A	$N/m^2 = Pa$
p_i^*	Sattdampfdruck der Komponente i	Gl. 11.11	Pa, mbar
Q	Wärme	-	J
\dot{q}	Wärmestromdichte	$\Delta Q / (A \cdot \Delta t)$	$W/(m^2 \cdot s)$
R	ideale Gaskonstante = 8,314	$(p \cdot V) / (n \cdot T)$	$J/(mol \cdot K)$
R	Rohrradius	-	mm, m
r	Radius	-	mm, m
r	radiale Ortskoordinate, Strömungsachse im Filter	-	mm, m
\bar{r}	arithmetische Radius	$(r_{out} - r_{in}) / 2$	mm, m
\bar{r}_{rad}	arithmetische Radius bezogen auf Zylindervolumen	$((r_{out}^2 - r_{in}^2) / 2)^{0,5}$	mm, m
r^*	Entdimensionierte Radialkoordinate	Gl. 11.47, 11.51	-
$r_{i,j}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i in der Reaktion j	Gl. 4.15	mol/(s·kg)
$S_{i,j}$	integrale Selektivität des Produktes i bezogen auf das Edukt j	Gl. 4.13	-
$S_{i,j,f}$	formale integrale Selektivität des Produktes i bezogen auf das Edukt j	Gl. 4.14	-
T	Temperatur	-	°C, K
T	Infrarot-Transmission	Gl. 11.6	-
t	Zeit	-	s
\bar{t}	Mittlere Verweilzeit	Gl. 5.6	s
U	Innere Energie	$\sum U_i$	J
u	Geschwindigkeit	z / t	cm/s, m/s
u_{duct}	Leerrohrgeschwindigkeit	$u_{gas} \cdot \varepsilon$	cm/s, m/s
V	Volumen	L^3	cm^3, m^3
V_{geo}	Geometrisches Volumen des Filtersegmentes bzw. Festbettes	L^3	cm^3, m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\Delta V / \Delta t$	$cm^3/s, l/h, m^3/s$
X_i	Umsatz der Komponente i	Gl. 4.11, 4.12	-

9. Symbolverzeichnis

x	Ortskoordinate	-	mm, m
x	Unbekannte (Vektor)	Gl. 11.43	-
x	Spezifische entdimensionierte Konzentration (auch Vektor)	Gl. 11.48	-
x_{cat}	Summarischer Aktivmassenanteil	m_{act}/m_{total}	-, %
y	Ortskoordinate	-	mm, m
y_i	Stoffmengenanteil der Komponente i ((Eintritts-)gehalt)	n_i/n_{total}	-, %
z	Ortskoordinate, Strömungsachse im Festbett	-	mm, m

Verwendete Größen (griechisches Alphabet)

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
α	Anpassungsparameter	Gl. 4.30	-
α_i	Diffusionsvolumen der Komponente i	Gl. 5.17	-
β	Stoffübergangskoeffizient	s. Sh _P -Zahl	m/s
ε	Porosität	V_{void}/V_{total}	-
η	dynamische Viskosität	$\tau/(du/dy)$	Pa·s
Δ_{BH}	Bildungsenthalpie	-	kJ/mol
Δ_{RH}	Reaktionsenthalpie	s. ¹⁾	kJ/mol
Δp	Druckverlust	s. p	Pa, mbar
Δr^*	entdimensionierte Schrittweite im Gitter	Gl. 11.50	-
ΔT_{ad}	adiabatische Temperaturerhöhung	$ \Delta_R H \cdot y_i / c_p$	K
Δt	Zeitintervall	-	s
Δx	Differenz des Vektors x zwischen 2 Iterationsschritten	Gl. 11.45	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	$-\dot{q}/(dT/dx)$	W/(m·K)
λ	Wellenlänge	u/f	nm, m
ν	kinematische Viskosität	η/ρ	m ² /s
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Faktor der Komponente i in der Reaktion j	-	mol
ρ	Dichte	m/V	kg/m ³

$\rho_{cat,eff}$	effektive Katalysatorschüttdichte im Feststoff	$m_{cat,act} / V_{cat,eff} = \rho_{cat,act} \cdot (1 - \varepsilon)$	kg/m ³
σ_i	Standardabweichung zwischen experimentellen und berechneten Wert der Komponente i	Gl. 4.34	-
σ^2	Varianz um den Mittelwert	Gl. 5.7	-
σ_θ^2	Entdimensionierte Varianz um den Mittelwert	Gln. 5.13, 5.14	-
θ	Entdimensionierte Zeit	Gl. 5.11	-
φ	Oberflächenbedeckung der Keramik mit Katalysator	A_{cat} / A_{total}	-
τ	Verweilzeit	Gl. 4.5, 4.6	s
τ	Schubspannung	F/A	Pa
τ_{mod}	modifizierte Verweilzeit	Gl. 4.9	g·s/cm ³
Γ_i	Infrarot-Extinktionskoeffizient der Komponente i	Gl. 11.8	m ² /mol
ψ	Wagner-Weisz-Wheeler-Zahl	Gl. 11.16	-
ξ	Druckverlustbeiwert	Gl. 4.1	-
$\xi_{i,j}$	Reaktionslaufzahl	$(n_{i,in} - n_i)_j / \nu_{i,j}$	mol

$$^1) \Delta_R H = (\nu_{i,j} \cdot \Delta_B H_i)_{Produkte} - (\nu_{i,j} \cdot \Delta_B H_i)_{Edukte}$$

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bezeichnung	Definition
Bo	Bodenstein-Zahl	konvektiver Stofftransport / diffusiver Stofftransport $= (u \cdot L) / D_{ax}$
Pe	Peclet-Zahl	konvektiver Stofftransport / diffusiver Stofftransport $= (u \cdot L) / D_{ax}$
Pe ₀	molekulare Peclet-Zahl	konvektiver Stofftransport / diffusiver Stofftransport $= (u_{duct} \cdot \bar{d}_P) / D_{i,j}$ (bezogen auf freies Gasvolumen, ortsunabhängiger Mittelwert)
Pe*, Pe**	modifizierte Peclet-Zahl	Gl. 11.49 b, Gl. 11.61
Re	Reynolds-Zahl	Trägheitskraft / Reibungskraft $= (u \cdot d_{hyd}) / \nu$
Re _P	Partikel-Reynolds-Zahl	Trägheitskraft / Reibungskraft $= (u \cdot \bar{d}_P) / \nu$
Sc	Schmidtzahl	Impulstransport / diffusiver Stofftransport $= v_i / D_{i,j}$
Sh _P	Partikel-Sherwood-Zahl	effektiver Stofftransport/ diffusiver Stofftransport $= (\beta \cdot \bar{d}_P) / D_{i,j}$

Indizes/Abkürzungen

Index/Abkürzung	Bedeutung
295	295 K = 22 °C
473	473 K = 200 °C
573	573 K = 300 °C
abs	absolut
amb	Umgebung
AVA	Abfallverbrennungsanlage
act	aktiv
adj	angepaßt / modifiziert
air	Luft
ax	axial
BET	Brunnauer-Emmet-Teller

bed	(Fest-)Bett
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
Bdg.	Bedingung(en)
cat	Katalysator
cal	berechnet
cap	Kopf
cascade	Kaskade
cell	(Meß-)Zelle
CSTR	<u>C</u> ontinuously <u>S</u> tirred <u>T</u> ank <u>R</u> eactor, idealer, kontinuierlich durchströmter Rührkessel
D/F	Dioxine/Furane
DGL	Differentialgleichungssystem
duct	leer, Leerrohr
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches
eff	effektiv
exp	experimentell
f	formal
filtr	Filtration
fuel	Brennstoff
Fixed Bed	Festbett
FTIR	Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie
Gl.	Gleichung
gas	Gas
geo	geometrisch
hyd	hydraulisch
in	Eintritt, Eingang
it	Iteration
i.N.	im Normzustand ($p_n = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T_n = 273,15 \text{ K}$)
Kap.	Kapitel
KW	Kohlenwasserstoff
k. A.	keine Angabe(n)

9. Symbolverzeichnis

Lit.	Literatur
ma%	Massenprozent
max	maximal
meas	gemessen
mod	modifiziert
mono	Monolith
n	Normzustand ($p_n = 1,013 \cdot 10^5$ Pa, $T_n = 273,15$ K)
obs	(experimentell) beobachtet
out	Austritt, Ausgang
Ox	Oxidation
ox	oxidierend
P	Partikel
para	Parameter
PFR	<u>Pl</u> ug <u>F</u> low <u>R</u> eactor, idealer Kolbenstromreaktor
pipe	Rohr
plan	plan/eben
pore	Pore
ppmv	<u>p</u> arts <u>p</u> er <u>m</u> illion (10^{-6}), volumenbezogen
press	Druck
R	Reaktion
rad	radial
Reactor	Reaktor
REM	Rasterelektronenmikroskop(isch)
red	reduzierend
ref	Referenz
rel	relativ
sat	Sättiger / Sättigung
SCR	<u>S</u> elective <u>C</u> atalytic <u>R</u> eduction, selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden
sep	separat
sim	simultan
slip	Schlupf

SNCR	<u>S</u> elective <u>N</u> on <u>C</u> atalytic <u>R</u> eduction, selektive nicht katalytische/thermische Reduktion
specif	spezifisch
spectro	Spektrometer
sponge	Schwamm
surf	Oberfläche
th	thermisch
tr.	trocken
total	gesamt
var	Variable(n)
void	hohl, Hohlraum
VOC	<u>V</u> olatile <u>O</u> rganic <u>C</u> ompounds, flüchtige organische Kohlenwasserstoffe
vol%	Volumenprozent

10. Literaturverzeichnis

Aposteolescu N., Geiger B., Hizbullah K., Jan M.T., Kureti S., Reichert D., Schott F., Weisweiler W.,

Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts, Appl. Catal. B: Environmental 62 (2005) 104-114

Baehr H.D., Stephan K.,

Wärme- und Stoffübertragung, 2. Aufl.,

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996

Bajohr S., Hoferer J., Reimert R., Schaub G.,

Thermische und katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in Rohgasen aus der Pyrolyse und aus der Vergasung von Biomasse,

DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“ 22.-24.04.2002, DGMK-Tagungsbericht 2002-2, 2002, 167-174

Bajohr S.,

Untersuchungen zur Propanpyrolyse unter den Bedingungen der Vakuum-/ Gasaufkohlung von Stahl,

Dissertation, Universität Karlsruhe,

Shaker Verlag, Aachen, 2003

Bauerle G. L., Wu S., C, Nobe K.,

Parametric and Durability Studies of NO_x Reduction with NH₃ on V₂O₅ Catalysts, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17 (2) (1978 a) 117-122

Bauerle G. L., Wu S., C, Nobe K.,

Parametric and Durability Studies of NO_x Reduction with NH₃ on Fe-Cr Oxide Catalysts,

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17 (2) (1978 b) 123-128

Baumbach G.,

Luftreinhaltung, 3. Aufl.,

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994

Baumbach G., Zuberbühler U., Siegle V., Hein K. R.G.,

Luftverunreinigungen aus gewerblichen und industriellen Biomasse- und Holzfeuerungen,

ecomед Verlagsgesellschaft, Landsberg, 1997

Baerns M., Hofmann H., Renken A.,

Chemische Reaktionstechnik, 2. Aufl.,

Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992

- Beeckman J.W., Hegedus L.L.,
Design of Monolith Catalysts for Power Plant NO_x Emission Control,
Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 969-978
- Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Lapina O.B.,
Amoxidation of methylpyrazine over V-Ti oxide system,
Catal. Today 61 (2000) 173-178
- Bonte J.L., Fritsky K.J., Plinke M.A., Wilken M.,
Catalytic destruction of PCDD/F in a fabric filter: experience at a municipal waste
incinerator in Belgium,
Waste Management 22 (2002) 421-426
- Bosch H., Janssen F.J.,
Catal. Today 2 (4) (1988) 369-532
- BP
Frontiers, The BP magazine of technology and innovation, December (2004) 35-38
- Brauer H. (Hrsg.) et al.,
Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik Band 1,
Emissionen und ihre Wirkungen,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996
- Brandimarte P.,
Numerical Methods in Finance – A MatLab[®]-Based Instruction,
Wiley&Sons, New York, 2002
- Bronstein J., Semendjajew K., Musiol G., Mühlig H.,
Taschenbuch der Mathematik,
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1995, 758-759
- Brötz W., Schönbacher A.,
Technische Chemie I, Grundverfahren,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982
- Buciuman F. C., Kraushaar-Czarnetzki B.,
Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the
Morphology,
Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 1863-1869

Bunton R.F., Wainwright M.S., Westerman D.W.P.,
Kinetic Modelling of the Oxidation of Naphthalene over an industrial Catalyst,
Proceedings of the CHEMECA 84, 12th Australian Chemical Engineering Conference,
Melbourne, Australia, Aug. 26-29th 1984, Paper 14d

Busca G., Lietti L., Ramis G., Berti F.,
Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by
ammonia over oxide catalysts: A review,
Appl. Catal. B: Environmental 18 (1998) 1-36

Busca G., Baldi M., Pistarino C., Gallardo Amores J.M., Sanchez Escribano V.,
Finocchio E., Romezzano G., Bregani F., Toledo G.P.,
Evaluation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ and alternative SCR catalysts in the abatement of
VOCs,
Catal. Today 53 (1999) 525-533

BWK – Energie- und Fachmagazin, VDI-Verlag, Düsseldorf

Zitierte Artikel:

BWK 54 (6) (2002) 29

BWK 55 (12) (2003) 19

BWK 56 (6) (2004) 18

BWK 57 (5) (2005) 15

Carnö J., Berg M., Järås S.,
Catalytic abatement of emissions from small-scale combustion of wood,
Fuel 75 (8) (1996) 959-965

CIEMAT,
interne Mitteilung, 2003-2005

Chen J. P., Yang R. T.,
Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of
nitric oxide with ammonia,
Appl. Catal. A: General 80 (1992) 135-148

Choi J.-H., G.-H. Ahn,
Preparation of Catalytic Filter for the Simultaneous Treatment of NO_x and Particulate,
Proceedings of 4th Int. Symposium on Coal Combustion, Beijing, 1999, 197-201

Choi J.-H., Kim S.-K., Ha S.-J., Park Y.-O.,
The Preparation of V₂O₅/TiO₂ Catalyst Supported on the Ceramic Filter Candle for
Selective Reduction of NO,
Korean J. Chem. Eng. 18 (4) (2001 a) 456-462

Choi J.-H., Kim S.-K., Bak Y.-C.,
The Reactivity of V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 Catalyst Supported on a Ceramic Filter Candle for
Selective Reduction of NO,
Korean J. Chem. Eng. 18 (5) (2001 b) 719-724

Choi J.-H., Kim J.-H., Scott J., Chiang K., Amal R.,
Preparation of high porous Pt- V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 / SiC Filter for simultaneous removal of
NO and particulates,
Advanced Gas Cleaning Technology, edited by Karaoka C., Makino H. and Kamiya
H., Jugei Shobo, Tokyo (ISBN 4-915245-61-6), Proceedings of 6th Int. Symposium &
Exhibition on Gas Cleaning at High Temperatures, Osaka, Japan, Oct. 20-22th 2005,
2005, 45-52

Choi J. I., Kim S. T., Lee J. C., Mun S. H., Hong M. S.,
Simultaneous Removal of Particulates and NO_x Using Catalyst Impregnated Fibrous
Ceramic Filters,
Proceedings of 5th Int. Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures,
Morgantown (WV), USA, Sept. 17-22th 2002, 2002, 5-17/18

Chu P., Downs B., Holmes B.,
Sorbent and Ammonia Injection at Economizer Temperatures Upstream of a High-
Temperature Baghouse,
Environmental Progress 9 (3) (1990) 149-155

Ciccolella D.E, Otchy T.G.,
Case History: Catalytic System Abates VOCs and NO_x ,
Environm. Progr. 21 (2) (2002) 121-126

Cobb D., Glatch L., Ruud J., Snyder S.,
Application of Selective Catalytic Reduction (SCR) Technology for NO_x Reduction
From Refinery Combustion Sources,
Environm. Progr. 10 (1) (1991) 49-59

Concepción P., Botella P., López Nieto J.M.,
Catalytic and FT-IR study on the reaction pathway for oxidation of propane and
propylene on V- or Mo-V-based catalysts,
Appl. Catal. A: General 278 (2004) 45-56

Corella J., Toledo J.M.,
Testing Total Oxidation Catalysts for Gas Cleanup in Waste Incineration at Pilot
Scale,
Ind. Eng. Chem. Res. 41 (5) (2002) 1171-1181

Danckwerts P.V.,

Continuous flow systems-Distribution of residence times,
Chem. Eng. Sci. 2 (1) (1953) 1-13

Dittler A.,

Gasreinigung mit starren Oberflächenfiltern – Erscheinungsformen und Auswirkungen unvollständiger Filterregenerierung,
Dissertation, Universität Karlsruhe, Shaker Verlag, Aachen, 2001

Draelants D.J.,

High temperature removal of tars from biomass gasification gas with a catalytic candle filter,
Dissertation, Vrije Universiteit Brussel, 2001

Doyle J.B., Pirsh E.A., Downs W.,

Babcock & Wilcox, Integrated injection and bag filter house system for SO_x-NO_x-particulate control with reagent/catalyst regeneration,
U.S. Patent 4793981, 1988

DVGW-Arbeitsblatt G260, 2000

Engelen K., Zhang Y., Draelants D.J., Baron G.V.,

A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H₂S,
Chem. Eng. Sci. 58 (3-6) (2003) 665-670

Everaert K., Baeyens J.,

Catalytic combustion of volatile organic compounds,
Journal of Hazardous Materials B109 (2004) 113-139

Ferrandon M.,

Mixed metal oxide - noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide,
Dissertation, Kungl. Tekniska Högskolan (KTH) Stockholm, 2001

Ferreira R.S.G, de Oliveira P.G.P, Noronha F.B.,

Characterization and catalytic activity of Pd/V₂O₅/Al₂O₃ catalysts on benzene total oxidation,
Appl. Catal. B: Environmental 50 (2004) 243-249

Fino D., Russo N., Saracco G., Specchia V.,

A multifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NO_x from incinerator flue gas,
Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5329-5336

Finocchio E., Baldi M., Busca G., Pistarino C., Romezzano G., Bregani F., Toledo G.P.,

A study of the abatement of VOC over V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 and alternative SCR catalysts, Catal. Today (2000) 261-268

Fogler H.S.,

Elements of Chemical Reaction Engineering,
Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1986

Frey R., Koller F., Hilligardt T.,

Einsatz von Keramikfiltern in Müllverbrennungsanlagen,
Umwelt 28 (11/12) (1998) 23-25

Garcia T., Solsona B., Murphy D.M., Antcliff K.L., Taylor S.H.,

Deep oxidation of light alkanes over titania-supported palladium/vanadium catalysts,
J. Catal. 229 (2005) 1-11

Garcia T., Solsona B., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Taylor S. H.,

Total oxidation of volatile organic compounds by vanadium promoted palladium-titania catalysts: Comparison of aromatic and polyaromatic compounds,
Appl. Catal. B: Environmental 62 (2006) 66-76

Görner K., Hübner K. (Hrsg.),

Gasreinigung und Luftreinhaltung,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002

Hagenmaier H.,

In Fortschritte bei der thermischen, katalytischen und sorptiven Abgasreinigung,
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1989, 239-254

Hagenmaier H., Mittelbach G.,

Versuche zum katalytischen NO_x - und Dioxinabbau im Abgas einer Hausmüll-
verbrennungsanlage,
VGB Kraftwerkstechnik 70 (6) (1990) 491-493

Heidenreich S., Nacken M.,

Kombinierte Partikelabscheidung und Entfernung von Teeren mittels katalytischer
Filterelemente,
Chem. Ing. Techn. 76 (10) (2004) 1508-1512

- Heidenreich S., Nacken M., Hackel M., Schaub G.,
Catalytic Filter for combined particle separation and NO_x removal from gas streams,
Advanced Gas Cleaning Technology, edited by Karaoka C., Makino H. and Kamiya
H., Jugei Shobo, Tokyo (ISBN 4-915245-61-6), Proceedings of 6th Int. Symposium &
Exhibition on Gas Cleaning at High Temperatures, Osaka, Japan, Oct. 20-22th 2005,
2005, 31-36
- Hums E.,
Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic
community and catalyst manufacturers,
Catal. Today 42 (1998) 25-35
- Hübner K., Pape A., Weber E. A.,
Simultaneous Removal of Gaseous and Particulate components from Gases by
Catalytically Ceramic Filters,
Proceedings of 3th Int. Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures,
Karlsruhe, Germany, Sep. 18-20th 1996, 1996, 267-277
- Huuhtanen J., Andersson S.L.T.,
Oxidation of toluene over V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts,
Appl. Catal. A: General 98 (1993) 159-171
- INESCOP (Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas),
interne Mitteilung, 2003-2005
- Inomata M., Miyamoto A., Ui T., Kobayashi K., Murakami Y.,
Activities of V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅/Al₂O₃ Catalysts for the Reaction of NO and NH₃ in
the Presence of O₂,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21(3) (1982) 424-428
- Janssen F.J., Van den Kerkhof F., Bosch H., Ross J.J.,
a) Phys. Chem. 91 (1987) 5931
b) Phys. Chem. 91 (1987) 6633
- Janssen F.J.,
Environmental Catalysis – Stationary Sources
Hrsg. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J.,
Environmental Catalysis – Stationary Sources, Handbook of Heterogeneous
Catalysis, Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, Chapter 1.2, 1633-1667
- Jones J., Ross J.R.H.,
The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal
of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gas,
Catal. Today 35 (1997) 97-105

- Käferstein P., Möhring S., Köstler D.,
Simultane Staub- und Schadgasabscheidung mittels katalytisch aktivierter
faserkeramischer Filter,
Chem. Ing. Techn. 70 (7) (1998) 867-870
- Kaltschmitt M., Hartmann H. (Hrsg.) et al.,
Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001
- Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A.,
Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction
of nitric oxide with ammonia,
App. Catalysis B: Environmental 3 (1994) 173-189
- Kim M. R., Kim D. H., S. I. Woo,
Effect of V₂O₅ on the catalytic activity of Pt-based diesel oxidation catalyst,
Appl. Catal. B: Environmental 45 (2003) 269-279
- Kleine-Möllhoff P., Plinke M., Wilken M.,
Katalytische Filtration – Dioxinzerstörung im Gewebefilter, VDI Seminar „BAT- und
preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionminimierungstechniken – BAT-Feinstentstau-
bung – neuer Hg-Grenzwert – neuartige Dioxinzerstörungstechniken“, 1999
- Krishnan A.T., Boehman A.L.,
Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia at low temperatures,
Appl. Catal. B: Environmental 18 (1998) 189-198
- Koebel M., Elsener M.,
Oxidation of Diesel-Generated Volatile Organic Compounds in the Selective Catalytic
Reduction Process,
Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3864-3868
- Kudlac G.A., Farthing G.A., Szymanski T., Corbett R.,
SNRB Catalytic Baghouse Laboratory Pilot Testing,
Environmental Progress 11 (1) (1992) 33-38
- Kumthekar M.W., Ozkan U.S.,
Use of isotopic transient techniques in the study of NO reduction reactions
Appl. Catal. A: General 151 (1) (1997) 289-303
- Lee J.-S., Shin K.-H., Shin M.-C., Cho D.-H., Lee H.-S.,
Properties of Catalytic Filter for the Hot Gas Cleaning,
Materials Science Forum 449-452 (2004) 1181-1184

- Leibold H., Hornung A., Seifert H.,
HTHP Syngas Cleaning Concept of Two Stage Biomass Gasification for FT
Synthesis,
Advanced Gas Cleaning Technology, edited by Karaoka C., Makino H. and Kamiya
H., Jugei Shobo, Tokyo (ISBN 4-915245-61-6), Proceedings of 6th Int. Symposium &
Exhibition on Gas Cleaning at High Temperatures, Osaka, Japan, Oct. 20-22th 2005,
2005, 431-438
- Levenspiel O.,
Chemical Reaction Engineering, 3rd edition,
Wiley & Sons, New York, 1999
- Lichtenberger J., Amiridis M.D.,
Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V₂O₅/TiO₂ catalysts,
J. Catal. 223 (2004) 296-308
- Lietti L., Forzatti P.,
Heter. Chem. Rev. 3 (1996) 33
- Lintz H. G., Turek T.,
Intrinsic kinetics of nitric oxide reduction by ammonia on a vanadia-titania catalyst,
Appl. Catal. A: General 85 (1992) 13-25
- Ma L., Verlest H., Baron G.V.,
Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a
catalytic filter,
Catal. Today 105 (2005) 729-734
- Madison Filters,
Cerafil – the most effectual TopKat,
Filtration+Separation October (2005) 12
- Matatov-Meytal Y., Sheintuch M.,
Review – Catalytic fibers and cloths,
Appl. Catal. A: General 231 (2002) 1-16
- Mendyka B., Rutkowski J.D.,
Study of the effect of hydrochloric acid on the activity of platinum catalysts,
Environ. Prot. Eng. 10 (1984) 5-20
- Nacken M., Heidenreich S., Hackel M., Schaub G.,
Catalytic Activation of Ceramic Filter Elements for Combined Particle Separation,
NO_x Removal and VOC Total Oxidation,
Appl. Catal. B: Environmental 70 (2007) 370-376

Ness S.R., Dunham G.E., Weber G.F., Ludlow D.K.,
SCR Catalyst-Coated Fabric Filters for Simultaneous NO_x and High-Temperature
Particulate Control,
Environmental Progress 14 (1) (1995) 69-73

Odenbrand I., Gabrielsson P., Brandin J., Andersson L.,
Effect of water vapor on the selectivity in the reduction of nitric oxide with ammonia
over vanadia supported on silica-titania,
Appl. Catal. 78 (1991) 109-123

Otake T., Kunigita E.,
Mixing characteristics of irrigated packed towers,
Kagaku Kogaku 22 (1958) 144

Pall Schumacher,
Interne Mitteilung, 2005

Papula L.,
Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler,
4. Auflage, Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, 1994

Pasel J., Käbner P., Montanari B., Gazzano M., Vaccari A., Makowski W., Lojewski
T., Dziembaj R., Papp H.,
Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for
the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃
Appl. Catal. B: Environmental 18 (1998) 199-213

Petrosious S.C., Drago R.S., Young V., Grunewald G.C.,
Low-Temperature Decomposition of Some Halogenated Hydrocarbons Using Metal
Oxide/ Porous Carbon Catalysts,
J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6131-6137

Pirsh E. A.,
Babcock & Wilcox, Filter house and method for simultaneously removing NO_x and
particulate matter from a gas stream,
U.S. Patent 4220633, 1980

Pirsh E.A.,
Babcock & Wilcox, Filter house having catalytic filter bags for simultaneously
removing NO_x and particulate matter from a gas stream,
U.S. Patent 4309386, 1982

Ramis G., Yi. L., Busca G., Turco M., Kotur E., Willey R.J.,
Adsorption, activation and Oxidation of Ammonia over SCR Catalysts,
J. Catal., 157 (1995) 523-535

Reitzmann A., Patcas F.C., Kraushaar-Czarnetzki B.,
Keramische Schwämme – Anwendungspotential monolithischer Netzstrukturen als
katalytische Packungen,
Chem. Ing. Techn. 78 (7) (2006) 885-898

Roduit B., Wokaun A., Baiker A.,
Global Kinetic Modeling of Reactions Occurring during selective Catalytic Reduction
of NO by NH₃ over Vanadia/Titania-Based Catalysts,
Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 4577-4590

Salmi T., Romanainen J. J.,
A novel exit boundary condition for the axial dispersion model,
Chem. Eng. Process. 34 (1995) 359-366

Saracco G., Montanaro L.,
Catalytic Ceramic Filters for Flue Gas Cleaning. 1. Preparation and Characterization,
Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995 a) 1471-1479

Saracco G., Montanaro L.,
Catalytic Ceramic Filters for Flue Gas Cleaning. 2. Catalytic Performance and
Modeling Thereof,
Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995 b) 1480-1487

Saracco G., Specchia V.,
Studies on Sol-Gel Derived Catalytic Filters,
Chem. Eng. Sci. 50 (21) (1995) 3385-3394

Saracco G., Specchia V.,
Catalytic Filters for Flue Gas Cleaning,
Structured Catalysts and Reactors, edited by Cybulski, A., Moulijn, J.A.,
Marcel Dekker Inc., Oxford (UK), 1998 a, 417-434

Saracco G., Specchia V.,
Simultaneous removal of nitrogen oxides and fly-ash from coal-based power-plant
flue gases,
Applied Thermal Engineering 18 (1998 b) 1025-1035

- Saracco G.,
Coupling Catalysts and High-Temperature Resistant Filters,
Proceedings of 4th Int. Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures,
Karlsruhe, Germany, Sept. 1999, 1999, 627-640
- Saracco G., Specchia V.,
Catalytic filters for the abatement of volatile organic compounds,
Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 897-908
- Schaub G.,
Rauchgasreinigung mit Reststoffbehandlung und Wertstoffgewinnung in der Abfall-
verbrennung – Stand und Tendenzen,
Chem. Ing. Techn. 68 (1996) 1424-1431
- Schaub G., Unruh D., Wang J., Turek T.,
Kinetic analysis of selective catalytic NO_x reduction (SCR) in a catalytic filter,
Chem. Eng. Process. 42 (2003) 365-371
- Schaub G., Wang J.,
interner Projektbericht, 1999
- Schulz H., Mädler L., Strobel R., Jossen R., Pratsinis S. E.,
Independent control of metal cluster and ceramic particle characteristics during one-
step synthesis of Pt/TiO₂,
J. Mater. Res. 20 (9) (2005) 2568-2577
- Schwidder M., Kumar M.S., Klementiev K., Pohl M.M., Brückner A., Grünert W.,
Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content, I. Relations
between active site structure and catalytic performance,
J. Catal. 231 (2005) 314-330
- Schwister K. et al.,
Taschenbuch der Umwelttechnik,
Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2003
- Shie J-L., Chang C-Y., Chen J-H., Tsai W-T., Chen Y-H., Chiou C-S., Chang C-F.,
Catalytic oxidation of naphthalene using a Pt/Al₂O₃ catalyst,
Appl. Catal. B: Environmental 58 (2005) 289-297
- Simell P., Kurkela E., Ståhlberg P., Hepola J.,
Catalytic hot gas cleaning of gasification gas,
Proceedings of the 1st world Congress on Environmental Catalysis (Pisa, Italy),
Hrsg. Centi G. et al., 1995, 41

Singoredjo L., Korver R., Kapteijn F., Moulijn J.,
Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic
reduction of nitric oxide with ammonia,
Appl. Catal. B: Environmental 1 (1992) 297-316

Spivey J.J.,
Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics,
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 2165-2180

Startin A., Elliott G.,
New and improved Hot Gas Filters for Difficult Applications,
Advanced Gas Cleaning Technology, edited by Karaoka C., Makino H. and Kamiya
H., Jugei Shobo, Tokyo (ISBN 4-915245-61-6), Proceedings of 6th Int. Symposium &
Exhibition on Gas Cleaning at High Temperatures, Osaka, Japan, Oct. 20-22th 2005,
2005, 324-331

Stoll M., Furrer J., Seifert H., Schaub G., Unruh D.,
Effect of flue gas composition on the catalytic destruction of chlorinated aromatic
compounds with a V-oxide catalyst,
Waste Management 21 (2001) 457-463

Sun Q., Gao Z. X., Chen H. Y., Sachtler W. M. H.,
Reduction of NO_x with Ammonia over Fe/MFI: Reaction Mechanism Based on
Isotopic Labeling,
J. Catal. 201 (2001) 89-99

Tang D.,
Investigations on Diffusion and Dispersion in Reacting Gas/Solid-Systems,
Combined Use of Reaction Engineering Methods and NMR-Techniques,
Dissertation, Technische Hochschule Aachen,
Shaker Verlag, Aachen, 2004

Thomé-Kozmiensky K.J. (Hrsg.),
Thermische Abfallbehandlung,
EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, 1994, 552-574

Tichenor B.A., Palazzolo M.A.,
Destruction of Volatile Organic Compounds via Catalytic Incineration,
Environ. Progress 6 (3) (1987) 172-176

Turco M., Lisi L., Pirone R.,
Effect of water on the kinetics of nitric oxide reduction over a high-surface-area
V₂O₅/TiO₂ catalyst,
Appl. Catal. B: Environmental 3 (1994) 133-149

Turek T.,
Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid in einem rotierenden Wärmeübertrager,
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1992

Vassileva M., Andreev A., Dancheva S., Kotsev N.,
Complete Catalytic Oxidation of Benzene Over Supported Vanadium Oxides Modified by Palladium,
Appl. Catal. 49 (1989) 125-141

Vassileva M., Andreev A., Dancheva S.,
Complete catalytic oxidation of benzene over supported vanadium oxides modified by silver,
Appl. Catal. 69 (1991) 221-234

Vesuvius,
Informationsschrift über die technischen Eigenschaften der angebotenen keramischen Schwämme, 2005

VDI-Richtlinie 3926,
Prüfung von Filtermedien für Abreinigungsfilter, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994

VDI-Wärmeatlas,
6. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991

VDI-Nachrichten,
„Grüner Strom“ aus Biomasse, 2. Juli 1999

Wainwright M.S., Ali H., Bridgewater A.J., Chaplin R.P.,
The Formation of 1,2-Naphthoquinone in the Vanadia-catalysed Oxidation of Naphthalene,
Journal of Molecular Catalysis 38 (1986) 383-385

Wang J.,
Kombinierte Gasreinigung in Gas-Partikel-Oberflächenfiltern –
Modelluntersuchungen zur Sorption und katalytischen Umsetzung in Rauchgasen,
Dissertation, Universität Karlsruhe,
Shaker Verlag, Aachen, 2003

Weber G.F., Dunham G., Laudal D., Ness S., Schelkoph G.,
Catalytic Fabric Filtration for Simultaneous NO_x and Particulate Control,
Final Report, DOE Contract-No. DE-AC22-90PC90361, U.S. Dept. of Energy,
Pittsburgh Energy Tech. Ctr., 1994

Weber R., Sakurai T., Hagenmaier H.,
Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-
based V₂O₅-WO₃ catalysts,
Appl. Catal. B: Environmental 20 (4) (1999) 249-256

Weber R., Sakurai T.,
Low temperature decomposition of PCB by TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalyst:
evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the first step of
oxidative destruction of chlorinated aromatics,
Appl. Catal. B: Environmental 34 (2001) 113-127

Wehner J.F., Wilhelm R.H.,
Boundary conditions of flow reactor,
Chem. Eng. Sci. 6 (1956) 89-93

Wen C.Y., Fan, L.T.,
Models for Flow Systems and Chemical Reactors,
Chemical Processing and Engineering, edited by Albright, L.F., Maddox, R.N.,
McKetta, J.J.,
Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1975, Vol. 3

Wicke E.,
Einführung in die physikalische Chemie,
2. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden, 1980

Willey R. J., Lai H., Peri J.B.,
Investigation of iron oxide-chromia-alumina aerogels for the selective catalytic
reduction of nitric oxide by ammonia,
J. Catal. 130 (2) (1991) 319-331

Willi R., Maciejewski M., Göbel U., Köppel R.A., Baiker A.,
Selective Reduction of NO by NH₃ over Chromia on Titania Catalyst: Investigation
and Modelling of the Kinetic Behavior,
J. Catal. 166 (1997) 356-367

Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A.,
Structured combustion catalysts based on sintered metal fibre filters,
Appl. Catal. B: Environmental 43 (2003) 217-227

Zhao Z., Yamada Y., Ueda A., Sakurai H., Nakagawa K., Kobayashi T.,
Oxidation of ethane into acetaldehyde and acrolein over silica containing cesium and
a very small amount of additives,
Appl. Catal. A: General 196 (2000 a) 37-42

Zhao Z., Yamada Y., Teng Y., Ueda A., Nakagawa K., Kobayashi T.,
Selective Oxidation of Ethane to Acetaldehyde and Acrolein over Silica-Supported
Vanadium Catalysts Using Oxygen as Oxidant,
J. Catal. 190 (2000 b) 215-227

11. Anhang

11.1 Ergänzungen zur experimentellen Arbeit an der KinMoRe-Laborapparatur

11.1.1 Fehlerbetrachtung

Zur Beurteilung der Meßfehler werden zunächst die Einzelfehler der in der Laborapparatur verwendeten Anlagenkomponenten betrachtet und in Tabelle 11.1 dargestellt.

Tab. 11.1 Relative Fehler der verwendeten Anlagenkomponenten für den Volumenanteil

	Relativer Fehler $err_{i,rel} = \frac{ \Delta i }{i}$	Absoluter Fehler $err_{i,abs} = \Delta i $
FTIR-Analysator		
direkte Messung auf Referenzwert ¹⁾	2 %	
Interpolation zwischen 2 Referenzen ¹⁾ für $y_i < 100$ ppmv ²⁾	2 %	± 5 - 10 ppmv
Prüfgasflaschen ¹⁾	2 %	
Massendurchflußregler ²⁾	1 %	
Sättiger ²⁾	≤ 5,7 %	

¹⁾ Herstellerangaben

²⁾ eigene Bestimmung

Der relative Gesamtmeßfehler der Volumenanteile $err_{rel,total}$ in der Laborapparatur beläuft sich somit auf 7 %. Um den Fehler für abgeleitete Größen aus den Meßergebnissen wie z.B. dem Umsatz bestimmen zu können, muß das Fehlerfortpflanzungsgesetz angewandt werden.

Die in der Tabelle 11.1 dargestellten Relativfehler für die Massendurchflußregler und den Sättiger wurden ebenfalls mittels Fehlerfortpflanzung ermittelt (s. dazu auch Kap. 11.1.7).

Angewandt für Umsatz und Selektivität ergibt sich gemäß Gleichung 4.12 und 4.13 nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz (Papula 1994) für den mittleren Fehler des Mittelwertes ΔX und ΔS , abhängig vom relativen Gesamtfehler der Volumenanteile $err_{rel,total}$:

$$\Delta X_i = \sqrt{\left(\frac{dX_i}{dy_{i,in}} \cdot (y_{i,in} \cdot err_{rel,total}) \right)^2 + \left(\frac{dX_i}{dy_{i,out}} \cdot (y_{i,out} \cdot err_{rel,total}) \right)^2} \quad (\text{Gl. 11.1 a})$$

$$\Delta S_{i,j} = \sqrt{\sum_{l=i}^j \left(\left(\frac{dS_{i,j}}{dy_{i,out}} \cdot (y_{i,out} \cdot err_{rel,total}) \right)^2 + \left(\frac{dS_{i,j}}{dy_{l,in}} \cdot (y_{l,in} \cdot err_{rel,total}) \right)^2 \right)} \quad (\text{Gl. 11.1 b})$$

den Maximalfehler ΔX_{\max} und ΔS_{\max} :

$$\Delta X_{i,\max} = \left| \left(\frac{dX_i}{dy_{i,in}} \right) \cdot (y_{i,in} \cdot err_{rel,total}) \right| + \left| \left(\frac{dX_i}{dy_{i,out}} \right) \cdot (y_{i,out} \cdot err_{rel,total}) \right| \quad (\text{Gl. 11.2 a})$$

$$\Delta S_{i,j} = \sum_{l=i}^j \left(\left| \frac{dS_{i,j}}{dy_{l,out}} \cdot (y_{l,out} \cdot err_{rel,total}) \right| + \left| \frac{dS_{i,j}}{dy_{l,in}} \cdot (y_{l,in} \cdot err_{rel,total}) \right| \right) \quad (\text{Gl. 11.2 b})$$

wobei

$$err_{rel,total} = \sum err_{i,rel} \quad \text{bzw.} \quad err_{rel,total} = \frac{err_{i,abs}}{y_{i,out/in}} \quad (\text{Gl. 11.3})$$

Rechnerisch ergeben sich damit die in Tabelle 11.2 dargestellten Fehler. Experimentell wurde ein niedrigerer mittlerer Fehler festgestellt. Dies zeigt, daß die von den Herstellern angegeben Toleranzen einen entsprechenden Sicherheitszuschlag beinhalten. Die für die Druckmessung relevanten Fehlergrenzen sind in Kapitel 4.2.2.2 gegeben.

Tab. 11.2 Berechnete und experimentell durch Wiederholungsmessungen ermittelte Fehler für Umsatz und Selektivität

	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Maximalfehler
berechnet		
ohne Sättiger	0,5 – 18,8 %	1,9 – 26,3 %
mit Sättiger	2,2 – 27,5 %	2,4 – 44 %
experimentell ermittelt		
ohne Sättiger	4 – 8 %	
mit Sättiger	< 16 %	

11.1.2 Umrechnung der Normkonzentration auf die gesetzliche H₂O- und O₂-Bezugskonzentration

Die Umrechnung der gemessenen Rauchgaskonzentration $y_{i, meas}$ auf die gesetzlich vorgeschriebene Referenzkonzentration von $y_{\text{H}_2\text{O}, ref} = 0 \text{ vol } \%$ und $y_{\text{O}_2, ref} = 11 \text{ vol } \%$ (für den Fall der Abfallverbrennung) erfolgt über folgende Gleichungen:

Umrechnung auf „trockenen“ Zustand:

$$y_{i,ref,H_2O} = y_{i,meas} \cdot \frac{1}{1 - y_{H_2O,meas}} \quad (\text{Gl. 11.4})$$

Umrechnung auf 11 vol% O₂:

$$y_{i,ref,O_2} = y_{i,meas} \cdot \frac{0,21 - 0,11}{0,21 - y_{O_2,meas}} \quad (\text{Gl. 11.5})$$

11.1.3 Voruntersuchungen an zerkleinerten Filtersegmenten

Der Vergleich der NO-Umsätze für die einzelnen Partikelfractionen in Abbildung 11.1 zeigt, daß es durch Zerkleinerung des katalytischen Filtersegmentes zu einem unerwünschten Nebeneffekt kommt.

Der Umsatz von Fraktion 2 ($0,1 < d_p < 0,25 \text{ mm}$) ist trotz kleinerer mittlerer Korngröße geringer als der von Fraktion 1 ($0,25 < d_p < 2 \text{ mm}$) mit gröberen Partikeln. Fraktion 3 ($20 < d_p < 100 \mu\text{m}$) hingegen zeigt deutlich höhere Umsätze als die ersten beiden Fraktionen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß Katalysator aus Fraktion 2 stark abgerieben und zerkleinert wird, dabei zusätzliche Katalysatoroberfläche entsteht, die sich in Fraktion 3 mit den feinsten Partikeln wiederfindet.

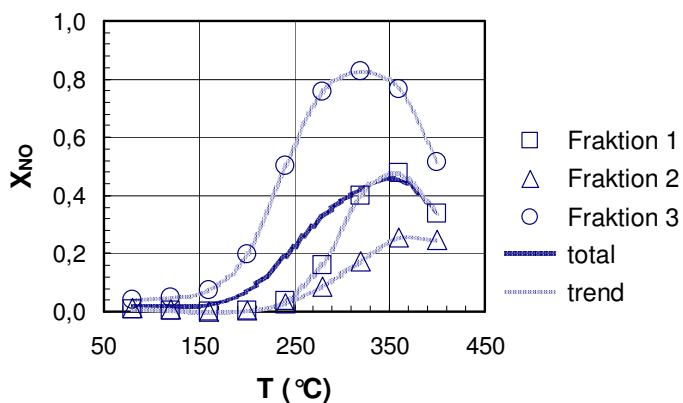


Abb. 11.1 Beispiel der Aktivitätsbestimmung eines zerkleinerten katalytischen Filtersegmentes, total: Referenzaktivität für das Screening der verschiedenen Proben berechnet durch Wichtung der einzelnen NO-Umsätze mit dem jeweiligen Massenanteil, Versuchsbedingungen: siehe Tab. 4.3.

11.1.4 Grundlagen und Durchführung der FTIR-Spektroskopie

Die Anwendung der Infrarotspektroskopie in der Analytik beruht auf der Transmission bzw. der Absorption spezifischer Wellenlängen. Zur quantitativen Bestimmung der Transmission T wird die jeweils gemessene Intensität I auf eine Referenzintensität I_0 (Nullspektrum) bezogen:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Gl. 11.6})$$

Die Absorption A berechnet sich aus dem dekadischen Logarithmus der reziproken Transmission zu:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\frac{I_0}{I} \quad (\text{Gl. 11.7})$$

Zur Analyse wird dabei der Wellenzahlbereich von 700 - 4200 cm^{-1} (reziproker Wellenlängenbereich von $\lambda = 2400\text{-}14300$ nm) untersucht, so daß charakteristische Infrarot-Spektren erstellt werden können.

Mittels des Lambert-Beer-Gesetzes kann aus der gemessenen Absorption die spezifische Gaskonzentration einer Komponente in der Meßzelle c_i bestimmt werden:

$$A_i = \Gamma_i \cdot c_i \cdot L \quad (\text{Gl. 11.8})$$

Der Extinktionskoeffizient Γ ist dabei für ein gegebenes Molekül und Wellenlänge konstant (L : Länge der Meßzelle).

Um über den genannten Wellenlängenbereich messen zu können, muß ein entsprechendes Infrarotspektrum im sogenannten Interferometer zunächst erzeugt werden. Dazu wird der erzeugte Lichtstrahl aus der Infrarotquelle moduliert. Da CO_2 und H_2O aus der Umgebung das Spektrum beeinflussen wird das Interferometer mit N_2 gespült (s. Kap. 4.2.2.2). Zur Referenzierung des so erhaltenen Spektrums wird ein parallel aufgenommenes Laser-Interferogramm herangezogen. Mittels Fourier-Transformation kann aus dem modulierten, referenzierten Meßspektrum das gewünschte Transmissionsspektrum berechnet werden. Zu einem detaillierteren Verständnis sei auf das Handbuch oder die Internetseiten des Herstellers verwiesen (Fa. TEMET, Finnland, Vertrieb in Deutschland durch die Fa. Ansyco, Karlsruhe).

Wie in Kapitel 4.2.2.2 dargestellt, werden zur Auswertung der gemessenen Infrarotspektren entsprechende spezifische Referenzspektren benötigt. Die Anzahl der nötigen Referenzspektren hängt dabei vom sogenannten Linearitätsverhalten der einzelnen Gaskomponenten ab. Kohlenwasserstoffe zeigen in Abhängigkeit der Konzentration ein lineares Verhalten der spezifisch gemessenen Amplituden. Eine quantitative Bestimmung ist über einen weiten Bereich durch Interpolation somit gut möglich. Andere Gaskomponenten wie z.B. CO und NO besitzen stark nichtlineares Verhalten. Eine anwendbare Interpolation kann hierbei nicht über einen weiten Meßbereich erfolgen. Der zu untersuchende Meßbereich wird dazu in sinnvoll linearisierbare, vom Auswertungsprogramm durch entsprechende Korrelationen berechenbare Abschnitte unterteilt.

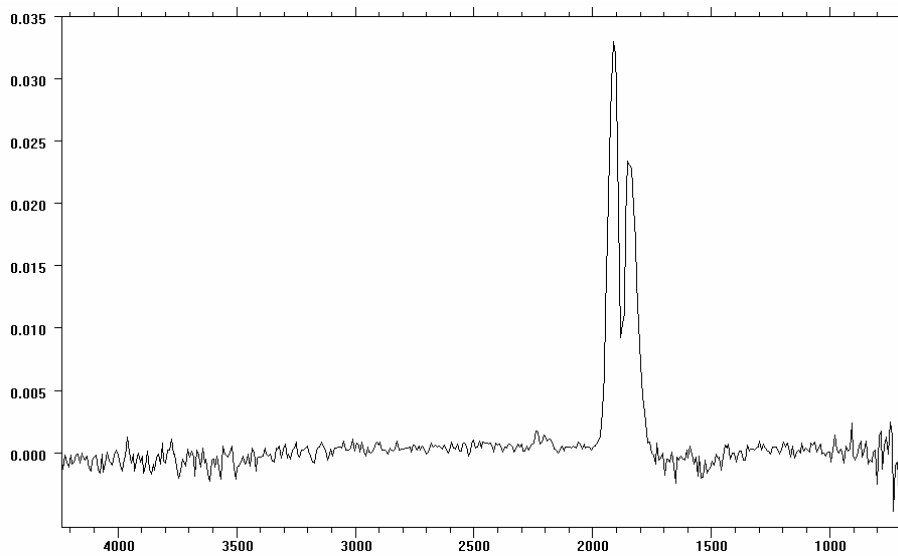
Es wurden, je nach Gaskomponente, Referenzspektren vom Hersteller übernommen oder selber aufgenommen. Über die in Kapitel 4.2.2.2 dargestellte Mischeinheit konnten dafür die gewünschten Konzentrationen eingestellt werden. Die Aufnahme der Referenzspektren erfolgt mit einem Volumenstrom von 120 l/h i.N. (s. Kap. 4.2.3.1). Zur spezifischen Auswertung müssen entsprechende Wellenlängenbereiche angegeben werden. Bei einer Überlagerung (Interferenz) mit anderen Gaskomponenten müssen ebenfalls die Störkomponenten bekannt sein, so daß sie bei der Auswertung berücksichtigt werden können. Tabelle 11.3 stellt die in dieser Arbeit verwendeten Referenzspektren und Einstellungen zur Analyse dar, die zum größten Teil zusammen mit der Firma Ansyco in Karlsruhe für die Laboranlage optimiert wurden. Zur Auswertung der einzelnen Komponenten wird die Analyse in die aufgeführten Bereiche aufgeteilt. Abbildung 11.2 zeigt repräsentative Referenz-

Tab. 11.3 Verwendete Referenzspektren und Einstellungen zur FTIR-Analyse

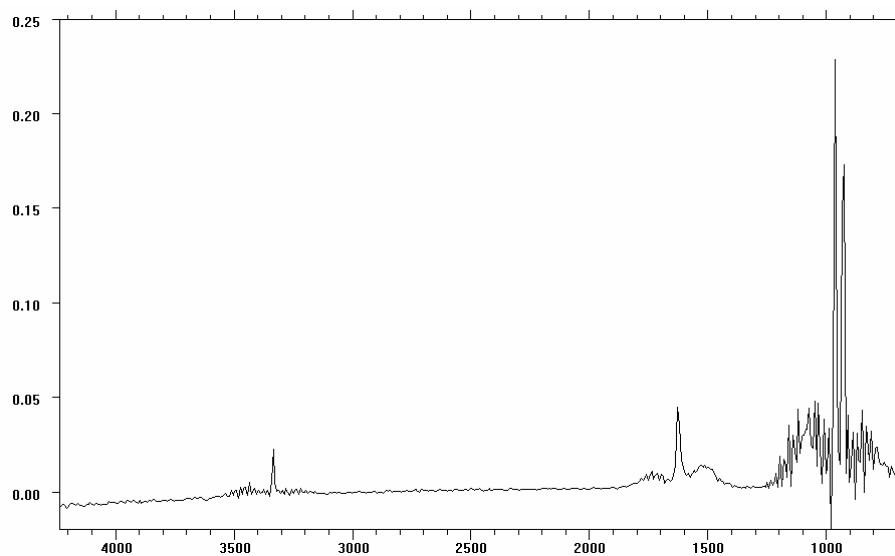
Komponente	Volumenanteil (ppmv)	Herkunft	Wellenzahlbereich (cm ⁻¹)	Interferenzen
C ₃ H ₆	142, 344	eigene Messung	800 - 1200 2550 - 3150	C ₁₀ H ₈ , CO, CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O, NH ₃ , NO ₂
C ₁₀ H ₈	146, 280, 305	Ansyco	730 - 830 2700 - 3200	C ₃ H ₆ , CO ₂ , H ₂ O, NO, NH ₃ , NO ₂
CO	(< 1000) 103, 507 (> 1000) 1755, 3500	Ansyco	2020 - 2233 2550 - 2600	C ₁₀ H ₈ , CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O, NH ₃ , NO ₂
CO ₂	312, 517, 1490, 1966, 2509, 2720, 3030	eigene Messung	3400 - 3800	C ₃ H ₆ , CO, H ₂ O, N ₂ O, NH ₃
H ₂ O	(< 2500) 197, 399, 601, 802, 1035, 1552, 2069, 2585 (> 2500) 2500, 1 vol%, 2-20 vol% (in 2 vol%-Schritten)	Ansyco	(1600 - 2000) 3400 - 3700	CO, CO ₂ , N ₂ O, NH ₃ , NO, NO ₂
N ₂ O	10, 100, 300, 600, 900	Ansyco	2000 - 2233 2550 - 2600	CO, H ₂ O
NH ₃	29, 56, 205, 305, 487, 682, 889, 1076, 1295, 1458, 1708	eigene Messung	910 - 1111	C ₃ H ₆ , C ₁₀ H ₈ , CO ₂ , H ₂ O, NO
NO	(24), 46, 92, 192, 292, 347, 504, 707, 906, 1122, 1326, 1529, 1679	eigene Messung	1875 - 2150 2550 - 2600	C ₃ H ₆ , C ₁₀ H ₈ , CO, CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O, NH ₃
NO ₂	47, 460	Ansyco	1570 - 1621 2700 - 2950	C ₃ H ₆ , CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O, NH ₃

spektren der untersuchten Gaskomponenten. Dargestellt ist die dimensionslose spezifische Absorption A_i über der Wellenzahl (vgl. Gl. 11.8).

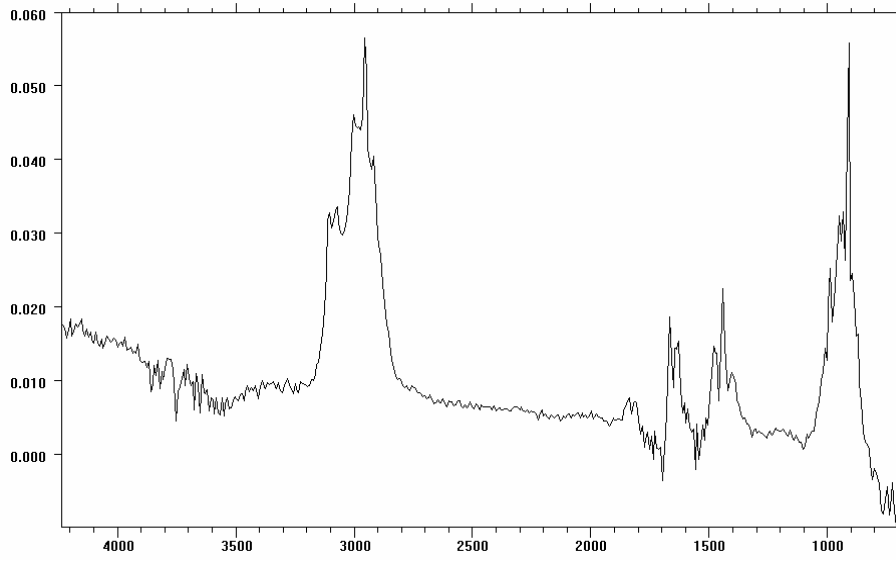
Abb. 11.2 Repräsentative Referenzspektren für NO, NH₃, C₃H₆, C₁₀H₈ und H₂O, dargestellt als Absorption A_i (-) über der Wellenzahl $1/\lambda$ (cm⁻¹), Meßzellentemperatur 180 °C, Ordinatenkalibrierung variiert



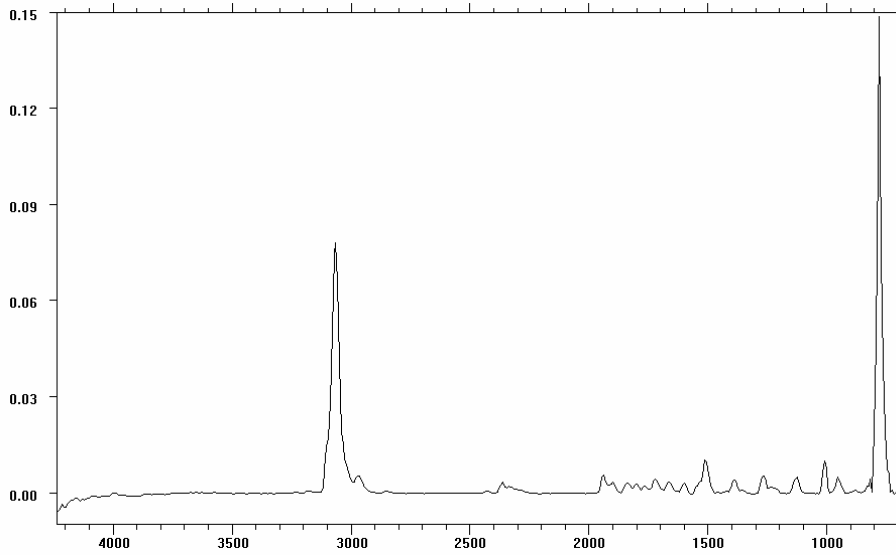
$y_{\text{NO}} = 500 \text{ ppmv}$



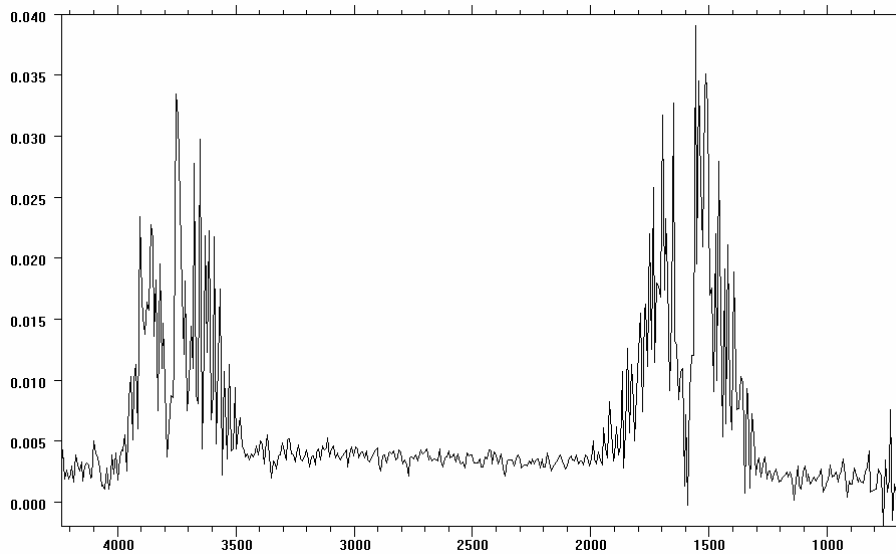
$y_{\text{NH}_3} = 500 \text{ ppmv}$



$\nu_{\text{C}_3\text{H}_6} = 340 \text{ ppmv}$



$\nu_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 150 \text{ ppmv}$



$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 400 \text{ ppmv}$

11.1.5 Anlagendruckverlust für den Segmentreaktor

Der Anlagendruckverlust für den Segmentreaktor ist in Abbildung 11.3 dargestellt und wurde ohne ein Filtersegment vermessen. Die dabei gemessenen Druckverluste betragen bis zu 10 mbar und sind für Messungen von Filtersegmenten mit typischen Gesamtdruckverlusten von 20-25 mbar zu berücksichtigen. Um die Strömungseigenschaften und den damit gekoppelten Druckverlust nicht maßgeblich zu verändern, wurden entsprechende metallische Platzhalter anstelle des Segmentes verwendet. Somit konnte der Metaldeckel zur Abdichtung auf der gleichen Höhe wie in Gegenwart eines Segmentes platziert werden.

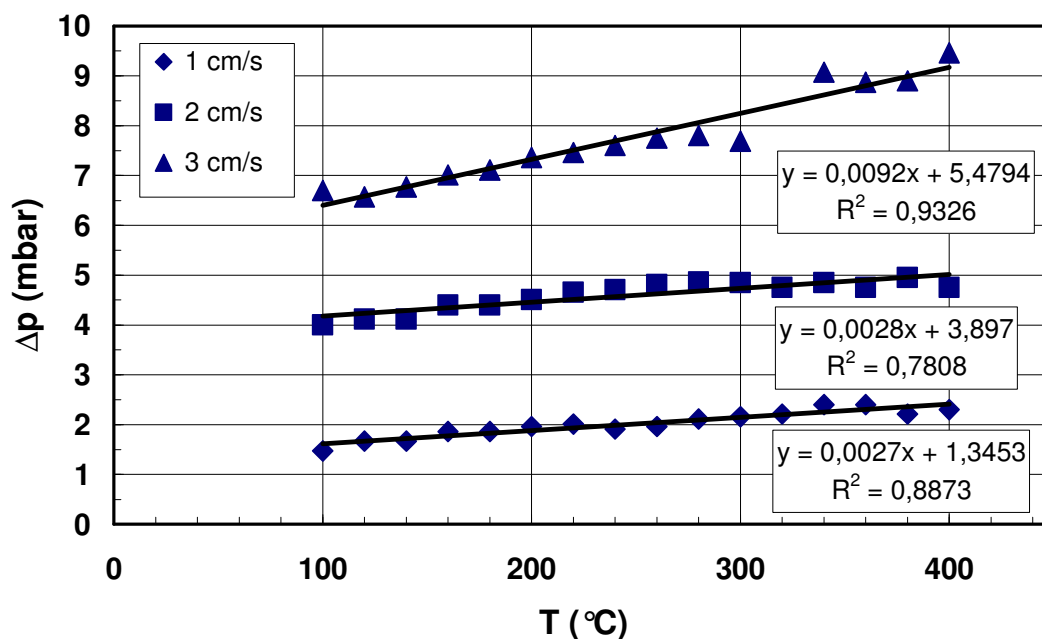


Abb. 11.3 Anlagendruckverlust für den Segmentreaktor für $u_{\text{filtr}} = 1-3 \text{ cm/s}$ für $T = 100-400 \text{ °C}$ mit linearen Anpassungen (Linien)

11.1.6 Einfluß der Verteilung des Eduktgasstromes im Segmentreaktor

An einem Filtersegment mittlerer Aktivität wurde der NO-Umsatz für eine einsträngige Gaszufuhr untersucht. Abbildung 11.4 verdeutlicht dabei den Unterschied zu der Standardzufuhr (zweisträngig) aus Kapitel 4.2.2.2 (Abb. 4.6). Abbildung 11.5 zeigt die jeweils gemessenen NO-Umsätze für $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$ bei Standardversuchsbedingungen.



Abb. 11.4
Einsträngige Gaszufuhr für den Segmentreaktor

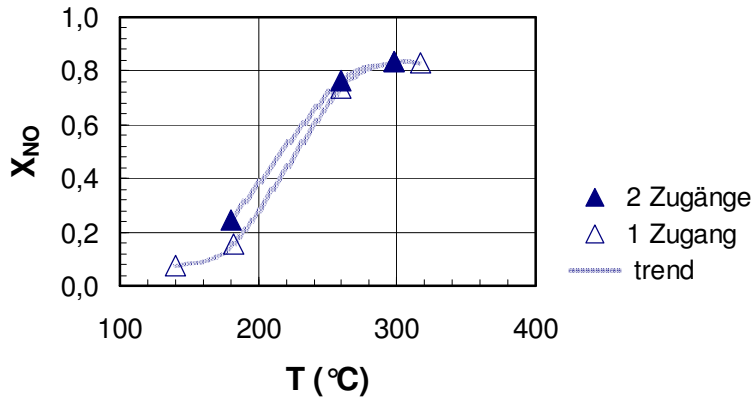


Abb. 11.5 Gemessene NO-Umsätze für eine ein- oder zweisträngige Gaszufuhr in den Segmentreaktor bei Standardversuchsbedingungen: $u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$, $y_{\text{NO}, \text{in}} = y_{\text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol \%}$, Rest N_2

Die Variation der Gaszufuhr und damit der Strömungsbedingungen hat bei Temperaturen um 200 °C einen meßbaren Einfluß, bei 300 °C hingegen keinen Einfluß auf den NO-Umsatz. Eine mögliche Erklärung des in Abbildung 11.5 dargestellten Verhaltens ist basiert auf einer unterschiedlich guten Aufheizung des eintretenden Gases. Da die Filtrationsgeschwindigkeit effektiv für jede Temperatur gleich ist, nehmen entsprechend dem idealen Gasgesetz die Normvolumenströme mit höherer Reaktionstemperatur ab.

Daraus ergibt sich, daß die bei 200 °C vergleichsweise hohen Volumenströme durch die einsträngige Gaszufuhr eine kürzere Verweilzeit im Einlaufstrang besitzen als bei einer zweisträngigen Dosierung. Somit wird keine gute Gasvorwärmung erzielt, welches in niedrigeren NO-Umsätzen resultiert. Für höhere Reaktionstemperaturen und damit auch niedrigere Normvolumenströme kann das Eduktgas besser aufgeheizt werden. Aus konstruktiven Gründen ist die Eduktgasverteilung auf die zweisträngige Zuführung im Reaktordeckel beschränkt.

11.1.7 Berechnungen für den Betrieb der Sättiger

In folgenden wird die verwendete Korrelation für die Einstellungen des Sättigerbetriebs hergeleitet. Abbildung 11.6 zeigt hierzu das schematische Fließbild der Mischeinheit mit der Bereitstellung der Gase aus Gasflaschen und Sättiger sowie den entsprechenden Volumenströmen.

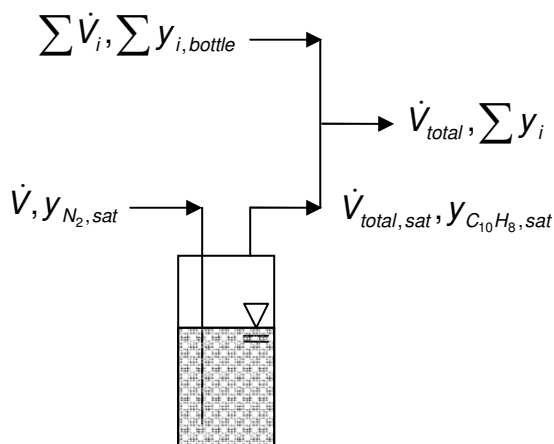


Abb. 11.6 Schematisches Fließbild der Mischeinheit mit Sättiger und den entsprechenden Volumenströmen, dargestellt am Beispiel des Naphthalin-Sättigers

Die Formulierung erfolgt am Beispiel für Naphthalin, gilt aber in analoger Weise auch für den Wasserdampf-Sättiger.

Eine Kombination der Stoffbilanz für Naphthalin in der Sättigereinheit mit der der gesamten Mischeinheit ergibt

$$y_{C_{10}H_8} \cdot \dot{V}_{total} = y_{C_{10}H_8, sat} \cdot \dot{V}_{total, sat} \quad (\text{Gl. 11.9})$$

\dot{V}_{total} : Gesamtvolumenstrom (zum Reaktor)

$\dot{V}_{total, sat}$: aus dem Sättiger austretender Gesamtvolumenstrom

$y_{C_{10}H_8, sat}$: Stoffmengenanteil von Naphthalin im Sättiger(austritt)

wobei sich der aus dem Sättiger kommende Gesamtvolumenstrom folgendermaßen zusammensetzt:

$$\dot{V}_{total, sat} = \dot{V}_{N_2, sat} + \dot{V}_{C_{10}H_8, sat} \quad (\text{Gl. 11.10})$$

Da der in den Sättiger eintretende N_2 -Strom bis zum thermodynamischen Gleichgewichtszustand abgesättigt angenommen wird, gilt

$$y_{C_{10}H_8, sat} = \frac{p^*_{C_{10}H_8}(T_{sat})}{p_{sat}} \quad (\text{Gl. 11.11})$$

$p^*_{C_{10}H_8}(T_{sat})$: Sattdampfdruck von Naphthalin bei T_{sat}

und damit für den $C_{10}H_8$ -Volumenstrom

$$\dot{V}_{C_{10}H_8, sat} = y_{C_{10}H_8, sat} \cdot \dot{V}_{total, sat} \quad (\text{Gl. 11.12})$$

Die Gleichungen 11.10-11.12 ergeben somit folgenden Zusammenhang:

$$\dot{V}_{C_{10}H_8, sat} = \frac{\frac{p^*_{C_{10}H_8}(T_{sat})}{p_{sat}}}{1 - \frac{p^*_{C_{10}H_8}(T_{sat})}{p_{sat}}} \cdot \dot{V}_{N_2, sat} \quad (\text{Gl. 11.13})$$

Aus den Gleichungen 11.9, 11.10 und 11.13 kann nun der Stoffmengenstrom aus der Sättigereinheit in Abhängigkeit von den dort herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen berechnet werden (Gl. 11.14).

$$y_{C_{10}H_8} \cdot \dot{V} = \left(1 + \frac{\frac{p^*_{C_{10}H_8}(T_{sat})}{p_{sat}}}{1 - \frac{p^*_{C_{10}H_8}(T_{sat})}{p_{sat}}} \right) \cdot \dot{V}_{N_2, sat} \cdot \frac{p^*_{C_{10}H_8}(T_{sat})}{p_{sat}} \quad (\text{Gl. 11.14})$$

Experimentell gestaltet es sich dabei für die Einstellung des gewünschten Eintrittsgehalts am einfachsten, den N₂-Strom den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen anzupassen.

11.2 Ergänzungen zu den Ergebnissen am Festbett

11.2.1 Separate NH₃-Oxidation mit O₂

Die separate NH₃-Oxidation mit O₂ wurde in Abwesenheit von NO gemessen (Abb. 11.7) und zeigt höhere Umsätze gegenüber der entsprechenden Nebenreaktion der SCR-Reaktion (Abb. 5.1 a) und 5.2 a)). Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dabei einer Ordnung <1 (Parameterwerte s. Tab. 11.4):

$$r_{\text{NH}_3\text{-Ox, sep}} = k_{\text{NH}_3\text{-Ox, sep}}(T) \cdot c_{\text{NH}_3\text{-Ox, sep}}^e \quad (\text{Gl. 11.15})$$

In Abwesenheit von NO ist gegenüber der SCR-Reaktion die Bildung von N₂O deutlich höher und nimmt mit steigender Temperatur zu. Da zur vollständigen N-Bilanz nicht der N₂-Gehalt mit dem FTIR-Analysator bestimmt werden konnte und kein NO detektiert wurde, ist davon auszugehen, daß restliches umgesetztes NH₃ zu N₂ oxidiert wird.

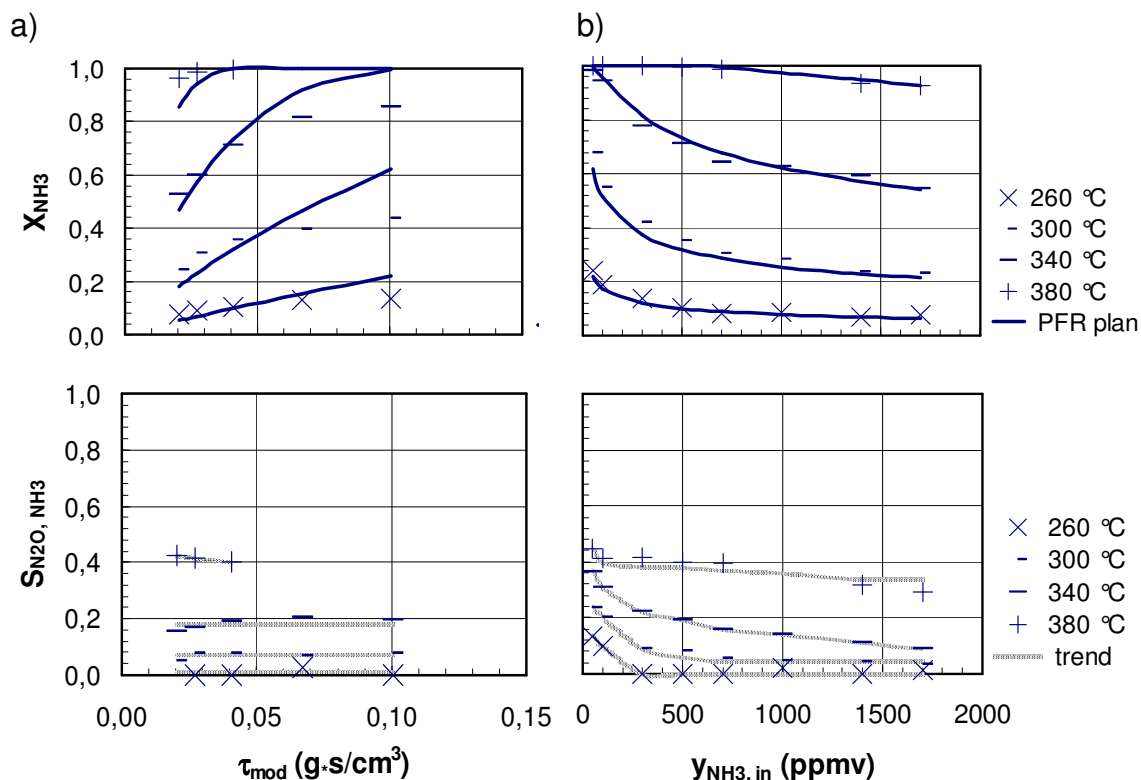


Abb. 11.7 Gemessene Umsätze der separaten NH₃-Oxidation mit O₂, Einfluß von Verweilzeit und NH₃-Eintrittsgehalt,

a) Variation von τ_{mod} bei $y_{\text{NH}_3, \text{in}} = 500 \text{ ppmv}$

b) Einfluß von $y_{\text{NH}_3, \text{in}}$ bei $\tau_{\text{mod}} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$,

Allgemeine Bedingungen: $y_{\text{O}_2, \text{in}} = 3 \text{ vol}\%$, $y_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}} = 0 \text{ vol}\%$, Rest N₂,

Kurven: berechnet (Modell PFR plan, schwarz), Trend (grau)

Demzufolge kann auch die Berechnung über eine formale Selektivität wie bei der SCR entfallen. Der N₂-Anteil ist den Selektivitätsdiagrammen als Differenz zu 1 zu entnehmen.

Bei Standardbedingungen wurde außerdem der O₂-Einfluß der direkten NH₃-Oxidation untersucht. Die Ergebnisse in Abbildung 11.8 zeigen, daß die Reaktionsordnung hierfür 0. Ordnung ist und der O₂-Einfluß auf das Selektivitätsverhalten gering ist.

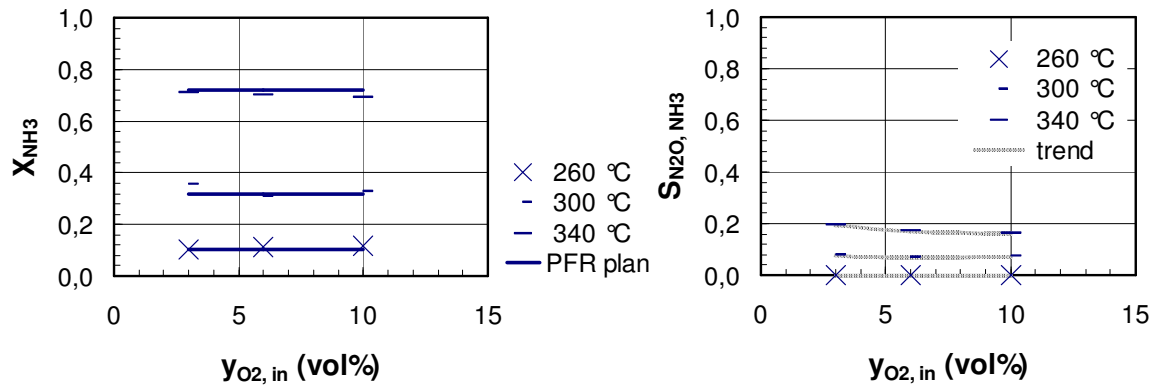


Abb. 11.8 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der separaten NH₃-Oxidation mit O₂, Einfluß vom O₂-Eintrittsgehalt, Allgemeine Bedingungen: $\tau_{\text{mod}} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0 \text{ vol}\%$, Rest N₂, Kurven: berechnet (Modell PFR plan, schwarz), Trend (grau))

Tab. 11.4 Kinetische Parameter für die separate NH₃-Oxidation mit O₂, ermittelt am Festbettreaktor

	Wert	Einheit
NH ₃ -Oxidation mit O ₂ (ohne Wasserdampf)		
$E_{A,\text{NH}_3\text{-Ox,sep}}$	81,8	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$k_{0,\text{NH}_3\text{-Ox,sep}}$	$2,24 \cdot 10^4$	$\frac{(\text{m}^3)^e}{\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{(e-1)}}$
e	0,64	-
$\nu_{\text{NH}_3,\text{NH}_3\text{-Ox}}$	-4	-
σ_{NH_3}	4,65	%

11.2.2 Ergänzende Abbildungen zur Propen- und Naphthalinoxidation

Propen-Oxidation

Die aus der Bilanz für den idealen Kolbenstromreaktor (PFR) berechneten k -Werte der C_3H_6 -Oxidation zeigt Abbildung 11.9 in der Arrhenius-Darstellung für eine spezielle Auswertung ohne Berücksichtigung der Druckeinflusses im Festbettreaktor verglichen mit denen mit der Software MATLAB berechneten Werten. Zur Auswertung wurde ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verwendet. Die für jede Temperatur, Verweilzeit und C_3H_6 -Eintrittsgehalt einzeln berechneten Geschwindigkeitskonstanten, experimentell durch Variation der Verweilzeit und des C_3H_6 -Eintrittsgehaltes ermittelt, bestätigen die Ordnung des gewählten Geschwindigkeitsgesetzes. Nur für niedrige Propeneintrittsgehalte von 50 ppmv konnte eine leichte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Die Parallelverschiebung beider Auswertungen belegt den Einfluß des zu berücksichtigenden Druckverlustes im Festbettreaktor.

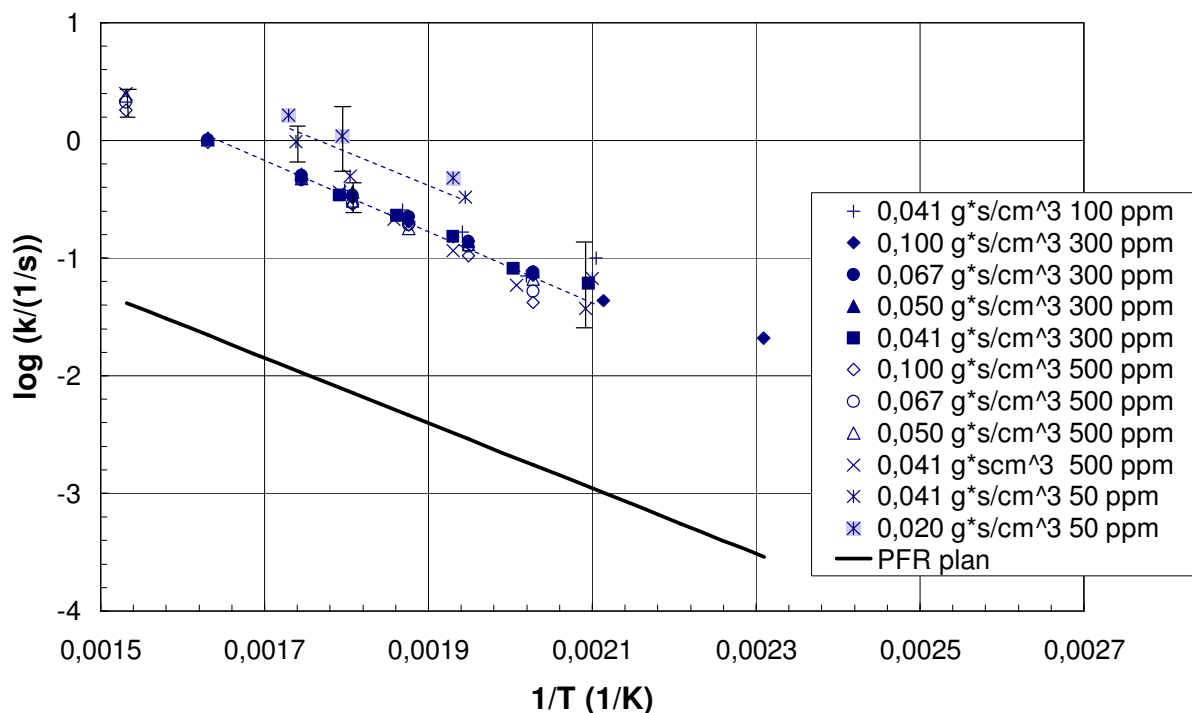


Abb. 11.9 Arrhenius-Darstellung der Geschwindigkeitskonstante für die C_3H_6 -Oxidation am katalytischem Festbett, ermittelt durch Variation der Verweilzeit und des C_3H_6 -Eintrittsgehaltes über der Temperatur, k -Werte errechnet aus PFR-Bilanz unter Anwendung eines Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung, verglichen mit denen mit der Software MATLAB berechneten Werten,

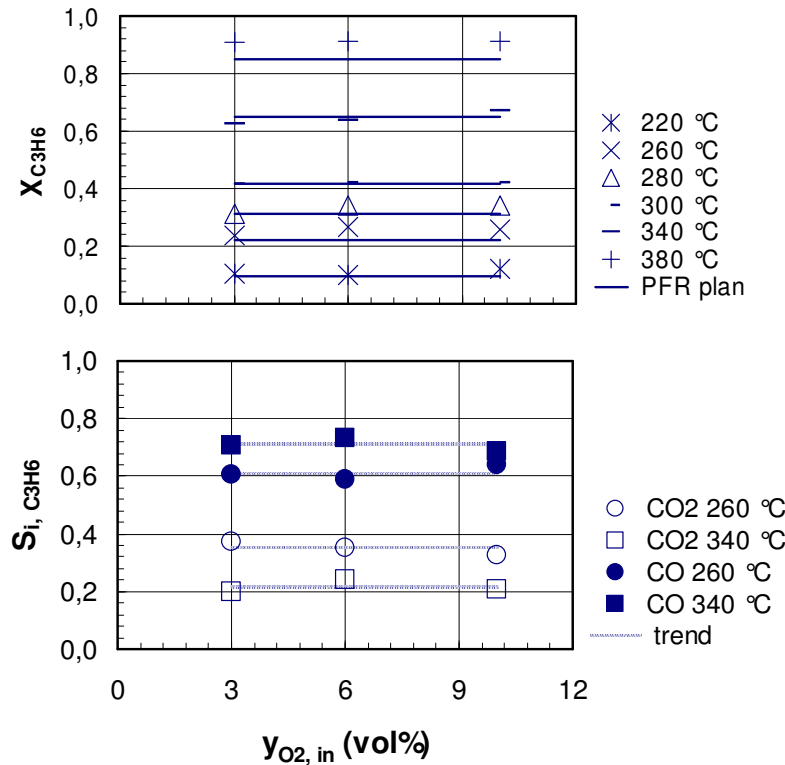
Kurven: obere gestrichelte Linie: $y_{C_3H_6, in} = 50$ ppmv, $E_{A, C_3H_6} = 61,8$ kJ/mol, $k_{0, C_3H_6} = 1,220 \cdot 10^4$ m³/(kg·s), $R^2 = 0,899$, untere gestrichelte Linie: Restliche Daten. $E_{A, C_3H_6} = 55$ kJ/mol, $k_{0, C_3H_6} = 1,147 \cdot 10^3$ m³/(kg·s), $R^2 = 0,96$, Druckeinfluß nicht berücksichtigt,

berechnet (Modell PFR plan, schwarz), Druckeinfluß berücksichtigt,

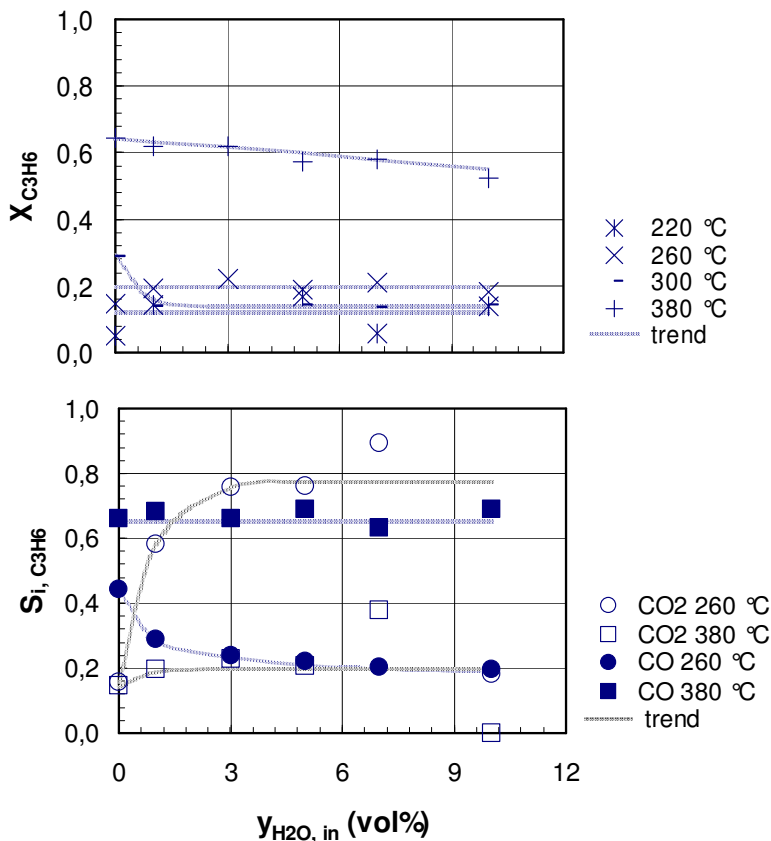
Allgemeine Bedingungen: $y_{O_2, in} = 3$ vol%, $y_{H_2O, in} = 0$ vol%, Rest N_2

Umsatz- und Selektivität der Propenoxidation ändern sich nicht mit einer Variation des O₂-Eintrittsgehaltes (Abb. 11.10 a)). Dieses Verhalten wird über den gesamten untersuchten Temperaturbereich festgestellt und bestätigt damit eine Reaktionsordnung von 0 bezüglich O₂. Eine Variation im Wasserdampfeintrittsgehalt zeigte nahezu keinen Einfluß auf den Umsatz (Abb. 11.10 b)). Für 260 °C ändert sich mit zunehmenden y_{H₂O,in} die Produktselektivität deutlich von CO zu CO₂. Bei 380 °C ist dieser Effekt nicht mehr festzustellen. Die Selektivitätsschwankungen bei hohen Wassereintrittsgehalten stammen von Interferenzen der CO₂- und H₂O-Spektren im FTIR-Analysator und liegen im Fehlertoleranzbereich (s. Kap. 11.1.1).

a) Variation von y_{O₂,in}



b) Variation von y_{H₂O,in}



gestellt und bestätigt damit eine Reaktionsordnung von 0 bezüglich O₂. Eine Variation im Wasserdampfeintrittsgehalt zeigte nahezu keinen Einfluß auf den Umsatz (Abb. 11.10 b)). Für 260 °C ändert sich mit zunehmenden y_{H₂O,in} die Produktselektivität deutlich von CO zu CO₂. Bei 380 °C ist dieser Effekt nicht mehr festzustellen. Die Selektivitätsschwankungen bei hohen Wassereintrittsgehalten stammen von Interferenzen der CO₂- und H₂O-Spektren im FTIR-Analysator und liegen im Fehlertoleranzbereich (s. Kap. 11.1.1).

Abb. 11.10 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der C₃H₆-Oxidation abhängig von H₂O- und O₂-Eintrittsgehalt, a) Variation von y_{O₂,in}, τ_{mod} = 0,1 g·s/cm³, y_{H₂O,in} = 0 vol% b) Variation von y_{H₂O,in}, τ_{mod} = 0,041 g·s/cm³, y_{O₂,in} = 3 vol%, Allgemeine Bedingungen: y_{C₃H₆,in} = 300 ppmv, Rest N₂, Kurven: berechnet (Modell PFR plan, schwarz), Trend (grau)

Naphthalin-Oxidation

Die Naphthalinoxidation in Abbildung 11.11 zeigt in Abhängigkeit des $C_{10}H_8$ -Eintrittsgehaltes und der Temperatur ähnliche CO - und CO_2 -Selektivitäten wie bei der Variation der Verweilzeit (Abb. 5.6).

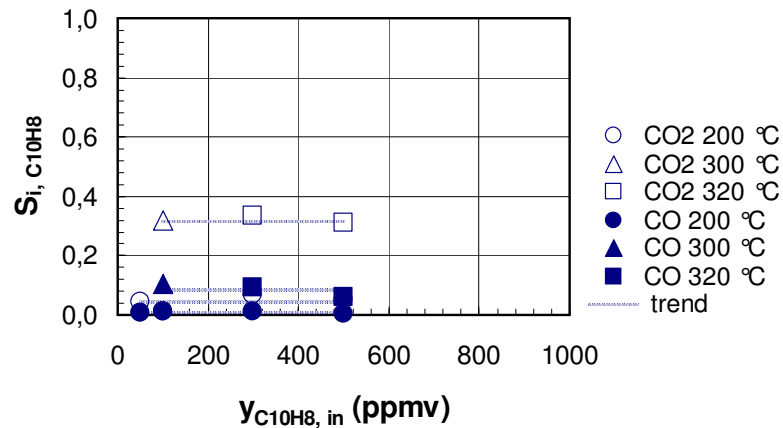


Abb. 11.11 Gemessene Selektivitäten der $C_{10}H_8$ -Oxidation abhängig vom $C_{10}H_8$ -Eintrittsgehalt,

Allgemeine Bedingungen:
 $\tau_{mod} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $y_{O_2, in} = 3 \text{ vol}\%$, $y_{H_2O, in} = 0 \text{ vol}\%$, Rest N_2 ,

Kurven: Trend

Die Variation des O_2 -Eintrittsgehaltes für die Naphthalinoxidation zeigt mit zunehmendem Sauerstoffanteil eine Erhöhung des Umsatzes. Bei der Ermittlung der Formalkinetik ergibt sich eine Reaktionsordnung von 0,62 für Sauerstoff, die die Umsatzverläufe in guter Näherung beschreibt (Abb. 11.12). Die CO_2 - und CO -Selektivität ändert sich nicht mit variiertem O_2 -Anteil und ist analog zu dem in Kapitel 5.1.2 dargestellten Verhalten.

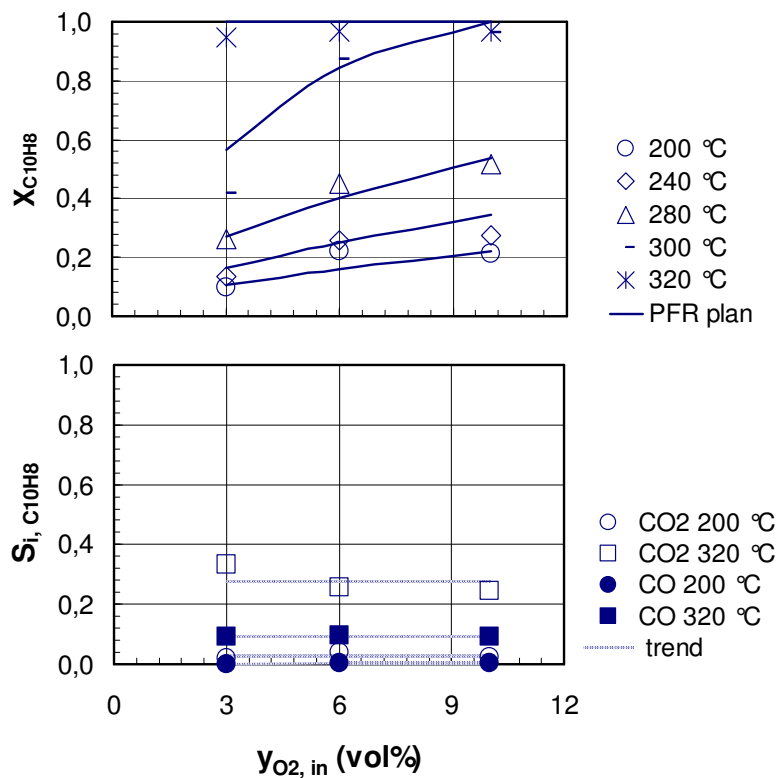


Abb. 11.12 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der $C_{10}H_8$ -Oxidation abhängig vom O_2 -Eintrittsgehalt,

Allgemeine Bedingungen:
 $\tau_{mod} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $y_{C_{10}H_8, in} = 300 \text{ ppmv}$, $y_{O_2, in} = 3 \text{ vol}\%$, $y_{H_2O, in} = 0 \text{ vol}\%$, Rest N_2 ,

Kurven: berechnet (Modell PFR plan, schwarz), Trend (grau)

11.2.3 Ergänzende Abbildungen zur simultanen SCR Reaktion und VOC-Oxidation

Das Selektivitätsverhalten der simultanen NO-Reduktion und VOC-Oxidation zeigt Abbildung 11.13. In Gegenwart der VOC-Modellkomponente Propen ist die N_2O -Bildung analog zur separaten NO-Reduktion. Erst bei 380 °C wird eine deutliche N_2O -Bildung ($y_{H_2O, in} = 0 \text{ vol\%}$) festgestellt, mit Verwendung von Naphthalin wird diese bereits schon bei 300 °C festgestellt ($S_{N_2O, i, f}$ bis zu 0,2). Für beide VOC-Modellkomponenten steigt die formale N_2O -Selektivität jedoch nicht über höhere Werte als bei der separaten NO-Reduktion.

Die CO_2 - und CO -Selektivität sind für beide Modellkomponenten in Übereinstimmung mit dem separaten Fall (teilweise unterschiedlich dargestellte Temperaturen zu Kap. 5.1.2). Aufgrund des geringen Umsatzes sind die Daten der Propen-Oxidation bei 200 °C nicht dargestellt.

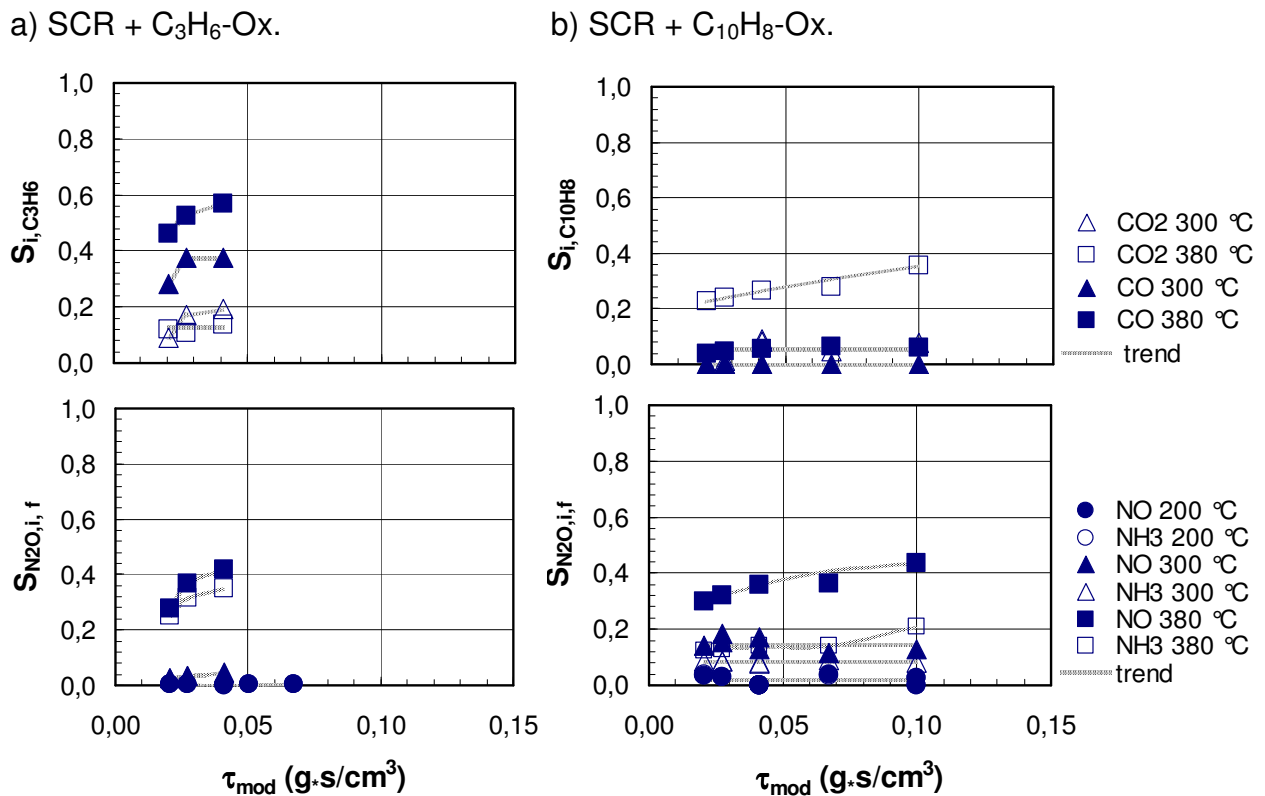


Abb. 11.13 Gemessene Selektivitäten der simultanen SCR Reaktion und VOC-Oxidation in Abhängigkeit der Verweilzeit bei jeweils 3 relevanten Temperaturen (200, 300 und 380 °C), verwendete VOC-Modellkomponenten: a) Propen (C₃H₆) b) Naphthalin (C₁₀H₈),

Allgemeine Bedingungen: $y_{NO, in} = y_{NH_3, in} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{VOC, in} = 300 \text{ ppmv}$, $y_{O_2, in} = 3 \text{ vol\%}$, $y_{H_2O, in} = 0 \text{ vol\%}$, Rest N₂,

Kurven: Trend

Bei 300 °C konnte für die simultane NO-Reduktion und VOC-Oxidation mit Propen und Naphthalin als Modellkomponenten nahezu kein Fluß von O₂ bei variiertem Eintrittsgehalt gefunden werden (Abb. 11.14). Dies zeigt sich deutlich bei den Umsätzen für Naphthalin.

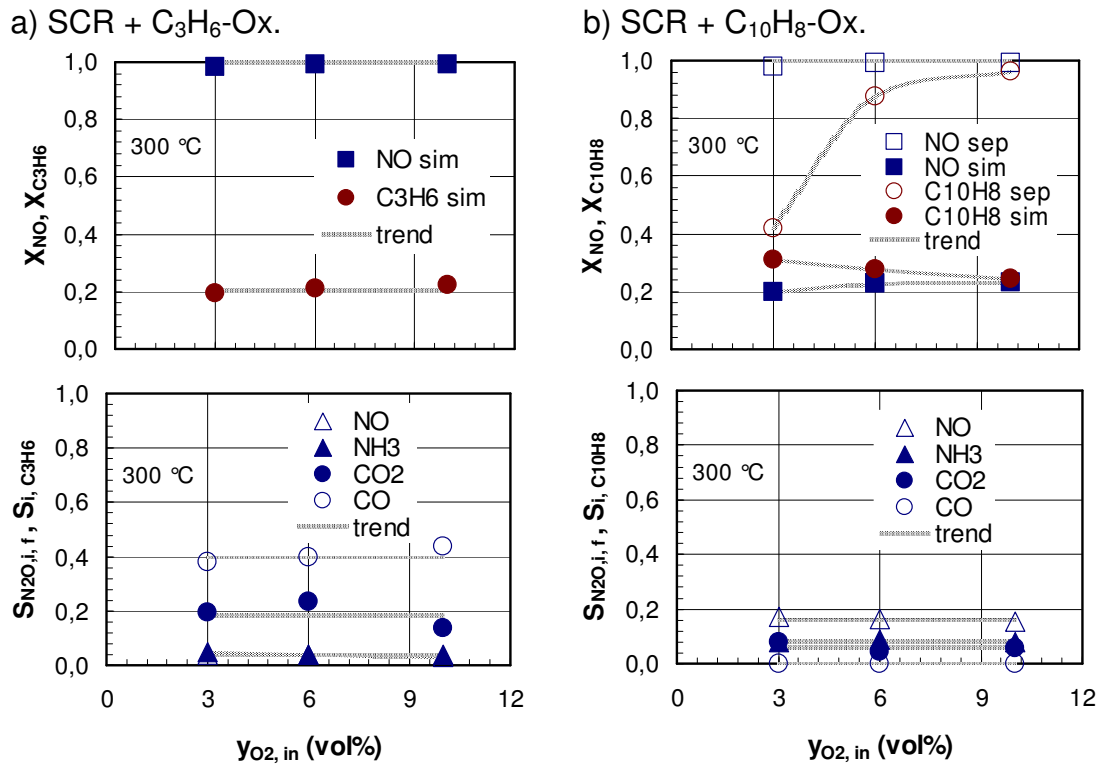


Abb. 11.14 Gemessene Umsätze und Selektivitäten der simultanen SCR Reaktion und VOC-Oxidation abhängig vom O₂-Eintrittsgehalt, verwendete VOC-Modellkomponenten: a) Propen (C₃H₆), b) Naphthalin (C₁₀H₈),

Allgemeine Bedingungen: T = 300 °C, τ_{mod} = 0,041 g·s/cm³, y_{NO,in} = y_{NH₃,in} = 500 ppmv, y_{VOC,in} = 300 ppmv, Rest N₂,

Kurven: Trend

11.3 Ergänzungen zu den Ergebnissen am Filtersegment

11.3.1 Chronologische Darstellung der Filtersegmententwicklung

Abbildung 11.15 zeigt, daß mit der Zeit durch systematische Verbesserungen der Präparationsmethoden die katalytischen Filterelemente bezüglich SCR-Aktivität und Druckverlust verbessert werden konnten. Die dargestellten Druckverluste sind hierbei vom Anlagendruckverlust (< 10 mbar, effektiv) bereinigt (s. Kap. 11.1.5).

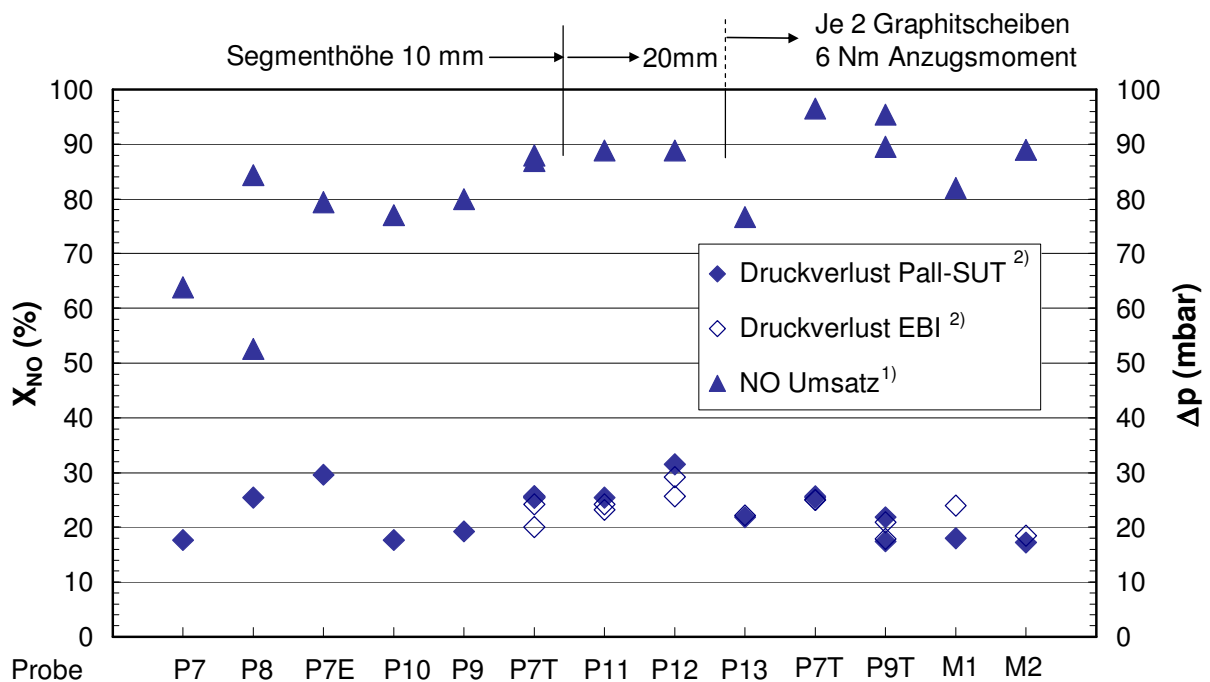


Abb. 11.15 Chronologische Entwicklung und Verbesserung der katalytischen Filtersegmente und der Abdichtungsmethode in der KinMoRe-Laborapparatur, M1, M2: kinetisch vermessene Filtersegmente in der vorliegenden Arbeit,

¹⁾ Standardbedingungen für Screening der SCR-Aktivität: $u_{filtr} = 2 \text{ cm/s}$, $T = 300 \text{ °C}$, $y_{NO, in} = y_{NH_3, in} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{O_2, in} = 3 \text{ vol } \%$, Rest N_2 ,

²⁾ Standardbedingungen für Druckverlustmessungen: $u_{filtr} = 2 \text{ cm/s}$, $T = 320 \text{ °C}$ (Pall Schumacher: berechnet über Druckabhängigkeit nach Darcy (s. Kap. 11.5.2) mit gemessenen Daten bei 25 °C , EBI: gemessen bei 320 °C)

11.3.2 Ergänzende Abbildungen zur simultanen NO_x -Reduktion und C_{10}H_8 -Oxidation

Die nachfolgenden Abbildungen ergänzen die in Kapitel 5.2.2 dargestellten Ergebnisse.

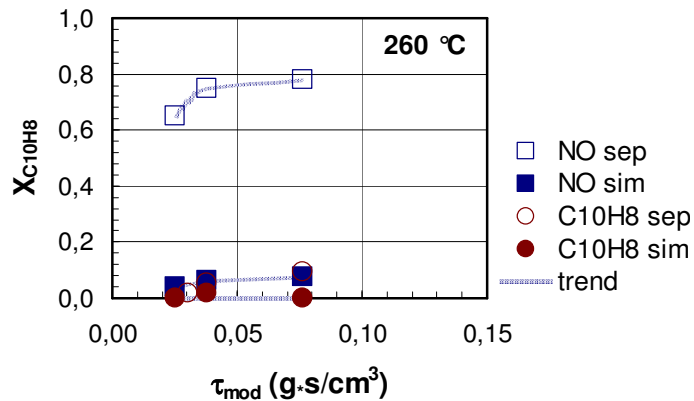


Abb. 11.16 Gemessene Umsätze der simultanen SCR Reaktion und C_{10}H_8 -Oxidation an Filtersegment M1 in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 260 °C,

Allgemeine Bedingungen:

$u_{\text{filtr}} = 1-4 \text{ cm/s}$, $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 400-500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{in}} = 270-300 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3 \text{ vol\%}$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0 \text{ vol\%}$, Rest N_2 ,
Kurven: Trend

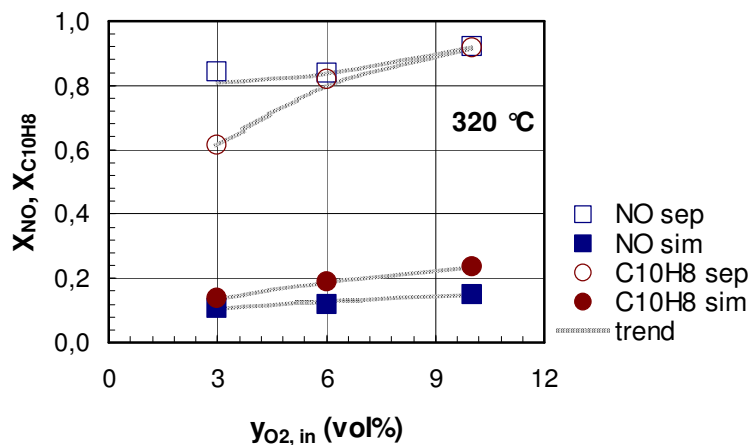


Abb. 11.17 Gemessene Umsätze der simultanen SCR Reaktion und C_{10}H_8 -Oxidation an Filtersegment M1 abhängig vom O_2 -Eintrittsgehalt,

Allgemeine Bedingungen:

$\tau_{\text{mod}} = 0,0281-0,0461 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ ($u_{\text{filtr}} = 2 \text{ cm/s}$), $T = 320 \text{ °C}$,
 $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 400-500 \text{ ppmv}$,
 $y_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{in}} = 270-300 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2,\text{in}} = 3 \text{ vol\%}$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 0 \text{ vol\%}$, Rest N_2 ,
Kurven: Trend

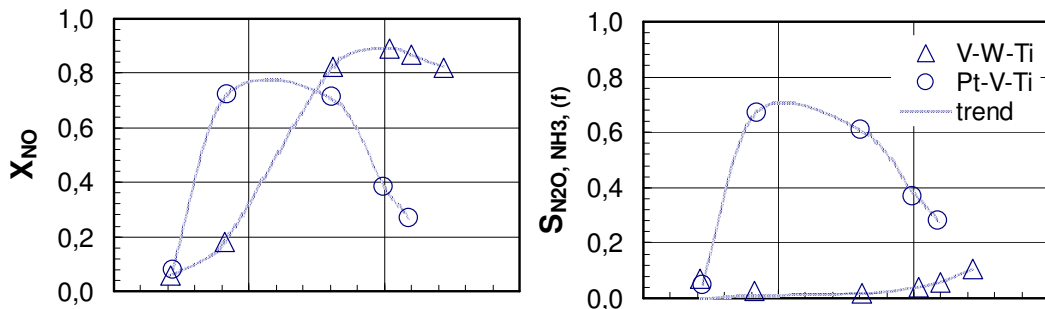
11.3.3 Bifunktionaler Katalysator $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Im Hinblick auf die simultane NO_x -Reduktion und VOC-Oxidation wurde zusätzlich zu $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ein bifunktionaler Katalysator als Kombination von Edelmetall und Mischoxiden auf einem Filtersegment verwendet (präpariert von der Fa. Pall Schumacher). Präparationsbedingt lag Platin neben den Mischoxiden zunächst als PtO_2 vor und wurde daher im Segmentreaktor (s. Kap. 4.2.2.2) vor Beginn der Experimente mit einer Gaszusammensetzung von 5 vol% H_2 in N_2 für 5 h bei 390 °C reduziert. Während des Reduktionsvorganges wurde das dabei gebildete Wasser im Gasstrom gemessen. Nach 5 h konnte keine Wasserbildung mehr registriert werden, so daß auf eine vollständige Reduktion des Edelmetalls geschlossen werden konnte. Von weiteren Reduktionsvorgängen nach Experimenten unter oxidativen Bedingungen wurde

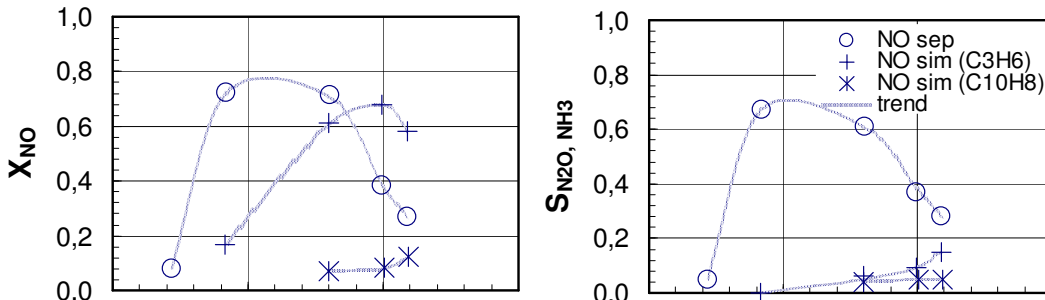
abgesehen, da im Hinblick auf industrielle Anwendungen solche Vorgänge vom sicherheitstechnischen und wirtschaftlichen Standpunkt aus nicht durchführbar sind.

Der bifunktionelle Katalysator als Kombination von Edelmetall und V-W-Ti-Oxiden im Filtersegment zeigt schon bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen unter 200 °C ein NO-Umsatzmaximum (s. Abb. 11.18 a)). Dies ist auf Pt zurückzuführen und steht in

a)



b)



c)

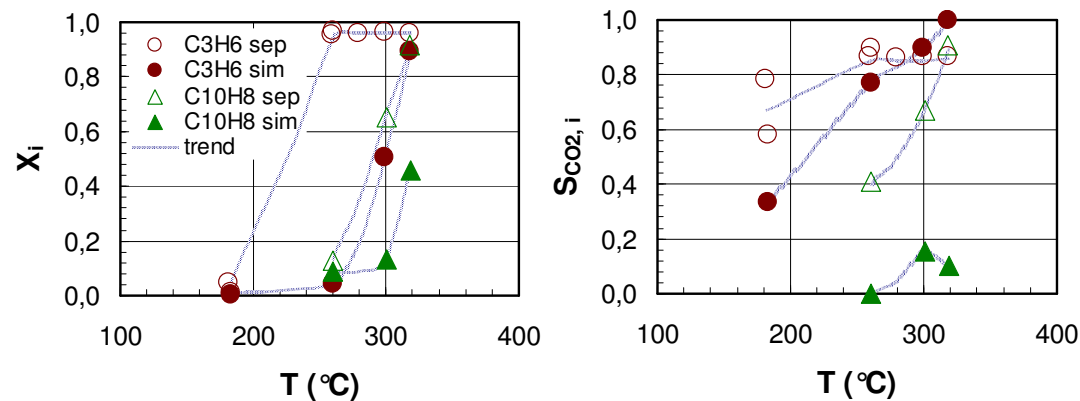


Abb. 11.18 Ergebnisse des bifunktionellen Pt-V-Ti-Oxid Filtersegments a) Umsatz- und Selektivitätsverhalten für die separate SCR-Reaktion, Vergleich mit mono-funktionalem V-W-Ti-Oxid Filtersegment b) Effekte bei der simultanen SCR und VOC-Oxidation auf Umsatz und Selektivität der SCR-Reaktion und c) auf Umsatz und Selektivität der VOC-Oxidation (Modellkomponenten: C₃H₆ und C₁₀H₈),

Allgemeine Bedingungen: $u_{filtr} = 2 \text{ cm/s}$ ($\tau_{mod} = 0,03\text{-}0,044 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$), $y_{NO, NH_3} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{VOC} = 300 \text{ ppmv}$, $y_{H_2O, in} = 0 \text{ vol\%}$, $y_{O_2} = 3 \text{ vol\%}$,

Kurven: Trend

Einklang mit den Aussagen der Literatur (Bosch, Janssen 1988). Allerdings werden sehr hohe N_2O -Selektivitäten im wasserdampffreien System festgestellt. Außerdem ist in diesem Temperaturbereich eine Salzbildung möglich (s. Kap. 3.1). Mit maximalen Umsätzen von rund 80 % liegt der bifunktionale Katalysator unterhalb der V-W-Ti-Oxide. Für den separaten Fall werden für beide organischen Komponenten oberhalb 300 °C ein nahezu vollständiger Umsatz und sehr hohe CO_2 -Selektivitäten erzielt. Dies steht auch in Einklang mit Literaturdaten (Saracco, Specchia 2000, Shie et al. 2005).

Für den simultanen Fall zeigt sich in Analogie zu den Ergebnissen am Festbett in Kapitel 5.1.3 eine Wechselwirkung des NO -Umsatzes in Bezug auf die untersuchte VOC-Modellkomponente. Während die Gegenwart von C_3H_6 die SCR-Aktivität nur unwesentlich beeinflusst, die Umsätze aber zu höheren Temperaturen verschoben sind, mindert C_{10}H_8 die SCR-Aktivität nahezu vollständig (Abb. 11.18 b)). Interessanterweise verbessert sich aber durch die Präsenz von beiden VOC-Modellkomponenten die N_2 -Selektivität erheblich (obwohl kein H_2O im Eintritt vorhanden). Im Vergleich zur separaten SCR wird bei tiefen Temperaturen kaum N_2O gebildet.

Gemäß den Aussagen aus Kapitel 3.4 (Tab. 3.2) wird für die separate VOC-Oxidation nahezu vollständiger Umsatz mit sehr hohen CO_2 -Selektivitäten für beide Modellkomponenten erzielt (Abb. 11.18 c)). Für Propen setzt die Totaloxidation bereits bei tieferen Temperaturen ein.

Für den simultanen Fall zeigt sich eine Verschiebung der C_3H_6 -Umsätze zu höheren Temperaturen bei gleichbleibend hoher CO_2 -Selektivität. Für C_{10}H_8 hingegen nehmen Umsatz und CO_2 -Selektivität deutlich ab.

11.4 Überprüfung auf Stofftransportlimitierung

Im folgenden Kapitel wird anhand der SCR-Reaktion überprüft, ob am Katalysator Stofftransportlimitierungsvorgänge zu berücksichtigen sind. Betrachtungen werden dabei sowohl für das Festbett als auch für das Filtersegment durchgeführt.

Während für die Überprüfung auf Porendiffusionslimitierung keine Stofftransportkorrelationen benötigt werden, müssen diese bei der Untersuchung auf eine Limitierung durch äußeren Stofftransport berücksichtigt werden. Für den in die Rechnung eingehenden mittleren Partikeldurchmesser \bar{d}_p des Katalysators wird die Katalysatorschichtdicke von 0,5 μm verwendet (s. Kapitel 5.3.1).

Da es für die sehr kleinen Re-Zahlen bei $\bar{d}_p = 0,5 \mu\text{m}$ kaum geeignete Stofftransportkorrelationen in der Literatur gibt (s. unten), erfolgen analoge Berechnungen für den mittleren SiC-Partikeldurchmesser $\bar{d}_p = 175 \mu\text{m}$. Sollte hierbei eine Limitierung ausgeschlossen sein, gilt dies folglich auch für die Katalysatorschicht. Die zur Überprüfung verwendete Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei $y_{\text{NO},\text{in}} = y_{\text{NH}_3,\text{in}} = 500$ ppmv und $\tau_{\text{mod}} = 0,041 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ ermittelt. Als repräsentative Temperaturen werden dabei die jeweils niedrigste und höchste untersuchte Temperatur betrachtet (Festbett: 120-380 °C, Filtersegment: 140-340 °C).

Tabelle 11.5 führt alle Zahlenwerte für die im folgenden dargestellten (Un-)Gleichungen auf.

Porendiffusionslimitierung

Die Überprüfung auf Porendiffusionslimitierung erfolgt für die SCR-Reaktion für NO über die Berechnung der dimensionslosen Wagner-Weisz-Wheeler-Zahl ψ nach Levenspiel (S. 388/391, 1999), die sich direkt aus experimentell beobachteten Meßgrößen herleiten läßt. Eine Porendiffusionslimitierung ist zu vernachlässigen, wenn folgende Ungleichung gilt:

$$\psi = \left(\frac{\bar{d}_p}{6} \right)^2 \cdot \frac{\left(\frac{-r_{\text{NO},\text{SCR}} \cdot \rho_{\text{cat},\text{eff}}}{c_{\text{NO}}} \right)_{\text{obs}}}{D_{\text{eff}}} < 0,15 \quad (\text{Gl. 11.16})$$

Die Wagner-Weisz-Wheeler-Zahl muß hierbei für jede Temperatur explizit berechnet werden.

Der effektive Diffusionskoeffizient für den Übergangsbereich von Knudsen-Diffusion und bimolekularer Diffusion ermittelt sich zu:

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{D_{i,j}} + \frac{1}{D_{i,K}}} \quad (\text{Gl. 11.17})$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient läßt sich aus der kinetischen Gastheorie dabei nach Baerns et al. (S. 75, 1992) bestimmen zu:

$$D_{i,K} = 4850 \cdot d_{pore} \cdot \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (\text{Gl. 11.18})$$

d_{pore} : Porendurchmesser (cm)

M_i : Molmasse der Komponente i (g/mol)

Des Weiteren wird zur Ermittlung der mittlere Porendurchmesser des Katalysatorgefüges nach Tabelle 5.1 (Kap. 5.3.1) zu 60 nm angenommen. Die Berechnung des bimolekularen Diffusionskoeffizienten erfolgt nach Gleichung 5.17.

Weder für das Festbett noch für das Filtersegment kann eine Porendiffusionslimitierung nach Gleichung 11.16 für den untersuchten Temperaturbereich festgestellt werden (s. Tab. 11.5 a)).

Limitierung durch äußeren Stofftransport

In analoger Weise kann über das sogenannte Mears-Kriterium der Katalysator auf äußeren Stofftransport hin für die SCR-Reaktion a . Ordnung untersucht werden (Fogler S. 579, 1986):

$$\frac{\left(\frac{-r_{NO,SCR} \cdot \rho_{cat,eff}}{c_{NO}} \right)_{obs} \cdot \frac{\bar{d}_p}{2} \cdot a}{\beta} < 0,15 \quad (\text{Gl. 11.19})$$

β : Stoffübergangskoeffizient (Definition s. Sh_p -Zahl)

Berechnungen wurden sowohl für eine Reaktionsordnung von 1 als auch von 0,67 (s. Tab. 5.1. Kap. 5.1.1) durchgeführt, wobei die Abschätzung für eine Reaktion 1. Ordnung kritischer ist.

Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β wird Gleichung 11.20 mit dem Gültigkeitsbereich $0,1 < Re_p < 1000$ verwendet (Baerns et al. S. 94, 1992).

$$Sh_p = \frac{1,15}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \sqrt{Re_p} \cdot \sqrt[3]{Sc} \quad (\text{Gl. 11.20})$$

Sh_p : Partikel-Sherwoodzahl = $(\beta \cdot \bar{d}_p) / D_{i,j}$

Re_p : Partikel-Reynolds-Zahl = $(u \cdot \bar{d}_p) / \nu$

Sc : Schmidtzahl = $\nu / D_{i,j}$

Mit den vorgegebenen Gültigkeitsbereich kann so β für das Festbett mit $\bar{d}_p = 175 \mu\text{m}$ berechnet werden (s. Tab. 11.5 b)). Als schwierig stellt sich die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten für die Strömungssituation bei $\bar{d}_p = 0,5 \mu\text{m}$ heraus. In der Literatur finden sich einige Korrelationen mit teilweise unterschiedlichen Ergebnissen für die gleichen Rahmenbedingungen (Baerns et al. 1992, Everaert und

Baeyens 2004, VDI-Wärmeatlas 1991). Dies mag unter anderem auch daran liegen, daß die vorliegenden Reynolds-Zahlen sehr klein sind ($Re_p = 4 \cdot 10^{-4} - 0,06$) und damit für einige Korrelationen im unteren Geltungsbereich liegen. Um eine Limitierung des äußeren Stofftransports definitiv ausschließen zu können, wurde die kritischste gefundene Bedingung nach Everaert und Baeyens (2004) für das Maers-Kriterium gewählt:

$$Sh_p \approx 0,12 \cdot Re_p^{1,06} \quad \text{für } Re_p \ll 1 \quad (\text{Gl. 11.21})$$

Die Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität ν berechnet sich nach Gleichung 11.22 vereinfacht für die Situation der Rauchgasreinigung (Wicke 1980).

$$\nu = \nu_n \cdot \left(\frac{T}{T_n} \right)^{1,75} \cdot \frac{\rho}{\rho_n} \approx \nu_n \cdot \left(\frac{T}{T_n} \right)^{1,75} \quad (\text{Gl. 11.22})$$

Das Mears-Kriterium wird für die Berechnungen mit einem mittleren Katalysatorpartikeldurchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ in jedem Fall erfüllt (s. Tab. 11.5 b)). Kritisch zu betrachten ist hierbei die Gültigkeit von Gleichung 11.21 für die genannten sehr kleinen Re_p -Zahlen. Da jedoch die Rechnungen mit der konservativen Annahme von $\bar{d}_p = 175 \mu\text{m}$ (Faktor 350) erst ab $340 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Stofftransportlimitierung zeigen, kann der Einfluß durch äußeren Stofftransport sowohl für das Festbett als auch das Filtersegment ausgeschlossen werden.

Tab. 11.5 Übersicht der verwendeten Größen zu Berechnung der Wagner-Weisz-Wheeler-Zahl und des Mears-Kriteriums

a) Wagner-Weisz-Wheeler-Zahl

T (°C)	\bar{d}_P (μm)	$r_{\text{NO,SCR,obs}}$ ($\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{kg})$)	$\rho_{\text{cat,eff}}$ (kg/m^3)	C_{NO} (mol/m^3)	$D_{\text{NH}_3, K}$ (m^2/s)	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$ (m^2/s)	D_{eff} (m^2/s)	ψ (-)
Festbett	120	$2,96\cdot 10^{-5}$	43,28	$1,55\cdot 10^{-2}$	$1,4\cdot 10^{-5}$	$4,2\cdot 10^{-5}$	$1,05\cdot 10^{-5}$	$6,7\cdot 10^{-6}$
			0,5					$5,9\cdot 10^{-11}$
380	175	$8,8\cdot 10^{-3}$		$9,30\cdot 10^{-3}$	$1,8\cdot 10^{-5}$	$1,02\cdot 10^{-4}$	$1,53\cdot 10^{-5}$	$2,3\cdot 10^{-3}$
			0,5					$2,0\cdot 10^{-8}$
Filter-	120	$4,25\cdot 10^{-5}$	46,82	$1,47\cdot 10^{-2}$	$1,44\cdot 10^{-5}$	$4,58\cdot 10^{-5}$	$1,09\cdot 10^{-5}$	$1,1\cdot 10^{-5}$
			0,5					$8,6\cdot 10^{-11}$
segment	340	$1,86\cdot 10^{-3}$		$1,00\cdot 10^{-3}$	$1,75\cdot 10^{-5}$	$9,13\cdot 10^{-5}$	$1,47\cdot 10^{-5}$	$5,1\cdot 10^{-4}$
			0,5					$4,5\cdot 10^{-9}$

b) Mears-Kriterium

T (°C)	\bar{d}_P (μm)	$r_{\text{NO,SCR,obs}}$	$\rho_{\text{cat,eff}}$	C_{NO}	Re_P (-)	Sc (-)	v_{N_2} (m^2/s)	Sh_P (-)	β (m^2/s)	Mears- Kriterium ³⁾
Festbett	120				1,3	0,61	$2,58\cdot 10^{-5}$	1,58 ¹⁾	0,38	$1,27\cdot 10^{-5}$
					$4\cdot 10^{-3}$			$3\cdot 10^{-4}$ ²⁾	0,03	$1,80\cdot 10^{-4}$
380	175	$r_{\text{NO,SCR,obs}}$			0,89		$6,27\cdot 10^{-5}$	1,3 ¹⁾	0,76	$3,13\cdot 10^{-3}$
		$\rho_{\text{cat,eff}}$			$3\cdot 10^{-3}$			$3\cdot 10^{-4}$ ²⁾	0,05	0,05
Filter-	120	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$			0,13		$2,58\cdot 10^{-5}$	0,013 ²⁾	$3,5\cdot 10^{-3}$	$2,3\cdot 10^{-3}$
		entsprechend a)			$4\cdot 10^{-4}$			$3\cdot 10^{-5}$ ²⁾	$2,4\cdot 10^{-3}$	$1,8\cdot 10^{-5}$
segment	340				0,06		$5,64\cdot 10^{-5}$	$6\cdot 10^{-3}$ ²⁾	$3,3\cdot 10^{-3}$	0,153
					$2\cdot 10^{-4}$			$1\cdot 10^{-5}$ ²⁾	$2,3\cdot 10^{-3}$	$1,3\cdot 10^{-3}$

¹⁾ Gl. 11.20 ²⁾ Gl. 11.21 ³⁾ Reaktion 1. Ordnung

11.5 Darcy-Gesetz

11.5.1 Grundlagen

Ausgangspunkt für die Herleitung des Darcy-Gesetzes ist eine stationäre, horizontale Rohrströmung in x -Richtung (Schwerkraft näherungsweise vernachlässigbar). Um ein infinitesimal kleines Volumenelement ($\pi \cdot r^2 dx$) wird eine Kräftebilanz durchgeführt.

Die Druckkraft F am Eintritt formuliert sich zu: $|F_{press,in}| = p \cdot \pi \cdot r^2$ (Gl. 11.23)

und am Austritt zu: $|F_{press,out}| = \left(p + \frac{dp}{dx} dx \right) \cdot \pi \cdot r^2$ (Gl. 11.24)

Für die Reibungskraft F_R entgegen der Strömungsrichtung gilt:

$$|F_R| = |\tau| \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dx \quad (\text{Gl. 11.25})$$

Für die Schubspannung τ gilt: $|\tau| = -\eta \frac{du}{dr}$ (Gl. 11.26)

η : dynamische Viskosität des strömenden Fluids

Das negative Vorzeichen rührt daher, daß die laminare Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrradius von der Rohrmitte zum Rand abnimmt.

Setzt man nun alle Gleichungen in die Kräftebilanz ein,

$$|F_{press,in}| - |F_{press,out}| - |F_R| = 0 \quad (\text{Gl. 11.27})$$

Erhält man für den radialen Geschwindigkeitsgradienten:

$$\frac{du}{dr} = \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx} \frac{r}{2} \quad (\text{Gl. 11.28})$$

Zur Bestimmung des radialen Geschwindigkeitsprofils $u(r)$ wird die Differentialgleichung mittels Trennung der Veränderlichen berechnet. Die sich dabei ergebende Integrationskonstante wird mittels der Randbedingung bestimmt, daß keine Strömung an der Rohrwand mit dem Radius R besteht ($u(r=R) = 0$):

$$u(r) = -\frac{1}{4\eta} \frac{dp}{dx} R^2 \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (\text{Gl. 11.29})$$

Mit dem erhaltenen parabolischen Geschwindigkeitsprofil ergibt sich für die maximale Geschwindigkeit u_{max} :

$$u_{\max} = -\frac{1}{4\eta} \frac{dp}{dx} R^2 \quad (\text{Gl. 11.30})$$

Der Volumenstrom im Rohr berechnet sich zu:

$$\dot{V} = \int_A u(r) dA = \int_0^R u(r) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \, dr \quad (\text{Gl. 11.31})$$

Die Kombination der beiden Gleichungen und eine anschließende Integration ergibt:

$$\dot{V} = \frac{u_{\max}}{2} \cdot \pi \cdot R^2 = \frac{u_{\max}}{2} \cdot A_{\text{pipe}} = u_m \cdot A_{\text{pipe}} \quad (\text{Gl. 11.32})$$

Für die mittlere Geschwindigkeit \bar{u} im Rohr erhält man demnach:

$$\bar{u} = -\frac{1}{8\eta} \frac{dp}{dx} R^2 \quad (\text{Gl. 11.33})$$

Unter Anwendung der hergeleiteten mittleren Rohrgeschwindigkeit gilt unter Verwendung eines mittleren Porendurchmessers \bar{d}_{pore} für ein laminar durchströmtes Haufwerk:

$$\bar{u} = -\frac{\bar{d}_{\text{pore}}^2}{32\eta} \frac{dp}{dx} \quad (\text{Gl. 11.34})$$

Für die radiale Durchströmung eines Hohlzylinders von außen nach innen (wie z.B. das Filtersegment) erhält man:

$$\bar{u} = -\frac{\bar{d}_{\text{pore}}^2}{32\eta} \frac{dp}{dr} \quad (\text{Gl. 11.35})$$

Die Haufwerkseigenschaften können nun unter Berücksichtigung von Porosität und Tortuosität zu einer stoffspezifischen Permeabilitätskonstante B_i zusammengefaßt werden, so daß man schließlich das Darcy-Gesetz erhält:

$$\bar{u} = -\frac{B_i}{\eta} \frac{dp}{dr} \quad (\text{Gl. 11.36})$$

11.5.2 Berechnungen für das Filtersegment

Unter Anwendung des Darcy-Gesetzes lassen sich Berechnungen für das radial durchströmte Filterelement durchführen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Reaktionen ist aufgrund der geringen Konzentrationen eine Änderung der Gesamtanzahl vernachlässigbar. Damit gilt für die radiale Durchströmung:

$$\dot{n} = \text{const.} \quad (\text{Gl. 11.37})$$

Wie in Kapitel 4.2.3.3 dargestellt kann für die Betrachtung das ideale Gasgesetz verwendet werden. Unter Anwendung der Kontinuitätsgleichung (s. Gl. 4.3) und der Berücksichtigung, daß sich die durchströmte Fläche mit dem Radius r ändert, ergibt sich:

$$\dot{n} = \frac{p \cdot u(r) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 11.38})$$

L : Filterelementlänge

Kombiniert man Gleichung 11.38 mit dem Darcy-Gesetz (Gl. 11.36), so erhält man folgende in der Cauchy-Form geschriebene Differentialgleichung (der Porositätseinfluß ist in der Permeabilitätskonstanten B_i enthalten):

$$\frac{dp}{dr} = - \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot L} \cdot \frac{\eta}{B_i} \cdot \frac{1}{r \cdot p} \quad (\text{Gl. 11.39})$$

Über die Trennung der Veränderlichen läßt sich der lokale Druck im Filterelement berechnen. Des Weiteren ist dabei die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η zu berücksichtigen.

$$p(r) = \sqrt{p_{out}^2 + 2 \cdot \frac{p_{out} \cdot u_{surf} \cdot \eta(T) \cdot r_{out}}{B_i} \cdot \ln \frac{r}{r_{out}}} \quad (\text{Gl. 11.40})$$

Gleichung 11.37 läßt sich detailliert folgendermaßen formulieren:

$$\dot{n} = \text{const.} = \frac{p(r) \cdot u(r) \cdot A(r)}{R \cdot T} = \frac{p_{out} \cdot u_{surf} \cdot A_{surf}}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 11.41})$$

$$p(r) \cdot u(r) \cdot r = p_{out} \cdot u_{surf} \cdot r_{out} \quad (\text{Gl. 11.41 a})$$

Setzt man Gleichung 11.40 in Gleichung 11.41 a ein, so erhält man für die lokale Geschwindigkeit:

$$u(r) = \frac{p_{out} \cdot u_{surf} \cdot r_{out}}{r \cdot \sqrt{p_{out}^2 + 2 \cdot \frac{p_{out} \cdot u_{surf} \cdot \eta(T) \cdot r_{out}}{B_i} \cdot \ln \frac{r}{r_{out}}}} \quad (\text{Gl. 11.42})$$

Abbildung 11.19 zeigt den berechneten Druckverlauf über der Radialkoordinate im Filtersegment sowie das entsprechende Geschwindigkeitsprofil bei $u_{filtr} = 4 \text{ cm/s}$ und $T = 300 \text{ °C}$. Beim letzteren ist zum Vergleich das Geschwindigkeitsprofil gegeben, das sich aus der Kontinuitätsgleichung ergibt. Beide Druckverläufe beziehen sich auf das freie Gasvolumen und zeigen einen leicht parabolischen Druckabfall, der in guter Näherung linearisiert werden kann.

Bei der höchsten Filtrationsgeschwindigkeit ist die maximale relative Differenz zwischen den beiden Geschwindigkeitsprofilen 3,2 %. Für kleine Filtrationsgeschwindigkeiten nimmt dieser Fehler ab. Dies zeigt, daß Gleichung 4.21 in guter Näherung gültig ist.

Zur Bestimmung der Permeabilität werden entsprechende Druckverlustmessungen durchgeführt. Zahlenwerte für die Permeabilitäten der untersuchten kornkeramischen Filtermaterialien liegen in der Größenordnung von 10^{-12} m^2 .

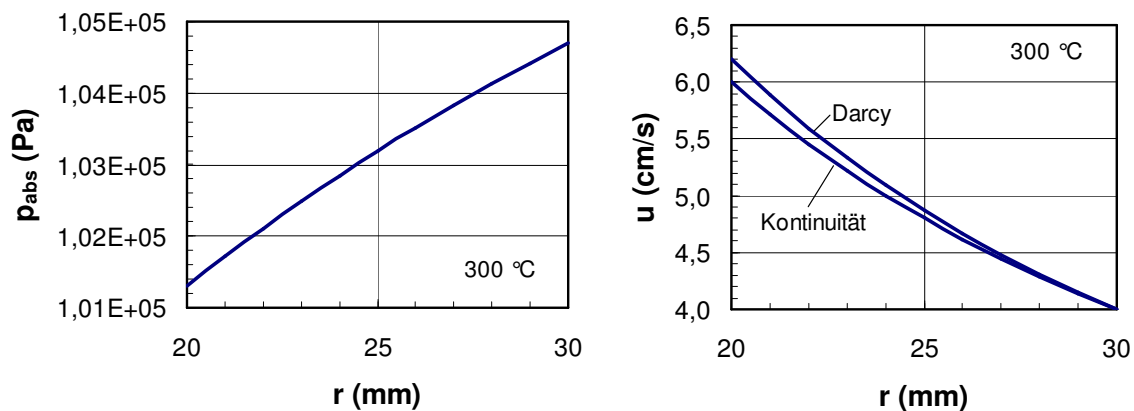


Abb. 11.19 Nach dem Darcy-Gesetz berechnete radiale Druck- und Geschwindigkeitsverteilung in einem Filtersegment für $u_{filtr} = 4 \text{ cm/s}$ und $T = 300 \text{ °C}$, über die Kontinuitätsgleichung ermittelte lokale Geschwindigkeit (rechtes Bild)

11.6 Numerische Lösung der Differentialgleichungssysteme in MATLAB

11.6.1 Lösung der DGL 1. Ordnung für das Festbett

Die folgende Abbildung 11.20 zeigt das vereinfachte Programmschema, das zur Lösung der Differentialgleichungssysteme 1. Ordnung in der Software MATLAB verwendet wurde und den Weg zur Berechnung der kinetischen Parameter erläutert.

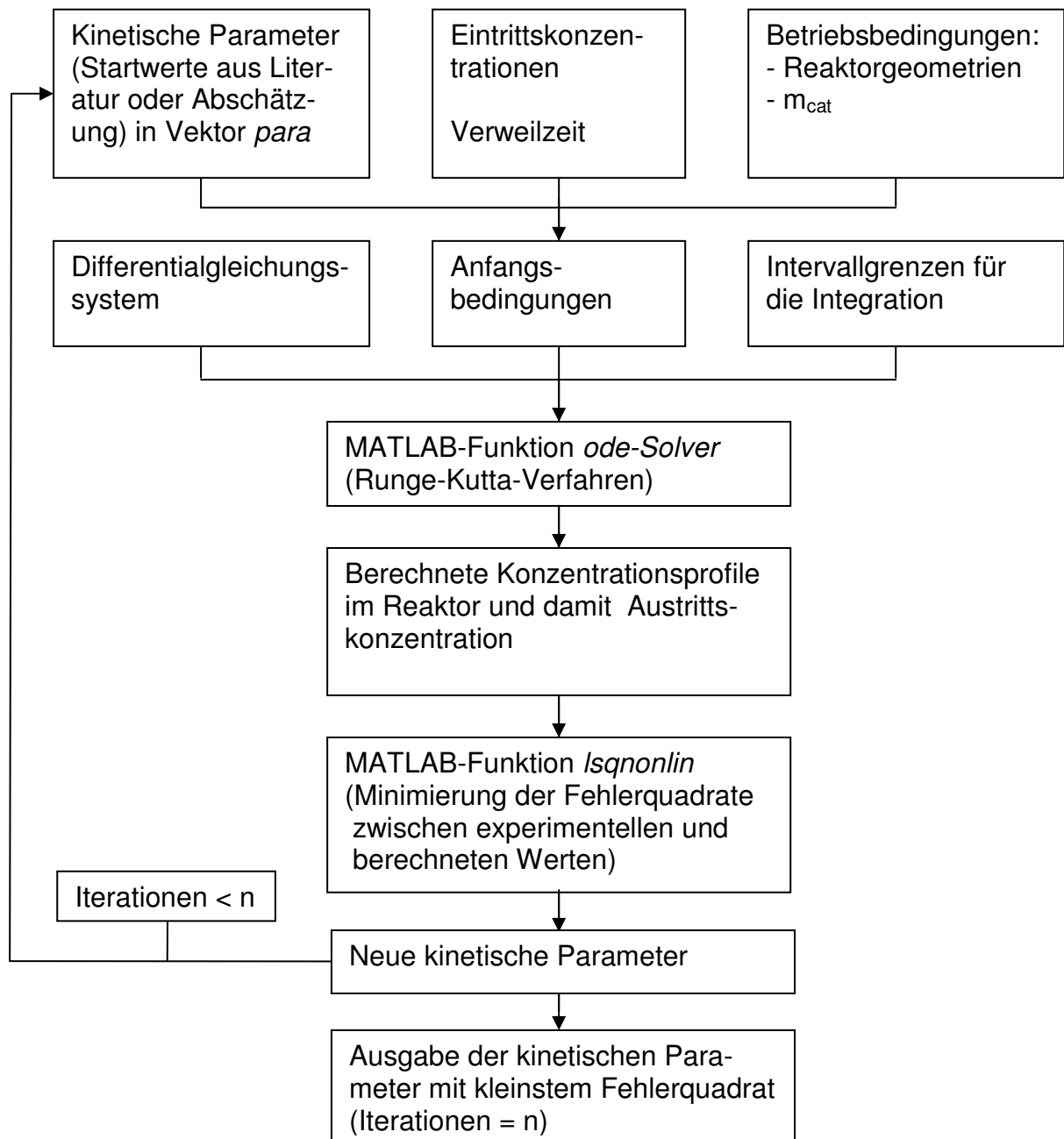


Abb. 11.20 Vereinfachtes Programmschema zur Lösung der DGL 1. Ordnung und zur Ermittlung der kinetischen Parameterwerte in MATLAB

Zur Anwendung des *ode-solvers* muß das Differentialgleichungssystem in Cauchy-Form vorliegen (s. Kap. 4.3.2). Um nun die kinetischen Parameter für den vollständigen experimentellen Datensatz mit variierten Reaktionsbedingungen zu ermitteln, werden die Datensätze (Umsätze) hintereinander berechnet und die Ergebnisse in einem Vektor abgespeichert. Dazu werden sukzessive entsprechende Programmierschleifen („for“-Schleifen) durchlaufen. Laufvariable ist dafür jeweils eine charakteristische Versuchsvariable (typischerweise der Abszissenwert der Diagramme in Kap. 5.1).

Sind die Berechnungen durchgeführt. Wird ein neuer Array namens *least_square_global* gebildet, der aus der Differenz der experimentellen und berechneten Daten besteht. Dieser Vektor wird der in der Software MATLAB integrierten Minimierungsfunktion *lsqnonlin* zugeführt. Eine Minimierung der Fehlerquadrate zwischen experimentellen und berechneten Umsätzen erfolgt über Variation der kinetischen Parameter. Bei dieser Funktion können die oberen und unteren Parametergrenzen vorgegeben werden, so daß von Beginn an physikalisch unsinnige Ergebnisse ausgeschlossen werden. Neben der Rechnerstoleranz (*TolX*, *TolFun* = 10^{-8}) erlaubt die Funktion eine Iterationsanzahlvorgabe über die implementierbaren Unterfunktionen (*MaxFunEvals* und *MaxIter*).

Mit dem Erreichen der vorgegebenen Iterationsanzahl wird von der Minimierungsfunktion ein Vektor namens *residual* ausgegeben, der die Differenzen von experimentellen und berechneten Wert enthält und die Berechnung der Standardabweichung gemäß Gleichung 4.34 ermöglicht.

Für die Berechnung hoher Umsätze ist es nötig, die Rechentoleranz des *ode-Solvers* entsprechend fein vorzugeben (*RelTol*, *AbsTol* = $3 \cdot 10^{-14}$), da ansonsten komplexe Ergebnisse zu erwarten sind. Unter Umständen muß auch ein anderes Runge-Kutta-Verfahren eingesetzt werden. Als Standard wurde in dieser Arbeit *ode23* verwendet. Detaillierte weitere Informationen sind der MATLAB-Hilfe (Handbuch oder z.B. *help ode23*, Eingabe in der Kommandozeile) zu entnehmen.

11.6.2 Lösung der DGL 2. Ordnung für das Filtersegment

Für die Lösung der DGL 2. Ordnung wird eine zu Kapitel 11.6.1 analoge Programmstruktur verwendet (ohne *lsqnonlin* und Iterationsschritten). Daher liegt in diesem Kapitel der Schwerpunkt auf der Erläuterung und Funktion des selbstprogrammierten *Solvers*.

Gedämpftes Newton-Verfahren

Im folgenden wird die theoretische Grundlage des gedämpften Newton-Verfahrens skizziert. Zur detaillierteren Erläuterung des Verfahrens sei auf die Fachliteratur verwiesen (Bronstein et al. 1995).

Das System f der n nichtlinearen Gleichungen:

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{Gl. 11.43})$$

für n Unbekannte $x_1 \dots x_n$ habe eine Lösung, die in der Regel nur numerisch mit Iterationsverfahren lösbar ist.

Nach Vorgabe von geschätzten Näherungswerten wird die Funktion f von n unabhängigen Variablen $x_1 \dots x_n$ nach Taylor entwickelt. Durch Abbruch dieser Entwicklungen nach dem linearen Glied ergibt sich ein lineares Gleichungssystem, mit dessen Hilfe iterativ Verbesserungen nach folgender Vorschrift ermittelt werden können:

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_{\text{var}}} \frac{\partial f}{\partial x_k}(x_1^l, \dots, x_n^l)}_{\text{Jacobi-Matrix}} \cdot \underbrace{(x_k^{l+1} - x_k^l)}_{\Delta x} = 0 \quad i = 1, \dots, n_{\text{var}} \quad l = 1, \dots, n_{\text{it,max}} \quad (\text{Gl. 11.44})$$

Variablen - Iterations-Anzahl

Die weitere Betrachtung wird nun in Hinblick auf die in dieser Arbeit benötigte spezifische Lösung der DGL 2. Ordnung mit axialer Dispersion durchgeführt.

Die Programmierung erfolgte für die 3 Komponenten NO, NH₃ und eine gewählte VOC-Modellkomponente ($n_{\text{var}} = 3$). Es kann damit sowohl der separate als auch der simultane Fall berechnet werden (für den separaten Fall ist entweder die Eintrittskonzentration oder die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der nicht berücksichtigten Komponente 0 zu setzen).

Zur Veranschaulichung ist eine Umformung der Gleichung 11.44 nach $-f_i$ in Abbildung 11.21 dargestellt. Die Jacobimatrix besitzt dabei die Größe ($n \times n$), wobei n die Ge-

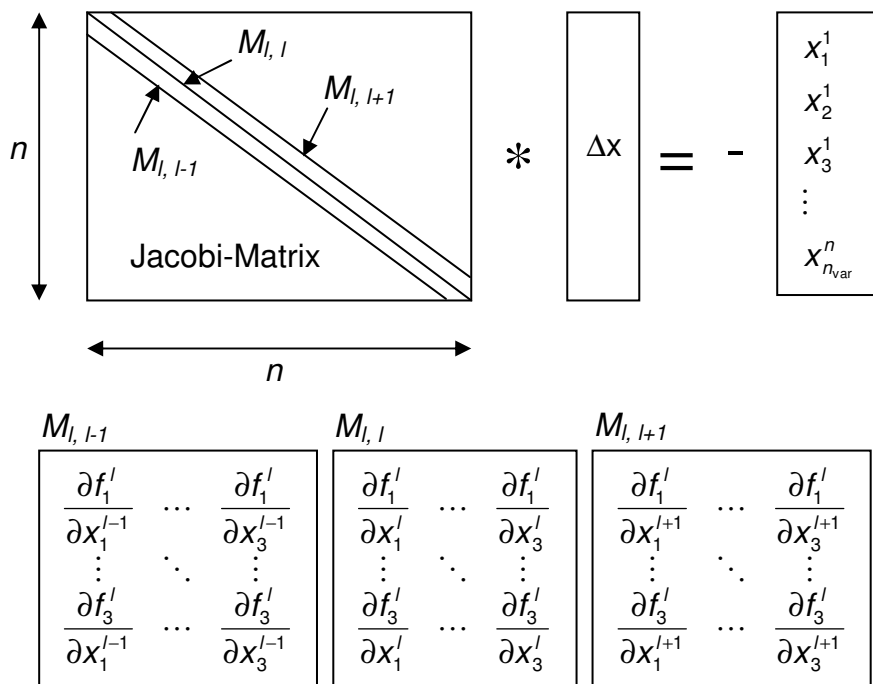


Abb. 11.21 Umformung des DGL-Systems (Gl. 11.44) nach $-f_i$ mit entsprechender Zusammensetzung der Jacobi-Matrix, grafische Darstellung für 3 Modellkomponenten

samtanzahl der Schritte eines Gitters ist, das über die Segmentdicke $L = r_{out} - r_{in}$ gelegt wird, und l die dazu entsprechend benötigte Laufvariable darstellt.

Da für die numerische Berechnung der diskretisierten DGL (s. u.) an der Stelle l nur die vorausgegangenen ($l-1$) und nachfolgenden ($l+1$) spezifischen x -Werte Relevanz besitzen, erhält man für die Jacobi-Matrix eine sogenannte *Sparse*-Matrix mit den Submatrizen $M_{l,l}$, $M_{l,l-1}$ und $M_{l,l+1}$, die die oben genannte Ableitungen für jede verwendete Komponenten enthalten. Diese Matrixstruktur kann in MATLAB direkt verwendet werden und ermöglicht neben einer besseren Handhabung auch geringeren Speicherplatz, da die restlichen Positionen der *Sparse*-Matrix mit 0 besetzt sind.

In MATLAB, das speziell für Matrizenrechnung entwickelt wurde, kann das DGL-System direkt nach Δx aufgelöst und berechnet werden (s. Kap. 11.6.4).

Ausgehend von Startwerten (alle Positionen des Vektors x werden mit dem Wert 1 belegt), wird die Rechnung begonnen. Der erhaltene Lösungsvektor Δx wird dem Startwert hinzuaddiert und als neuer Startwert definiert:

$$x^{l+1} = x^l + C \cdot \Delta x \quad (\text{Gl. 11.45})$$

Für das gedämpfte Newton-Verfahren wird zum besseren Konvergenzverhalten der Iterationen der Faktor $C < 1$ gewählt ($C = 1$, „klassisches“ Newton-Verfahren). Um die Rechenzeit zu begrenzen, wird ein Abbruchkriterium für Gleichung 11.44 vorgegeben (Standard dieser Arbeit: 10^{-5}). Kann bis zum Erreichen der maximal zulässigen Iterationsanzahl $n_{it,max}$, das Abbruchkriterium nicht erreicht werden, erfolgt eine Fehlermeldung. Die Rechnung ist dann nicht durchführbar.

Umformung und Entdimensionierung

Für die Anwendung des Newton-Verfahrens empfiehlt es sich, die DGL entsprechend umzuformen und zu entdimensionieren. Ausgangspunkt dafür ist Gleichung 4.20:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \cdot D_{ax,eff} \frac{dc_i}{dr} - r \cdot u(r) \cdot c_i \right) + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 4.20})$$

Mit Gleichung 4.21 erhält man:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \cdot D_{ax,eff} \frac{dc_i}{dr} - u_{surf} \cdot r_{out} \cdot c_i \right) + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 11.46 a})$$

$$0 = \frac{1}{r} \cdot D_{ax,eff} \frac{dc_i}{dr} + D_{ax,eff} \frac{d^2 c_i}{dr^2} - \frac{1}{r} \cdot u_{surf} \cdot r_{out} \frac{dc_i}{dr} + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 11.46 b})$$

Zur Entdimensionierung von Gleichung 11.46 b wird eine dimensionslose Radialkoordinate r^* und Konzentration x_i der Komponente i eingeführt (L : Filtersegmentlänge):

$$r^* = \frac{r - r_{in}}{r_{out} - r_{in}} = \frac{r - r_{in}}{L} \quad (\text{Gl. 11.47})$$

$$x_i = \frac{c_i}{c_{i,in}} \quad (\text{Gl. 11.48})$$

Für Gleichung 11.46 b ergibt sich somit:

$$0 = \frac{D_{ax,eff}}{L \cdot r^* + r_{in}} \cdot \frac{c_{i,in}}{L} \frac{dx_i}{dr^*} + D_{ax,eff} \cdot \frac{c_{i,in}}{L^2} \frac{d^2 x_i}{dr^{*2}} - \frac{u_{surf} \cdot r_{out}}{L \cdot r^* + r_{in}} \cdot \frac{c_{i,in}}{L} \frac{dx_i}{dr^*} + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 11.49 a})$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{d^2 x_i}{dr^{*2}} + \left(1 - \frac{u_{surf} \cdot r_{out}}{D_{ax,eff}} \right) \cdot \frac{L}{L \cdot r^* + r_{in}} \frac{dx_i}{dr^*} + \frac{L^2}{D_{ax,eff} \cdot c_{i,in}} \cdot \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 11.49 b})$$

Diskretisierung

Die entdimensionierte DGL kann nun mittels des zentralen Differenzenverfahrens diskretisiert werden, d.h. die Ableitungen werden über das erzeugte Gitter mittels der Laufvariable l numerisch beschrieben.

Die Schrittweite berechnet sich aus der Gesamtanzahl der Schritte n zu:

$$\Delta r^* = \frac{1}{n-1} \quad (\text{Gl. 11.50})$$

Die dimensionslose Radialkoordinate r^* kann mittels der Laufvariable l geschrieben werden zu:

$$r^* = 1 - \Delta r^* \cdot l \quad (\text{Gl. 11.51})$$

Gleichung 11.49 b ergibt diskretisiert:

$$0 = \frac{x_i^{l+1} - 2 \cdot x_i^l + x_i^{l-1}}{\Delta r^{*2}} + (1 - Pe^*) \cdot \frac{L}{L \cdot r^* + r_{in}} \frac{x_i^{l+1} - x_i^{l-1}}{2 \cdot \Delta r^*} + \frac{L^2}{D_{ax,eff} \cdot c_{i,in}} \cdot \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 11.52})$$

Für die Programmierung werden Elemente zusammengefaßt,

$$e1 = \frac{1}{\Delta r^*} \quad (\text{Gl. 11.53})$$

$$e2 = \frac{(1 - Pe^*) \cdot L}{2} \quad (\text{Gl. 11.54})$$

$$e3 = \frac{1}{L \cdot r^* + r_{in}} = \frac{1}{L \cdot (1 - \Delta r^* \cdot l) + r_{in}} \quad (\text{Gl. 11.55})$$

so daß die DGL (Funktion f_i) folgendermaßen kompakt implementiert werden kann:

$$0 = e1^2 \cdot (x_i^{l+1} - 2 \cdot x_i^l + x_i^{l-1}) + e1 \cdot e2 \cdot e3 \cdot (x_i^{i+1} - x_i^{i-1}) + \frac{L^2}{D_{ax,eff} \cdot c_{i,in}} \cdot \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 11.56})$$

Für die Erstellung der Jacobi-Matrix muß Gleichung 11.56 noch entsprechend der Laufvariablenposition ($l-1$, l und $l+1$) abgeleitet werden:

Ableitung für

$$M_{i, l-1} \quad e1^2 - e1 \cdot e2 \cdot e3 \quad (\text{Gl. 11.57})$$

$$M_{i, l} \quad -2 \cdot e1^2 + \frac{L^2}{D_{ax,eff}} \cdot \frac{d}{dx_1} \left(\frac{1}{\prod_{k=1}^{n_{var}=3} c_{i,in}} \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \right)$$

$$-2 \cdot e1^2 + \frac{L^2}{D_{ax,eff}} \cdot \frac{d}{dx_2} \left(\frac{1}{\prod_{k=1}^{n_{var}=3} c_{i,in}} \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \right) \quad (\text{Gl. 11.58})$$

$$-2 \cdot e1^2 + \frac{L^2}{D_{ax,eff}} \cdot \frac{d}{dx_3} \left(\frac{1}{\prod_{k=1}^{n_{var}=3} c_{i,in}} \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \right)$$

(mit Verwendung von Gl. 11.48)

$$M_{i, l+1} \quad e1^2 + e1 \cdot e2 \cdot e3 \quad (\text{Gl. 11.59})$$

Dankwerts-Randbedingung

Während die Austrittsbedingung von Dankwerts leicht in die Programmstruktur zu implementieren ist, stellt sich die Eintrittsbedingung komplexer dar und soll zum besseren Verständnis dargestellt werden. Ausgangspunkt ist Gleichung 4.27. Aufgrund der lokalen Betrachtung kann das kartesische Koordinatensystem verwendet werden, das einfacher zu handhaben ist:

$$r = r_{out} \quad u_{surf} \cdot c_{i,in} = u_{r_{out}} \cdot c_{i, r_{out}} - D_{ax,eff} \left. \frac{dc_i}{dr} \right|_{r_{out}} \quad (\text{Gl. 4.27})$$

Analog zu der oben vorgestellten Entdimensionierung ergibt sich aus Gleichung 4.27:

$$u_{surf} \cdot c_{i,in} \cdot x_i^0 = u_{surf} \cdot c_{i,in} \cdot x_i^1 - \frac{D_{ax,eff} \cdot c_{i,in}}{L} \cdot \frac{dx_i}{dr} \quad (\text{Gl. 11.60 a})$$

unter Verwendung von: $u_{surf} = u_{r,out}$ (Gl. 11.60 b)

Mit der Diskretisierung und benötigten Umstellung für das Newton-Verfahren (Gl. 11.44) wird Gleichung 11.60 a umgeformt zu:

$$0 = x_i^1 - 1 - \frac{D_{ax,eff}}{\underbrace{u_{surf} \cdot L}_{1/Pe^{**}}} \cdot \frac{x_i^2 - x_i^1}{\Delta r^*} \quad (\text{Gl. 11.61})$$

11.6.3 Plausibilitätsprüfung der numerischen Lösung für eine Differentialgleichung 2. Ordnung

Die Plausibilitätsprüfung der mittels des gedämpften Newton-Verfahrens bestimmten Lösung konnte anhand der analytischen Lösung von Wehner und Wilhelm (1956) durchgeführt werden. Die analytische Lösung gilt für eine Reaktion 1. Ordnung im stationären Zustand und kartesischen Koordinatensystem unter Verwendung der Danckwerts-Randbedingungen und folgt damit der Differentialgleichung:

$$0 = D_{ax,eff} \frac{d^2 c_i}{dx^2} - u_{duct} \cdot \frac{dc_i}{dx} + \sum v_{i,j} \cdot r_{i,j} \cdot \rho_{cat,eff} \quad (\text{Gl. 11.62})$$

Bei den vergleichenden Rechnungen wurde die am Festbett bestimmte C_3H_6 -Formalkinetik (s. Kap. 5.1.2) und ein axialer Dispersionskoeffizient von $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ verwendet. Die Temperaturabhängigkeit wurde wie für die SCR-Reaktion nach Gleichung 3.9 (s. Kap. 3.3) berechnet.

Abbildung 11.22 zeigt die analytische Lösung im Vergleich zu den Lösungen mittels des gedämpften Newton-Verfahrens und der Substitution der Ableitungen für Filtrationsgeschwindigkeiten von 1 und 4 cm/s. Während die Lösung des Newton-Verfahrens (200 Iterationen, Abbruchkriterium: 10^{-5}) deckungsgleich mit der analytischen Lösung ist, kommt es zu Abweichungen beim Substitutionsmodell besonders für höhere Umsätze. Es ergeben sich mitunter physikalisch unsinnige Ergebnisse (Umsätze >1). Bei $u_{filtr} = 1 \text{ cm/s}$ zeigen sich bereits für niedrigere Umsätze Abweichungen zur analytischen Lösung. Für das Newton-Verfahren bestätigt die Plausibilitätsstudie die Anwendbarkeit für eine Differentialgleichung 2. Ordnung.

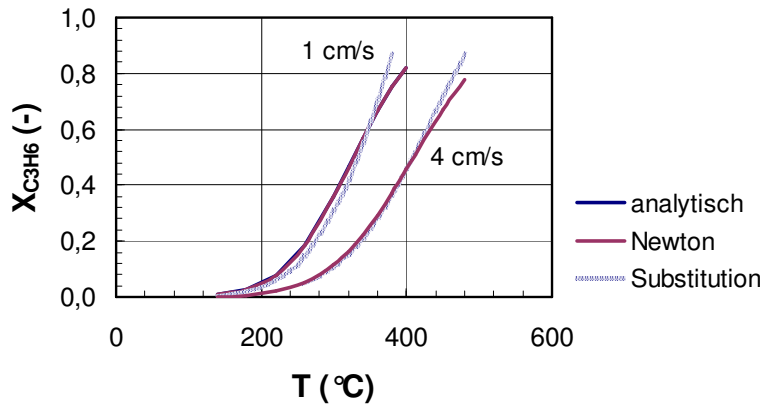


Abb. 11.22 Plausibilitätsprüfung der in Kapitel 4.3.2 vorgestellten numerischen Verfahren mit der analytischen Lösung nach Wehner und Wilhelm (1956) anhand der C_3H_6 -Formalkinetik (s. Kap. 5.1.2), dargestellt anhand eines X-T-Diagramms, Lösung analytisch und Newton deckungsgleich, Allgemeine Bedingungen: $D_{ax,eff} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $u_{filtr} = 1$ und 4 cm/s

11.6.4 Programmcodes

In folgenden werden die verwendeten Programmcodes für die Software MATLAB für das Festbett und das axiale Filtersegment mit jeweils einer Beispielrechnung dargestellt. Für das Festbett ist die Berechnung der SCR-Formalkinetik (s. Kap. 5.1.1) am Beispiel des X - τ_{mod} -Datensatzes (Abb. 5.2 a) dargestellt, für das Filtersegment die Berechnung der in Kapitel 5.2.1 dargestellten X-T-Abhängigkeit (aufgrund der langen Rechenzeit wurde die Berechnung für 2 cm/s repräsentativ dargestellt, eine entsprechende Änderung der kommentierten Programmzeilen ermöglicht weitere/andere Rechnungen bzw. die Darstellung der Rechenergebnisse von Abb. 5.11 und Abb. 5.12).

Über die Beispiele hinaus sind alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Daten in den Programmen vorhanden, so daß diese für Auswertungen und/oder Programmiererweiterung nutzbar sind.

Aufgrund der Seitengröße sind Zeilenumbrüche beim Einfügen in diese Arbeit nicht zu vermeiden gewesen. Ein entsprechendes Pfeilsymbol (\leftrightarrow) deutet einen Zeilenumbruch an und muß für die Anwendung der Programme in MATLAB entsprechend entfernt werden.

Festbett

function SCR_Druck

% SiC-Schüttung

clear all

% Globale Variablen

global A L m mcat taumod xspan y_SCRin y_O2in y_H2Oin y_NH3in
global tauE1 tauC1 tauE2 tauC2 tauE3 tauC3 tauE4 tauC4
global tauE5 tauC5 tauE6 tauC6

%%

% SCR

EANO = 51581;

k0NO = 1.6120e+7;

expoNO = 6.6580e-1;

KNH3 = 4.6281e+3;

expoO2 = 2.1678e-1;

% least_square_global = 1.3294e-003 1.7652e-003

% sigma = 3.6460e+000 4.2014e+000

% Anpassung NH3-Oxidation

% EANH3 = 160020;

% k0NH3 = 8.1633e+11;

% Ls = 1.3008e-003 1.7278e-003

% sigma = 3.6067e+000 4.1567e+000

%%

% mit H2O

% Für 140-260 °C

% KH2O = 1.0398;

% d = 0.37239;

% least_square_global = 4.2688e-004 5.1170e-004

% sigma = 2.0661e+000 2.2621e+000

% Für 300+380 °C

% KH2O = 2.1079;

% d = 0.13033;

% KH2O2 = 1.5118e+1;

% least_square_global = 5.2655e-004 1.4964e-003

% sigma = 2.2947e+000 3.8684e+000

% Variable kinetische Parameter

para = [EANO k0NO expoNO KNH3 expoO2];

% Geometrie

d_Rohr = 0.016; % (m)

```

d_Thermoelement = 0.003; % (m)
A = pi/4*(d_Rohr^2-d_Thermoelement^2); % angeströmte Fläche (m^2)

% Eingabe der Schrittweite und der Bettlänge

m = 20; % Anzahl der Schritte
xspan = linspace(0,0.13,m); % Ortsdiskretisierung
L = 0.13; % Bettlänge (m)

% Katalysatormasse (g)

mcat = 1.091;

% Berechnung der optimalen Parameter
lb = [0 0 0 0 0];
ub = [ ];
options = optimset('Display','final','ToIX',1e-8,'TolFun',1e-8,
    ↔'MaxFunEvals',1e+0,'MaxIter',1e+0);
[para_opt,resnorm,residual,exitflag,output,lambda,Jacobian] =
    ↔lsqnonlin(@fitSCR_Festbett,para,lb,ub,options)

% Ergebnisse

disp('Startparameter:')
format short e
para

disp('Durch Anpassung erhaltene Parameter:')
format short e
para_opt

disp('Least-square global:')
lsg = (sum(residual.^2))/(length(residual)-length(para))

disp('Standardabweichung in %:')
sigma = sqrt((sum(residual.^2))/(length(residual)-length(para)))*100

% Plot

figure(1)
subplot(1,2,1)
hold on
plot(taumod,tauE1(:,1),'+r',taumod,tauE2(:,1),'+b',taumod,tauE3(:,1),'+m',taumod,tauE4(:,1),
    ↔'+k',taumod,tauE5(:,1),'+r',taumod,tauE6(:,1),'+b')

plot(taumod,tauC1(:,1),'-r',taumod,tauC2(:,1),'-b',taumod,tauC3(:,1),'-m',taumod,tauC4(:,1),
    ↔'-k',taumod,tauC5(:,1),'-r',taumod,tauC6(:,1),'-b')
legend('yNO,ein = yNH3,ein = 500 ppm yO2,ein = 3 vol%')
xlabel('taumod (g*s/cm^3)')
ylabel('Umsatz NO (-)')

subplot(1,2,2)
hold on
plot(taumod,tauE1(:,2),'+r',taumod,tauE2(:,2),'+b',taumod,tauE3(:,2),'+m',taumod,tauE4(:,2),
    ↔'+k',taumod,tauE5(:,2),'+r',taumod,tauE6(:,2),'+b')

```

11. Anhang

```
plot(taumod,tauC1(:,2),'-r',taumod,tauC2(:,2),'-b',taumod,tauC3(:,2),'-m',taumod,tauC4(:,2),
     ↔'-k',taumod,tauC5(:,2),'-r',taumod,tauC6(:,2),'-b')
legend('yNO,ein = yNH3,ein = 500 ppm yO2,ein = 3 vol%')
xlabel('taumod (g*s/cm^3)')
ylabel('Umsatz NH3 (-)')
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% Programm zur Anpassung der Kinetischen Daten an den experimentellen
% Datensatz
```

```
function least_square_global = fitSCR_Festbett(para);
```

```
% Globale Variablen
```

```
global A deltap m mcat R T0 Tc Texp taumod taumodcalc xspan y_SCRin y_O2in y_H2Oin
     ↔y_NH3in
```

```
global tauE1 tauC1 tauE2 tauC2 tauE3 tauC3 tauE4 tauC4
global tauE5 tauC5 tauE6 tauC6
```

```
% Standardtemperatur (K)
```

```
T0 = 273;
```

```
% Standarddruck (Pa)
```

```
p0 = 1.013e+5;
```

```
% Ideale Gaskonstante (J/(mol*K))
```

```
R = 8.314;
```

```
% Eintrittsgehalt unter NTP-Bdg.
```

```
% Eingabe in ppmv
```

```
% y_O2in = 3 vol% = const.
```

```
y_SCRin = [50 50;
           100 100;
           300 300;
           500 500;
           700 700;
           1000 1000;
           1400 1400;
           1700 1700;
           2000 2000];
```

```
% y_O2in variabel, Eingabe in vol %
```

```
y_O2in = [3;
          6;
          10];
```

```
% y_H2Oin variabel, Eingabe in vol %
```

```
y_H2Oin = [0;  
           1;  
           3;  
           5;  
           7;  
           10];
```

% y_NH3in variabel, Eingabe in ppm

```
y_NH3in = [50;  
           100;  
           200;  
           300;  
           400;  
           500;  
           700];
```

% Temperatur (K)

```
Texp = [413 433 453 473 493 653];  
Texplus = 573;  
TexpH2O = [413 473 533 573 653];  
TexpNH3 = [433 453 473 493 533 573 613];
```

% taumod (g*s/cm³) bei NTP-Bdg.

```
taumod = [0.1006; % 39.06 l/h bei NTP-Bdg.  
          0.0670; % 58.59 l/h bei NTP-Bdg.  
          0.0503; % 78.12 l/h bei NTP-Bdg.  
          0.0410; % 95.80 l/h bei NTP-Bdg.  
          0.0273; % 143.7 l/h bei NTP-Bdg.  
          0.0205]; % 191.6 l/h bei NTP-Bdg.
```

%%% Experimentelle Daten für Variation der NO/NH3-Eintrittskonzentration %%%
%%% 50-2000 ppm, 95.8 l/h %%%

%%% experimenteller Datensatz 1, 413 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

```
E1 = [0.3500 0.3085;  
      0.2169 0.2110;  
      0.1847 0.1613;  
      0.1471 0.1452;  
      0.1264 0.1449;  
      0.0896 0.0978;  
      0.0831 0.0654;  
      0.0707 0.1326;  
      0.0629 0.0882];
```

%%% experimenteller Datensatz 2, 433 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

```
E2 = [0.5218 0.3983;
```

11. Anhang

0.3214 0.3458;
0.2770 0.2739;
0.2816 0.2102;
0.1986 0.2230;
0.1627 0.1713;
0.1443 0.1558;
0.1004 0.1716;
0.1684 0.1677];

%%% experimenteller Datensatz 3, 453 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

E3 = [0.7523 0.5862;
0.5733 0.5596;
0.4334 0.4575;
0.3910 0.3529;
0.3046 0.3236;
0.2968 0.3014;
0.2703 0.2529;
0.2228 0.2514;
0.2011 0.2932];

%%% experimenteller Datensatz 4, 473 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

E4 = [0.8719 0.7508;
0.8357 0.7972;
0.6588 0.6764;
0.5673 0.5484;
0.5250 0.4921;
0.4857 0.4925;
0.4397 0.4145;
0.4025 0.4252;
0.3916 0.4183];

%%% experimenteller Datensatz 5, 493 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

E5 = [0.9044 0.7621;
0.9256 0.8900;
0.9024 0.8590;
0.8028 0.8097;
0.7444 0.7381;
0.7472 0.7617;
0.6927 0.6700;
0.6447 0.6674;
0.6225 0.6454];

%%% Experimentelle Daten für Variation der O2-Eintrittskonzentration %%%
%%% 3-10 vol% O2, 39.06 l/h y_NO y_NH3 = 500 ppmv %%%

%%% experimenteller Datensatz 1, 413 K %%%

SE1 = [0.3062 0.2366;
0.3434 0.2550;
0.3859 0.3050];

%%% experimenteller Datensatz 2, 433 K %%%

SE2 = [0.4455 0.3644;
0.5060 0.4271;
0.5746 0.5079];

%%% experimenteller Datensatz 3, 453 K %%%

SE3 = [0.6566 0.5901;
0.7510 0.6846;
0.8095 0.7500];

%%% experimenteller Datensatz 4, 473 K %%%

SE4 = [0.9042 0.8297;
0.9544 0.8940;
0.9861 0.9344];

%%% experimenteller Datensatz 5, 493 K %%%

SE5 = [1 0.9940;
1 0.9900;
1 0.9721];

%%% Experimentelle Daten für Variation der taumod %%%

%%% 0.0205-0.1006 g*s/cm³ y_NO = y_NH3 = 500 ppm y_O2 = 3 vol % %%%

%%% experimenteller Datensatz 1, 413 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

tauE1 = [0.2955 0.2196;
0.2008 0.1627;
0.2020 0.1607;
0.1471 0.1452;
0.0837 0.0851;
0.0845 0.0915];

%%% experimenteller Datensatz 2, 433 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

tauE2 = [0.4567 0.3728;
0.3556 0.2863;
0.3016 0.2076;
0.2816 0.2102;
0.1687 0.1614;
0.1384 0.1335];

%%% experimenteller Datensatz 3, 453 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

11. Anhang

tauE3 = [0.6295 0.5531;
0.4949 0.4363;
0.4266 0.3687;
0.3910 0.3529;
0.3235 0.2455;
0.2763 0.2266];

%%% experimenteller Datensatz 4, 473K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

tauE4 = [0.8968 0.8443;
0.7857 0.7371;
0.7052 0.6394;
0.5673 0.5484;
0.4747 0.4122;
0.4117 0.3733];

% %%% experimenteller Datensatz 5, 493K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

tauE5 = [1 0.9625;
0.9718 0.9195;
0.9050 0.8657;
0.8028 0.8097;
0.6719 0.6423;
0.6353 0.6000];

% %%% experimenteller Datensatz 6, 653K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

tauE6 = [0.9111 0.9940;
0.91 0.99; % abgeschätzt
0.9111 0.9960;
0.9167 1;
0.9315 1;
0.9308 1];

%%% Experimentelle Daten für yH2O ein %%%

%%% 0.041 g*s/cm^3 y_NO = y_NH3 = 500 ppm y_O2 = 3 vol % %%%

% 413 K

WE1 = [0.15 0.10; % 0 vol %
0.08 0.05; % 1 vol %
0.06 0.04; % 3 vol %
0.05 0.04; % 5 vol %
0.03 0.03; % 7 vol %
0.04 0.03]; % 10 vol %

% 473 K

WE2 = [0.56 0.54;

0.38 0.35;
 0.33 0.30;
 0.31 0.29;
 0.30 0.27;
 0.29 0.26];

% 533 K

WE3 = [1 0.97;
 0.96 0.93;
 0.91 0.88;
 0.86 0.83;
 0.85 0.82;
 0.78 0.75];

% 573 K

WE4 = [1 1;
 0.99 0.95;
 0.97 0.94;
 0.97 0.94;
 0.96 0.94;
 0.94 0.93];

% 653 K

WE5 = [0.94 1;
 0.97 0.97;
 0.98 0.95;
 0.97 0.96;
 0.96 0.94;
 0.95 0.94];

%%% Experimentelle Daten Variation y_{NH_3} , in %%%
 %%% entsprechender NO-Umsatz %%%
 %%% $0.041 \text{ g}^*/\text{cm}^3$ $y_{\text{NO}} = 500 \text{ ppm} = \text{const.}$ $y_{\text{O}_2} = 3 \text{ vol } \% \text{ %%%}$

% 433 K

NH3E1 = [0.12 1.00; % 50 ppmv
 0.20 0.93; % 100 ppmv
 0.20 0.47; % 200 ppmv
 0.21 0.33; % 300 ppmv
 0.20 0.24; % 400 ppmv
 0.21 0.18; % 500 ppmv
 0.21 0.16]; % 700 ppmv

% 453 K

NH3E2 = [0.14 1.00;
 0.24 0.99;
 0.32 0.74;
 0.32 0.51;
 0.36 0.42;
 0.37 0.35];

0.36 0.26];

% 473 K

NH3E3 = [0.12 0.98;
0.25 1.00;
0.42 0.99;
0.54 0.86;
0.56 0.65;
0.57 0.55;
0.59 0.39];

% 493 K

NH3E4 = [0.13 0.99;
0.26 1.00;
0.44 1.00;
0.61 1.00;
0.77 1.00;
0.80 1.00;
0.81 0.56];

% 533 K

NH3E5 = [0.12 1.00;
0.25 1.00;
0.41 0.99;
0.63 1.00;
0.81 1.00;
0.98 1.00;
1.00 0.72];

% 573 K

NH3E6 = [0.12 1.00;
0.26 0.99;
0.43 1.00;
0.61 1.00;
0.80 1.00;
0.98 1.00;
1.00 0.72];

% 613 K

NH3E7 = [0.13 1.00;
0.24 1.00;
0.43 1.00;
0.62 1.00;
0.80 1.00;
0.98 1.00;
1.00 0.80];

%%%%%%%%%

% Druckdifferenz aufgetragen über taumod (Daten: 500ppm)

% 413 K

```
dp1 = [1.086e+5 1.009e+5;  
       1.137e+5 1.022e+5;  
       1.194e+5 1.040e+5;  
       1.251e+5 1.065e+5;  
       1.373e+5 1.124e+5;  
       1.502e+5 1.186e+5];
```

% 433 K

```
dp2 = [1.094e+5 1.011e+5;  
       1.150e+5 1.026e+5;  
       1.200e+5 1.039e+5;  
       1.261e+5 1.065e+5;  
       1.391e+5 1.123e+5;  
       1.524e+5 1.186e+5];
```

% 453 K

```
dp3 = [1.096e+5 1.008e+5;  
       1.154e+5 1.023e+5;  
       1.209e+5 1.037e+5;  
       1.268e+5 1.066e+5;  
       1.409e+5 1.124e+5;  
       1.546e+5 1.186e+5];
```

% 473 K

```
dp4 = [1.105e+5 1.011e+5;  
       1.166e+5 1.026e+5;  
       1.223e+5 1.039e+5;  
       1.287e+5 1.070e+5;  
       1.426e+5 1.123e+5;  
       1.568e+5 1.185e+5];
```

% 493 K

```
dp5 = [1.112e+5 1.012e+5;  
       1.174e+5 1.025e+5;  
       1.234e+5 1.040e+5;  
       1.301e+5 1.071e+5;  
       1.445e+5 1.123e+5;  
       1.592e+5 1.185e+5];
```

% 653 K

```
dp6 = [1.163e+5 1.015e+5;  
       1.248e+5 1.032e+5; % durch Interpolation abgeschätzt  
       1.325e+5 1.042e+5;  
       1.406e+5 1.076e+5;  
       1.583e+5 1.126e+5;  
       1.758e+5 1.189e+5];
```

%%

11. Anhang

%%% Druckverlust für H2O aufgetragen über yH2O, ein (95,8 l/h) %%%

% 413 K

dpW1 = [1.245e+5 1.061e+5; % 0 vol %
1.251e+5 1.064e+5; % 1 vol %
1.257e+5 1.066e+5; % 3 vol %
1.259e+5 1.068e+5; % 5 vol %
1.262e+5 1.069e+5; % 7 vol %
1.272e+5 1.074e+5]; % 10 vol %

% 473 K

dpW2 = [1.282e+5 1.066e+5;
1.294e+5 1.076e+5;
1.302e+5 1.079e+5;
1.305e+5 1.080e+5;
1.311e+5 1.081e+5;
1.314e+5 1.084e+5];

% 533 K

dpW3 = [1.328e+5 1.075e+5;
1.335e+5 1.076e+5;
1.342e+5 1.078e+5;
1.344e+5 1.079e+5;
1.353e+5 1.081e+5;
1.362e+5 1.083e+5];

% 573 K

dpW4 = [1.352e+5 1.076e+5;
1.348e+5 1.073e+5;
1.365e+5 1.078e+5;
1.364e+5 1.077e+5;
1.371e+5 1.079e+5;
1.380e+5 1.081e+5];

% 653 K

dpW5 = [1.384e+5 1.081e+5;
1.392e+5 1.071e+5;
1.398e+5 1.073e+5;
1.405e+5 1.076e+5;
1.413e+5 1.077e+5;
1.421e+5 1.078e+5];

%%%

%%% Druckverlust für Variation NH3 aufgetragen über yH2O, in (95,8 l/h) %%%

% 433 K

dpNH31 = [1.245e+5 1.061e+5];

% 453 K

```

dpNH32 = [1.268e+5 1.069e+5];
% 473 K
dpNH33 = [1.282e+5 1.066e+5];
% 493 K
dpNH34 = [1.293e+5 1.069e+5];
% 533 K
dpNH35 = [1.328e+5 1.075e+5];
% 573 K
dpNH36 = [1.352e+5 1.076e+5];
% 613 K
dpNH37 = [1.359e+5 1.063e+5];
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% Berechnung der Umsätze über der taumod %%
%% 413 K
for taumodtheo = 1:1:tau
    % Aktuelle Temperatur für Rechnung
    Tc = Texp(1);
    % Aktuelle taumod für Rechnung
    taumodcalc = taumod(taumodtheo);
    % Aktueller Molenstrom
    Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
    ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)
    % Aktuelle integrale Druckdifferenz
    p_vor = dp1(taumodtheo,1);
    deltap = dp1(taumodtheo,1)-dp1(taumodtheo,2);
    % Molenströme im Eintritt
    y_NOin_corr = y_SCRin(4,1);
    y_NH3in_corr = y_SCRin(4,2);
    y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
    y_NOin_corr = y;

```

```
y_NH3in_corr = y;

n_NOin = y_NOin_corr*1e-6*ntotal;
n_NH3in = y_NH3in_corr*1e-6*ntotal;
n_O2in = y_O2in(1)*1e-2*ntotal;
n_H2Oin = 0;
n_N2in = ntotal-n_NOin-n_NH3in-n_O2in-n_H2Oin;

% Anfangsbedingungen

startp = [p_vor n_N2in n_NOin n_NH3in n_O2in n_H2Oin];

% Routine ode

options = [ ];
[x,n] = ode45(@diffSCR_Festbett, xspan, startp, options, para);

% Berechnung des Umsatzes

tauC1(taumodtheo,1) = (n(1,3) - n(m,3))/(n(1,3));
tauC1(taumodtheo,2) = (n(1,4) - n(m,4))/(n(1,4));

end

%% 433 K

for taumodtheo = 1:1:tau

% Aktuelle Temperatur für Rechnung

Tc = Texp(2);

% Aktuelle taumod für Rechnung

taumodcalc = taumod(taumodtheo);

% Aktueller Molenstrom

Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)

% Aktuelle integrale Druckdifferenz

p_vor = dp2(taumodtheo,1);
deltap = dp2(taumodtheo,1)-dp2(taumodtheo,2);

% Molenströme im Eintritt

y_NOin_corr = y_SCRin(4,1);
y_NH3in_corr = y_SCRin(4,2);

y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
y_NOin_corr = y;
y_NH3in_corr = y;

n_NOin = y_NOin_corr*1e-6*ntotal;
```

```

n_NH3in = y_NH3in_corr*1e-6*ntotal;
n_O2in = y_O2in(1)*1e-2*ntotal;
n_H2Oin = 0;
n_N2in = ntotal-n_NOin-n_NH3in-n_O2in-n_H2Oin;

% Anfangsbedingungen

startp = [p_vor n_N2in n_NOin n_NH3in n_O2in n_H2Oin];

% Routine ode

options = [ ];
[x,n] = ode45(@diffSCR_Festbett, xspan, startp, options, para);

% Berechnung des Umsatzes

tauC2(taumodtheo,1) = (n(1,3) - n(m,3))/(n(1,3));
tauC2(taumodtheo,2) = (n(1,4) - n(m,4))/(n(1,4));

end

%% 453 K

for taumodtheo = 1:1:tau

% Aktuelle Temperatur für Rechnung

Tc = Texp(3);

% Aktuelle taumod für Rechnung

taumodcalc = taumod(taumodtheo);

% Aktueller Molenstrom

Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)

% Aktuelle integrale Druckdifferenz

p_vor = dp3(taumodtheo,1);
deltap = dp3(taumodtheo,1)-dp3(taumodtheo,2);

% Molenströme im Eintritt

y_NOin_corr = y_SCRin(4,1);
y_NH3in_corr = y_SCRin(4,2);

y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
y_NOin_corr = y;
y_NH3in_corr = y;

n_NOin = y_NOin_corr*1e-6*ntotal;
n_NH3in = y_NH3in_corr*1e-6*ntotal;
n_O2in = y_O2in(1)*1e-2*ntotal;
n_H2Oin = 0;

```

11. Anhang

```
n_N2in = ntotal-n_NOin-n_NH3in-n_O2in-n_H2Oin;

% Anfangsbedingungen

startp = [p_vor n_N2in n_NOin n_NH3in n_O2in n_H2Oin];

% Routine ode

options = [ ];
[x,n] = ode45(@diffSCR_Festbett, xspan, startp, options, para);

% Berechnung des Umsatzes

tauC3(taumodtheo,1) = (n(1,3) - n(m,3))/(n(1,3));
tauC3(taumodtheo,2) = (n(1,4) - n(m,4))/(n(1,4));

end

%%% 473 K

for taumodtheo = 1:1:tau

% Aktuelle Temperatur für Rechnung

Tc = Texp(4);

% Aktuelle taumod für Rechnung

taumodcalc = taumod(taumodtheo);

% Aktueller Molenstrom

Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)

% Aktuelle integrale Druckdifferenz

p_vor = dp4(taumodtheo,1);
deltap = dp4(taumodtheo,1)-dp4(taumodtheo,2);

% Molenströme im Eintritt

y_NOin_corr = y_SCRin(4,1);
y_NH3in_corr = y_SCRin(4,2);

y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
y_NOin_corr = y;
y_NH3in_corr = y;

n_NOin = y_NOin_corr*1e-6*ntotal;
n_NH3in = y_NH3in_corr*1e-6*ntotal;
n_O2in = y_O2in(1)*1e-2*ntotal;
n_H2Oin = 0;
n_N2in = ntotal-n_NOin-n_NH3in-n_O2in-n_H2Oin;

% Anfangsbedingungen
```



```

startp = [p_vor n_N2in n_NOin n_NH3in n_O2in n_H2Oin];

% Routine ode

options = [ ];
[x,n] = ode45(@diffSCR_Festbett, xspan, startp, options, para);

% Berechnung des Umsatzes

tauC4(taumodtheo,1) = (n(1,3) - n(m,3))/(n(1,3));
tauC4(taumodtheo,2) = (n(1,4) - n(m,4))/(n(1,4));

end

%% 493 K

for taumodtheo = 1:1:tau

% Aktuelle Temperatur für Rechnung

Tc = Texp(5);

% Aktuelle taumod für Rechnung

taumodcalc = taumod(taumodtheo);

% Aktueller Molenstrom

Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)

% Aktuelle integrale Druckdifferenz

p_vor = dp5(taumodtheo,1);
deltap = dp5(taumodtheo,1)-dp5(taumodtheo,2);

% Molenströme im Eintritt

y_NOin_corr = y_SCRin(4,1);
y_NH3in_corr = y_SCRin(4,2);

y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
y_NOin_corr = y;
y_NH3in_corr = y;

n_NOin = y_NOin_corr*1e-6*ntotal;
n_NH3in = y_NH3in_corr*1e-6*ntotal;
n_O2in = y_O2in(1)*1e-2*ntotal;
n_H2Oin = 0;
n_N2in = ntotal-n_NOin-n_NH3in-n_O2in-n_H2Oin;

% Anfangsbedingungen

startp = [p_vor n_N2in n_NOin n_NH3in n_O2in n_H2Oin];

```

11. Anhang

```
% Routine ode

options = [ ];
[x,n] = ode45(@diffSCR_Festbett, xspan, startp, options, para);

% Berechnung des Umsatzes

tauC5(taumodtheo,1) = (n(1,3) - n(m,3))/(n(1,3));
tauC5(taumodtheo,2) = (n(1,4) - n(m,4))/(n(1,4));

end

%% %% 653 K

for taumodtheo = 1:1:tau

% Aktuelle Temperatur für Rechnung

Tc = Texp(6);

% Aktuelle taumod für Rechnung

taumodcalc = taumod(taumodtheo);

% Aktueller Molenstrom

Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)

% Aktuelle integrale Druckdifferenz

p_vor = dp6(taumodtheo,1);
deltap = dp6(taumodtheo,1)-dp6(taumodtheo,2);

% Molenströme im Eintritt

y_NOin_corr = y_SCRin(4,1);
y_NH3in_corr = y_SCRin(4,2);

y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
y_NOin_corr = y;
y_NH3in_corr = y;

n_NOin = y_NOin_corr*1e-6*ntotal;
n_NH3in = y_NH3in_corr*1e-6*ntotal;
n_O2in = y_O2in(1)*1e-2*ntotal;
n_H2Oin = 0;
n_N2in = ntotal-n_NOin-n_NH3in-n_O2in-n_H2Oin;

% Anfangsbedingungen

startp = [p_vor n_N2in n_NOin n_NH3in n_O2in n_H2Oin];

% Routine ode

options = odeset('RelTol',3e-14,'AbsTol',3e-14);
```

```

[x,n] = ode23TB(@diffSCR_Festbett, xspan, startp, options, para);

% Berechnung des Umsatzes

tauC6(taumodtheo,1) = (n(1,3) - (n(m,3)))/(n(1,3));
tauC6(taumodtheo,2) = (n(1,4) - (n(m,4)))/(n(1,4));

end

%%%%%%%% least_square_global %%%%

least_square_global = [tauE1-tauC1; tauE2-tauC2; tauE3-tauC3; tauE4-tauC4; tauE5-tauC5;
↔tauE6-tauC6]

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Spezifikation der Differentialgleichung

% PFR-Modell

function dn = diffSCR_Festbett(x,n,para);

% Variablen

global A deltap L R T0 Tc taumodcalc

% SCR
% EANO = 51581;
% k0NO = 1.6120e+7;
% expoNO = 6.6580e-1;
% KNH3 = 4.6281e+3;
% expoO2 = 2.1678e-1;
EANO = para(1);
k0NO = para(2);
expoNO = para(3);
KNH3 = para(4);
expoO2 = para(5);

% NH3-Oxidation
EANH3 = 160020;
k0NH3 = 8.1633e+11;
% expoNH3ox = 1;
% EANH3 = para(1);
% k0NH3 = para(2);

% H2O-Einfluß
KH2O = 1.0398;
d = 0.37239;
% KH2O = para(1);
% d = para(2);
% KH2O2 = para(3);

% Daten
rho_Kat_eff= 43.28; % kg/m^3 mcat/VSchüttung = 1.091/25.206 (g/cm^3)

```

11. Anhang

```
kNO = k0NO*exp(-EANO/(R*Tc));      % NO-Geschwindigkeitskonstante
kNH3 = k0NH3*exp(-EANH3/(R*Tc));   % NH3-Geschwindigkeitskonstante
% KH2O = K0H2O*exp(-EAH2O/(R*Tc)); % H2O-Geschwindigkeitskonstante
```

```
% Bilanzen
```

```
dn = zeros (size (n));
```

```
% Druckbilanz
```

```
dn(1) = -deltap/L;
```

```
% N2-Bilanz
```

```
dn(2) = 0;
```

```
% O2-Bilanz (quasi homogen)
```

```
dn(5) = 0;
```

```
% H2O-Bilanz (quasi homogen)
```

```
dn(6) = 0;
```

```
% Lokaler Gesamtstrom
```

```
nloc = n(2)+n(3)+n(4)+n(5)+n(6);
```

```
% NO
```

```
C_NO = (n(3)/nloc*n(1))/(R*Tc);
```

```
% NH3
```

```
C_NH3 = (n(4)/nloc*n(1))/(R*Tc);
```

```
% O2
```

```
C_O2 = (n(5)/nloc*n(1))/(R*Tc);
```

```
% H2O
```

```
C_H2O = (n(6)/nloc*n(1))/(R*Tc);
```

```
% NO-Reduktion
```

```
dn(3) = -A*kNO*C_NO^expoNO*C_NH3/(1+KNH3*C_NH3)*C_O2^expoO2
        ↔*(1/(1+KH2O*C_H2O^d)) *rho_Kat_eff;
```

```
% NH3-Oxidation zu N2
```

```
dn(4) = -A*kNH3*C_NH3*rho_Kat_eff + dn(3); % auch für Wasser 140-260 °C
% dn(4) = -A*kNH3*C_NH3*rho_Kat_eff*(1/(1+KH2O2*C_H2O)) + dn(3);
% für Wasser 300+380 °C
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
function y = pFTIR(Vn, y_in);  
  
Vpunktexp = [39.06 75 95.8 120 183];  
p = [1.013 1.032 1.049 1.068 1.136];  
Vpunkt = Vn * 3.6e+6;  
interp=interp1(Vpunktexp,p,Vpunkt,'cubic');  
pref = 1.068;  
y = y_in*pref/interp;
```

Filtersegment

```
function Filter_disp_plot_rad
% Experimente von Filterring M1+M2

clear all

% Globale Variablen

global R reaction

% Katalysatordaten

mcat = 1.47; % Katalysatormasse auf Segment (g)
r_out = 0.03; % Außendurchmesser (m)
r_in = 0.02; % Innendurchmesser (m)
L = r_out-r_in; % Dicke des Segmentes (m)
H = 0.02; % Höhe des Segmentes (m)

% Schrittweite

m = 20; % Anzahl der Schritte über Element
schritt = (r_out-r_in)/m; % Schrittweite
rspan = r_out:-schritt:r_in; % Anfangsbedingungen

% Standardtemperatur (K)

T0 = 273;

% Normdruck (J/m^3)

p0 = 1.013e+5;

% Ideale Gaskonstante (J/(mol*K))

R = 8.314;

% Eintrittskonzentrationen unter NTP-Bdg. c_NO, c_NH3 (mol/m3)
% Eingabe in ppmv
% y_O2_ein = 3 vol% = const.

y_in = [300 300;
        500 500;
        700 700];

% c0_stand = (p0/(R*T0)*1e-6).*y_in; % mol/m^3

% y_O2_in variabel, Eingabe in vol %

y_O2_in = [3;
           6;
           10];

c0_stand_O2 = (p0/(R*T0)*1e-2).*y_O2_in; % mol/m^3
```

% Temperaturen (K)

Texp = [413 453 533 573 593 613];
 Texp2 = [453 533 573 593 613];
 Texp3 = [533 573 593 613];
 TexpC3H6 = [533 573 593 613];
 TexpC10H8 = [453 533 573 593 613];

% Filtrationsgeschwindigkeit (cm/s) keine Funktion von T !

ufiltr = [1;
 2;
 2.5;
 3;
 3.5;
 4];

ufiltr2 = [1;
 2;
 2.5;
 3;
 3.5];

ufiltr3 = [1;
 2;
 2.5;
 3];

%%% Experimentelle Daten für Variation der NO/NH3-Eintrittskonzentration %%%
 %%% 300-700 ppm, 2 cm/s, 3 vol% O2%%

%% experimenteller Datensatz 1, 413 K %%

% NO/NH3-Umsatz (-)

E1 = [0.1146 0.1141;
 0.0587 0.0558;
 0.1166 0.0701];

%% experimenteller Datensatz 2, 453 K %%

% NO/NH3-Umsatz (-)

E2 = [0.3077 0.3077;
 0.1822 0.1637;
 0.2284 0.2205];

%% experimenteller Datensatz 3, 533 K %%

% NO/NH3-Umsatz (-)

E3 = [0.8614 0.9088;
 0.8246 0.7936;
 0.8737 0.8179];

%% experimenteller Datensatz 4, 573 K %%

% NO/NH3-Umsatz (-)

E4 = [0.7467 0.7895;
0.8900 0.8560;
0.9259 0.8484];

%%% experimenteller Datensatz 5, 593 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

E5 = [0.8333 0.9085;
0.8676 0.8634;
0.9326 0.8385];

%%%% Experimentelle Daten für Variation der O2-Eintrittskonzentration %%%
%%% 3-10 vol% O2, 2 cm/s %%%

%%% experimenteller Datensatz 1, 593 K %%%

SE1 = [0.8440 0.8440; % Leider nur NO-Umsätze registriert
0.8390 0.8390;
0.9200 0.9200];

%%%% Experimentelle Daten über Texp variiert %%%
%%% 3 vol% O2, 1-3 cm/s, 500 ppm %%%

% 1 cm/s

TE1 = [0.1198 0.0848;
0.3194 0.2384;
0.9185 0.8854;
0.9497 0.9256;
0.9183 0.9172;
0.8904 0.9413];

% 2 cm/s

TE2 = [0.0587 0.0558;
0.1822 0.1637;
0.8246 0.7936;
0.8900 0.8560;
0.8676 0.8634;
0.8216 0.8909];

% 2.5 cm/s

TE3 = [0.0462 0.0379;
0.1948 0.1690;
0.7893 0.7725;
0.8492 0.8327;
0.8390 0.8446;
0.8060 0.8614];

% 3 cm/s

TE4 = [0.0420 0.0441;
 0.1841 0.1018;
 0.7681 0.7380;
 0.8357 0.8004;
 0.8274 0.8196;
 0.7972 0.8360];

% 3.5 cm/s

TE5 = [0.2554 0.1829;
 0.7535 0.6859;
 0.8297 0.7778;
 0.7912 0.8068;
 0.7796 0.8102];

% 4 cm/s

TE6 = [0.7235 0.6667;
 0.8116 0.7686;
 0.7953 0.7842;
 0.7881 0.7955];

%%% Experimentelle Daten über Filtrationsgeschwindigkeit variiert %%%
 %%% 1-4 cm/s $y_{\text{NO}} = y_{\text{NH}_3} = 500$ ppm %%%

%%% experimenteller Datensatz 1, 413 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

UE1 = [0.1198 0.0848;
 0.0587 0.0558;
 0.0462 0.0379;
 0.0420 0.0441];

%%% experimenteller Datensatz 2, 453 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

UE2 = [0.3194 0.2394;
 0.1822 0.1637;
 0.1948 0.1690;
 0.1842 0.1018];

%%% experimenteller Datensatz 3, 533 K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

UE3 = [0.9185 0.8854;
 0.8246 0.7936;
 0.7893 0.7725;
 0.7681 0.7380;
 0.7535 0.6859;
 0.7235 0.6667];

%%% experimenteller Datensatz 4, 573K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

UE4 = [0.9497 0.9256;
0.8900 0.8560;
0.8492 0.8327;
0.8357 0.8004;
0.8297 0.7778;
0.8116 0.7686];

%%% experimenteller Datensatz 4, 593K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

UE5 = [0.9183 0.9172;
0.8676 0.8634;
0.8390 0.8446;
0.8274 0.8196;
0.7912 0.8068;
0.7953 0.7842];

%%% experimenteller Datensatz 6, 613K %%%

% NO/NH3-Umsatz (-)

UE6 = [0.8904 0.9413;
0.8216 0.8909;
0.8060 0.8614;
0.7972 0.8360;
0.7796 0.8102;
0.7881 0.7955];

%%%%%%%%%

%%% Experimentelle Ergebnisse für VOC-Oxidation %%%

%%% C3H6 %%%

%%% 2 cm/s, $y_{\text{ein}} = 300$ ppm, 3 vol% O2 über TexpC3H6 %%%

TEC3H61 = [0.034;
0.052;
0.111;
0.102];

%%% C10H8 %%%

%%% $y_{\text{ein}} = 300$ ppm, 3 vol% O2 über TexpC10H8 %%%

%%% 1 cm/s

TEC10H81 = [0.04;
0.095;
0.42;
0.878;
0.944];

%%% 2 cm/s

TEC10H82 = [0.013;
0.056;
0.25;
0.614;
0.93];

%%% 2.5 cm/s

TEC10H83 = [0; % nicht gemessen
0.017;
0.158;
0.556;
0.897];

%%% 3 cm/s

TEC10H84 = [0; % nicht gemessen
0; % nicht gemessen
0; % nicht gemessen
0.443;
0.867];

%%% $y_{\text{ein}} = 300 \text{ ppm}$, 3 vol% O₂ über Filtrationsgeschwindigkeit %%%

%%% 453 K

UEC10H82 = [0.04;
0.013;
0; % nicht gemessen
0]; % nicht gemessen

%%% 533 K

UEC10H83 = [0.095;
0.056;
0.017;
0]; % nicht gemessen

%%% 573 K

UEC10H84 = [0.42;
0.25;
0.158;
0]; % nicht gemessen

%%% 593 K

UEC10H85 = [0.878;
0.614;
0.556;
0.443];

%%% 613 K

UEC10H86 = [0.944;
0.93];

11. Anhang

0.897;
0.867];

%%%%%%%%%

%%% Druckdifferenz variiert über Texp (Daten: SCR 500ppm)

% 1 cm/s

dp1 = [1.076e+5 1.065e+5;
1.071e+5 1.060e+5;
1.053e+5 1.041e+5;
1.040e+5 1.028e+5;
1.038e+5 1.026e+5;
1.036e+5 1.023e+5];

% 2 cm/s

dp2 = [1.187e+5 1.164e+5;
1.160e+5 1.142e+5;
1.132e+5 1.107e+5;
1.114e+5 1.088e+5;
1.108e+5 1.082e+5;
1.097e+5 1.071e+5];

% 2.5 cm/s

dp3 = [1.253e+5 1.225e+5;
1.226e+5 1.196e+5;
1.180e+5 1.149e+5;
1.156e+5 1.124e+5;
1.150e+5 1.116e+5;
1.137e+5 1.104e+5];

% 3 cm/s

dp4 = [1.329e+5 1.295e+5;
1.289e+5 1.255e+5;
1.234e+5 1.197e+5;
1.206e+5 1.166e+5;
1.196e+5 1.156e+5;
1.185e+5 1.144e+5];

% 3.5 cm/s

dp5 = [1.405e+5 1.379e+5;
1.292e+5 1.250e+5;
1.259e+5 1.214e+5;
1.246e+5 1.200e+5;
1.234e+5 1.187e+5];

% 4 cm/s

dp6 = [1.352e+5 1.305e+5;
1.314e+5 1.265e+5;
1.300e+5 1.249e+5;
1.285e+5 1.232e+5];

```
%%%% Temperatur-Interpolation mittels spline-Funktion
```

```
% Temperaturen für Interpolation
```

```
Tspline = linspace(413,613,10);
```

```
% für 1-3 cm/s
```

```
dpS1 = [spline(Texp',dp1(:,1),Tspline') spline(Texp',dp1(:,2),Tspline')];
```

```
dpS2 = [spline(Texp',dp2(:,1),Tspline') spline(Texp',dp2(:,2),Tspline')];
```

```
dpS3 = [spline(Texp',dp3(:,1),Tspline') spline(Texp',dp3(:,2),Tspline')];
```

```
dpS4 = [spline(Texp',dp4(:,1),Tspline') spline(Texp',dp4(:,2),Tspline')];
```

```
% für 3.5 cm/s
```

```
dpS5 = [spline(Texp2',dp5(:,1),Tspline') spline(Texp2',dp5(:,2),Tspline')];
```

```
% für 4 cm/s
```

```
dpS6 = [spline(Texp3',dp6(:,1),Tspline') spline(Texp3',dp6(:,2),Tspline')];
```

```
%%%% Druckdifferenz variiert über Filtrationsgeschwindigkeit (Daten von SCR 500ppm)
```

```
% 413 K
```

```
dpU1 = [1.076e+5 1.065e+5;
         1.187e+5 1.164e+5;
         1.253e+5 1.225e+5;
         1.329e+5 1.295e+5];
```

```
% 453 K
```

```
dpU2 = [1.071e+5 1.060e+5;
         1.160e+5 1.142e+5;
         1.226e+5 1.196e+5;
         1.289e+5 1.255e+5;
         1.405e+5 1.379e+5];
```

```
% 533 K
```

```
dpU3 = [1.053e+5 1.041e+5;
         1.132e+5 1.107e+5;
         1.180e+5 1.149e+5;
         1.234e+5 1.197e+5;
         1.292e+5 1.250e+5;
         1.352e+5 1.305e+5];
```

```
% 573 K
```

```
dpU4 = [1.040e+5 1.028e+5;
         1.114e+5 1.088e+5;
         1.156e+5 1.124e+5;
         1.206e+5 1.166e+5;
         1.259e+5 1.214e+5;
         1.314e+5 1.265e+5];
```

```
% 593 K
```

```
dpU5 = [1.038e+5 1.026e+5;
```

11. Anhang

```
1.108e+5 1.082e+5;  
1.150e+5 1.116e+5;  
1.196e+5 1.156e+5;  
1.246e+5 1.200e+5;  
1.300e+5 1.249e+5];
```

% 613 K

```
dpU6 = [1.036e+5 1.023e+5;  
1.097e+5 1.071e+5;  
1.137e+5 1.104e+5;  
1.185e+5 1.144e+5;  
1.234e+5 1.187e+5;  
1.285e+5 1.232e+5];
```

%% Filtrationsgeschwindigkeit-Interpolation mittels spline-Funktion

% Filtrationsgeschwindigkeiten für Interpolation

```
Uspline = linspace(1,4,10);
```

% für 1-3 cm/s

```
dpSU1 = [spline(ufiltr3,dpU1(:,1),Uspline') spline(ufiltr3,dpU1(:,2),Uspline')];
```

% für 1-3.5 cm/s

```
dpSU2 = [spline(ufiltr2,dpU2(:,1),Uspline') spline(ufiltr2,dpU2(:,2),Uspline')];
```

% für 1-4 cm/s

```
dpSU3 = [spline(ufiltr,dpU3(:,1),Uspline') spline(ufiltr,dpU3(:,2),Uspline')];
```

```
dpSU4 = [spline(ufiltr,dpU4(:,1),Uspline') spline(ufiltr,dpU4(:,2),Uspline')];
```

```
dpSU5 = [spline(ufiltr,dpU5(:,1),Uspline') spline(ufiltr,dpU5(:,2),Uspline')];
```

```
dpSU6 = [spline(ufiltr,dpU6(:,1),Uspline') spline(ufiltr,dpU6(:,2),Uspline')];
```

%%%

%% Berechnung

%%%

%% X-T-Abhängigkeit

%% SCR %%

% %% 1 cm/s

%

```
% for Ttheo = 1:length(Tspline)
```

%

```
% % Aktuelle Temperatur für Rechnung
```

%

```
% Tc = Tspline(Ttheo);
```

%

```
% % Aktuelle Filtrationsgeschwindigkeit für Rechnung
```

%

```
% ufiltrcalc = ufiltr(1);
```

%

```
% % Aktueller Molenstrom
```

%

```
% taumodcalc = mcat/(ufiltrcalc*2*pi*r_out*H*100^2*T0/Tc);
```

```
% Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
```

```
% ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)
```

```

%
% % Aktuelle integrale Druckdifferenz
%
% p_vor = dpS1(Ttheo,1);
% deltap = dpS1(Ttheo,1)-dpS1(Ttheo,2);
%
% % Molenströme im Eintritt
%
% y_NOin_corr = y_ein(2,1);
% y_NH3in_corr = y_ein(2,2);
%
% y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
% y_NOin_corr = y;
% y = pFTIR(Vn, y_NH3in_corr);
% y_NH3in_corr = y;
%
% cNO = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NOin_corr*T0/Tc;
% cNH3 = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NH3in_corr*T0/Tc;
% cO2 = c0_stand_O2(1)*T0/Tc;
% c_0 = [cNO cNH3 cO2];
%
% % Untersuchte Reaktion
%
% reaction = 'SCR';
%
% % Übergabe der Daten / Rückgabe des Ergebnisses
%
% cn = diffFilter_disp_plot_rad(Tc, ufiltrcalc, c_0);
%
% % Berechnung des Umsatzes und Verknüpfung
%
% TC1(Ttheo,:) = [1-cn(1) 1-cn(2)];
%
% end

%% 2 cm/s

for Ttheo = 1:1:length(Tspline)

    % Aktuelle Temperatur für Rechnung

    Tc = Tspline(Ttheo);

    % Aktuelle Filtrationsgeschwindigkeit für Rechnung

    ufiltrcalc = ufiltr(2);

    % Aktueller Molenstrom

    taumodcalc = mcat/(ufiltrcalc*2*pi*r_out*H*100^2*T0/Tc);
    Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
    ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)

    % Aktuelle integrale Druckdifferenz

    p_vor = dpS2(Ttheo,1);

```

11. Anhang

```
deltap = dpS2(Ttheo,1)-dpS2(Ttheo,2);

% Molenströme im Eintritt

y_NOin_corr = y_ein(2,1);
y_NH3in_corr = y_ein(2,2);

y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
y_NOin_corr = y;
y = pFTIR(Vn, y_NH3in_corr);
y_NH3in_corr = y;

cNO = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NOin_corr*T0/Tc;
cNH3 = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NH3in_corr*T0/Tc;
cO2 = c0_stand_O2(1)*T0/Tc;
c_0 = [cNO cNH3 cO2];

% Untersuchte Reaktion

reaction = 'SCR';

% Übergabe der Daten / Rückgabe des Ergebnisses

cn = diffFilter_disp_plot_rad(Tc, ufiltrcalc, c_0);

% Berechnung des Umsatzes und Verknüpfung

TC2(Ttheo,:) = [1-cn(1) 1-cn(2)];

end

% %%% 2.5 cm/s
%
% for Ttheo = 1:1:length(Tspline)
%
% % Aktuelle Temperatur für Rechnung
%
% Tc = Tspline(Ttheo);
%
% % Aktuelle Filtrationsgeschwindigkeit für Rechnung
%
% ufiltrcalc = ufiltr(3);
%
% % Aktueller Molenstrom
%
% taumodcalc = mcat/(ufiltrcalc*2*pi*r_out*H*100^2*T0/Tc);
% Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
% ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)
%
% % Aktuelle integrale Druckdifferenz
%
% p_vor = dpS3(Ttheo,1);
% deltap = dpS3(Ttheo,1)-dpS3(Ttheo,2);
%
% % Molenströme im Eintritt
%
```



```

%   y_NOin_corr = y_ein(2,1);
%   y_NH3in_corr = y_ein(2,2);
%
%   y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
%   y_NOin_corr = y;
%   y = pFTIR(Vn, y_NH3in_corr);
%   y_NH3in_corr = y;
%
%   cNO = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NOin_corr*T0/Tc;
%   cNH3 = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NH3in_corr*T0/Tc;
%   cO2 = c0_stand_O2(1)*T0/Tc;
%   c_0 = [cNO cNH3 cO2];
%
%   % Untersuchte Reaktion
%
%   reaction = 'SCR';
%
%   % Übergabe der Daten / Rückgabe des Ergebnisses
%
%   cn = diffFilter_disp_plot_rad(Tc, ufiltrcalc, c_0);
%
%   % Berechnung des Umsatzes und Verknüpfung
%
%   TC3(Ttheo,:) = [1-cn(1) 1-cn(2)];
%
% end

% %%% 3 cm/s
%
% for Ttheo = 1:1:length(Tspline)
%
%   % Aktuelle Temperatur für Rechnung
%
%   Tc = Tspline(Ttheo);
%
%   % Aktuelle Filtrationsgeschwindigkeit für Rechnung
%
%   ufiltrcalc = ufiltr(4);
%
%   % Aktueller Molenstrom
%
%   taumodcalc = mcat/(ufiltrcalc*2*pi*r_out*H*100^2*T0/Tc);
%   Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
%   ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)
%
%   % Aktuelle integrale Druckdifferenz
%
%   p_vor = dpS4(Ttheo,1);
%   deltap = dpS4(Ttheo,1)-dpS4(Ttheo,2);
%
%   % Molenströme im Eintritt
%
%   y_NOin_corr = y_ein(2,1);
%   y_NH3in_corr = y_ein(2,2);
%
%   y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);

```

```

%   y_NOin_corr = y;
%   y = pFTIR(Vn, y_NH3in_corr);
%   y_NH3in_corr = y;
%
%   cNO = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NOin_corr*T0/Tc;
%   cNH3 = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NH3in_corr*T0/Tc;
%   cO2 = c0_stand_O2(1)*T0/Tc;
%   c_0 = [cNO cNH3 cO2];
%
%   % Untersuchte Reaktion
%
%   reaction = 'SCR';
%
%   % Übergabe der Daten / Rückgabe des Ergebnisses
%
%   cn = diffFilter_disp_plot_rad(Tc, ufiltrcalc, c_0);
%
%   % Berechnung des Umsatzes und Verknüpfung
%
%   TC4(Ttheo,:) = [1-cn(1) 1-cn(2)];
%
% end

% %%% 3.5 cm/s
%
% for Ttheo = 1:1:length(Tspline)
%
%   % Aktuelle Temperatur für Rechnung
%
%   Tc = Tspline(Ttheo);
%
%   % Aktuelle Filtrationsgeschwindigkeit für Rechnung
%
%   ufiltrcalc = ufiltr(5);
%
%   % Aktueller Molenstrom
%
%   taumodcalc = mcat/(ufiltrcalc*2*pi*r_out*H*100^2*T0/Tc);
%   Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
%   ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)
%
%   % Aktuelle integrale Druckdifferenz
%
%   p_vor = dpS5(Ttheo,1);
%   deltap = dpS5(Ttheo,1)-dpS5(Ttheo,2);
%
%   % Molenströme im Eintritt
%
%   y_NOin_corr = y_ein(2,1);
%   y_NH3in_corr = y_ein(2,2);
%
%   y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
%   y_NOin_corr = y;
%   y = pFTIR(Vn, y_NH3in_corr);
%   y_NH3in_corr = y;
%

```

```

%   cNO = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NOin_corr*T0/Tc;
%   cNH3 = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NH3in_corr*T0/Tc;
%   cO2 = c0_stand_O2(1)*T0/Tc;
%   c_0 = [cNO cNH3 cO2];
%
%   % Untersuchte Reaktion
%
%   reaction = 'SCR';
%
%   % Übergabe der Daten / Rückgabe des Ergebnisses
%
%   cn = diffFilter_disp_plot_rad(Tc, ufiltrcalc, c_0);
%
%   % Berechnung des Umsatzes und Verknüpfung
%
%   TC5(Ttheo,:) = [1-cn(1) 1-cn(2)];
%
% end

% %%% 4 cm/s
%
% for Ttheo = 1:1:length(Tspline)
%
%   % Aktuelle Temperatur für Rechnung
%
%   Tc = Tspline(Ttheo);
%
%   % Aktuelle Filtrationsgeschwindigkeit für Rechnung
%
%   ufiltrcalc = ufiltr(6);
%
%   % Aktueller Molenstrom
%
%   taumodcalc = mcat/(ufiltrcalc*2*pi*r_out*H*100^2*T0/Tc);
%   Vn = mcat/taumodcalc*1e-6; % Normvolumenstrom (m^3/s)
%   ntotal = p0*Vn/(R*T0); % Molenstrom (mol/s)
%
%   % Aktuelle integrale Druckdifferenz
%
%   p_vor = dpS6(Ttheo,1);
%   deltap = dpS6(Ttheo,1)-dpS6(Ttheo,2);
%
%   % Molenströme im Eintritt
%
%   y_NOin_corr = y_ein(2,1);
%   y_NH3in_corr = y_ein(2,2);
%
%   y = pFTIR(Vn, y_NOin_corr);
%   y_NOin_corr = y;
%   y = pFTIR(Vn, y_NH3in_corr);
%   y_NH3in_corr = y;
%
%   cNO = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NOin_corr*T0/Tc;
%   cNH3 = (p_vor/(R*T0)*1e-6).*y_NH3in_corr*T0/Tc;
%   cO2 = c0_stand_O2(1)*T0/Tc;
%   c_0 = [cNO cNH3 cO2];

```

11. Anhang

```
%
% % Untersuchte Reaktion
%
% reaction = 'SCR';
%
% % Übergabe der Daten / Rückgabe des Ergebnisses
%
% cn = diffFilter_disp_plot_rad(Tc, ufiltrcalc, c_0);
%
% % Berechnung des Umsatzes und Verknüpfung
%
% TC6(Ttheo,:) = [1-cn(1) 1-cn(2)];
%
% end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%%% Plot %%%

% Für Diagramme müssen alle Rechnungsschritte aktiv sein, sonst Fehlermeldung !

figure(1)
subplot(1,2,1)
hold on
axis([400 700 0 1])

plot(Texp,TE1(:,1),'+k',Texp,TE2(:,1),'+c',Texp,TE3(:,1),'+r',Texp,TE4(:,1),'+y',Texp2,TE5(:,1)
     ↔,'+b',Texp3,TE6(:,1),'+g')
plot(Tspline,TC1(:,1),'-k',Tspline,TC2(:,1),'-c',Tspline,TC3(:,1),'-r',Tspline,TC4(:,1),'-y',
     ↔Tspline,TC5(:,1),'-b',Tspline,TC6(:,1),'-g')
xlabel('T (K)')
ylabel('X NO (-)')

subplot(1,2,2)
hold on
axis([400 700 0 1])

plot(Texp,TE1(:,2),'+k',Texp,TE2(:,2),'+c',Texp,TE3(:,2),'+r',Texp,TE4(:,2),'+y',Texp2,TE5(:,2)
     ↔,'+b',Texp3,TE6(:,2),'+g')
plot(Tspline,TC1(:,2),'-k',Tspline,TC2(:,2),'-c',Tspline,TC3(:,2),'-r',Tspline,TC4(:,2),'-y',
     ↔Tspline,TC5(:,2),'-b',Tspline,TC6(:,2),'-g')
xlabel('T (K)')
ylabel('X NH3 (-)')

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Spezifikation der Differentialgleichungen

function final = diffFilter_disp_plot_rad(Tc, ufiltrcalc, c_0);

global R reaction

itmax=100; % Gesamtanzahl der Iterationen
errcrit=1e-5; % Abbruchkriterium
nvar=3; % Anzahl der Komponenten
```

```
np=200;      % Gesamtanzahl der Gitterschritte  
ntot=np*nvar;
```

```
% Einstellung auf zu berechnende Reaktion
```

```
switch reaction
```

```
case 'SCR'
```

```
% ci, in (mol/m^3)
```

```
CNO = c_0(1);
```

```
CNH3 = c_0(2);
```

```
CO2 = c_0(3);
```

```
CVOC = c_0(1);
```

```
% VOC-Oxidation
```

```
% C3H6 (damit Matrix aufgefüllt)
```

```
EAVOC = 53143;
```

```
k0VOC = 7.3776e+2;
```

```
expoVOC=1;
```

```
case 'C3H6-ox'
```

```
% ci, in (mol/m^3)
```

```
CNO = c_0(1);
```

```
CNH3 = c_0(1);
```

```
CO2 = c_0(2);
```

```
CVOC = c_0(1);
```

```
% VOC-Oxidation
```

```
% C3H6
```

```
EAVOC = 53143;
```

```
k0VOC = 7.3776e+2;
```

```
expoVOC=1;
```

```
expoO2 = 0;
```

```
case 'C10H8-ox'
```

```
% ci, in (mol/m^3)
```

```
CNO = c_0(1);
```

```
CNH3 = c_0(1);
```

```
CO2 = c_0(2);
```

```
CVOC = c_0(1);
```

```
% VOC-Oxidation
```

```
% C10H8
```

```
% 280-320 °C
```

```
EAVOC = 1.0143e+5;
```

```
k0VOC = 3.9145e+5;
```

```
expoVOC = 0;
```

```
expoO2 = 5.7679e-1;
```

```
if Tc < 553
```

```
% 200-280 °C
```

```
EAVOC = 2.4805e+4;
```

```
k0VOC = 2.0430e-2;
```

```
expoVOC = 0;
```

```
expoO2 = 6.2129e-1;
```

11. Anhang

```
end
end
```

```
% SCR
```

```
EANO = 51581;
k0NO = 0.7*1.6120e+7; % angepaßt (= adj)
expoNO = 6.6580e-1;
expoNH3 = 1;
KNH3 = 4.6281e+3;
expoO2 = 2.1678e-1;
```

```
EANH3 = 157000; % angepaßt (= adj)
k0NH3 = 5*1.0204e+12; % angepaßt (= adj)
expoNH3ox = 1;
% EANH3 = 160020; % Festbett
% k0NH3 = 8.1633e+11; % Festbett
```

```
% Reaktionsgeschwindigkeit
```

```
kNO=k0NO*exp(-EANO/R/Tc);
kNH3=k0NH3*exp(-EANH3/R/Tc);
kVOC=k0VOC*exp(-EAVOC/R/Tc);
```

```
% Porosität
```

```
% eps = 0.51;
```

```
% Dichte (auf mcat bezogen)
```

```
rho_Kat_eff = 46.82; % kg/m^3 mcat/VFilter = 1.47/31.4 (g/cm^3)
```

```
% Geometrie
```

```
r_out = 0.03; % Segmentaußendurchmesser (m)
r_in = 0.02; % Segmentinnendurchmesser (m)
L = r_out-r_in; % Segmentdicke (m)
```

```
% aktuelle Durchströmungsgeschwindigkeit (m/s)
```

```
u_surf = ufiltrcalc/100
```

```
% Fluiddynamische Parameter
```

```
Dax0=9e-6; % 9.18e-6 (m^2/s) (Verweilzeitmessungen) @ 295 K
% Dax0=5.2e-6; % für C3H6, C10H8
D=Dax0*(Tc/295)^1.75; % nach VDI-Wärmeatlas
Pe_st=u_surf*r_out/D % modified Peclet-Number 1
Pe_stst = u_surf*L/D; % modified Peclet-Number 2
Pecalc= u_surf*L/np/D; % has to be <2 for convergence
```

```
if Pecalc > 2
```

```
disp(['Konvergenzprobleme können auftreten!'])
```

```
end
```

```
% Numerischer Teil
```

```
% Erzeugung der Spaltenvektoren x, f, and deltax
% Auffüllen mit 1
```

```
deltax=ones(ntot,1);
f=ones(ntot,1);
x=ones(ntot,1);
```

```

% Berechnung der entdimensionierten Reaktionsterme
R1 = L^2/D*kNO*CNO^(expoNO-1)*CNH3^(expoNH3)*CO2^expoO2*rho_Kat_eff;
R1_st = L^2/D*kNO*CNO^(expoNO)*CNH3^(expoNH3-1)*CO2^expoO2*rho_Kat_eff;
R2 = L^2/D*kNH3*CNH3^(expoNH3ox-1)*rho_Kat_eff;
R3 = L^2/D*kVOC*CVOC^(expoVOC-1)*CO2^expoO2*rho_Kat_eff;

% dimensionslose Gitterschrittweite
delta_r=1/(np-1);

% Konstante Elemente der Jacobi-Matrix
e1=1/delta_r;
e2=(1-Pe_st)*L/2;

% Variable Elemente der Jacobi-Matrix

for i=1:np
    x(nvar*i-2)=1.;
    x(nvar*i-1)=1.;
    x(nvar*i)=1.;
end

for i=1:itmax
    % Eintritts-Randbedingung
    f(1)= x(1)-1-e1*1/(Pe_stst)*(x(nvar*2-2)-x(nvar*1-2));
    f(2)= x(2)-1-e1*1/(Pe_stst)*(x(nvar*2-1)-x(nvar*1-1));
    f(3)= x(3)-1-e1*1/(Pe_stst)*(x(nvar*2)-x(nvar*1));

    % Filtersegment
    for l=2:np-1;
        % Entdimensionierte DGL
        e3=1/(L*(1-delta_r*l)+r_in);
        % NO
        f(nvar*(l-1)+1)=e1^2*(x(nvar*(l+1)-2)-2*x(nvar*l-2)+x(nvar*(l-1)-2));
        f(nvar*(l-1)+1)=f(nvar*(l-1)+1)+e1*e2*e3*(x(nvar*(l+1)-2)-x(nvar*(l-1)-2));
        f(nvar*(l-1)+1)=f(nvar*(l-1)+1)-R1*((x(nvar*l-2)^expoNO*x(nvar*(l-1)-2)^expoNH3)/(1+KNH3*CNH3*x(nvar*(l-1))));
        % NH3
        f(nvar*(l-1)+2)=e1^2*(x(nvar*(l+1)-1)-2*x(nvar*(l-1)+1)+x(nvar*(l-1)-1));
        f(nvar*(l-1)+2)=f(nvar*(l-1)+2)+e1*e2*e3*(x(nvar*(l+1)-1)-x(nvar*(l-1)-1));
        f(nvar*(l-1)+2)=f(nvar*(l-1)+2)-R1_st*((x(nvar*(l-2))^expoNO*x(nvar*(l-1)-2)^expoNH3)/(1+KNH3*CNH3*x(nvar*(l-1))));
        f(nvar*(l-1)+2)=f(nvar*(l-1)+2)-R2*x(nvar*(l-1))^expoNH3ox;
        % VOC
        f(nvar*(l-1)+3)=e1^2*(x(nvar*(l+1))-2*x(nvar*(l))+x(nvar*(l-1)));
        f(nvar*(l-1)+3)=f(nvar*(l-1)+3)+e1*e2*e3*(x(nvar*(l+1))-x(nvar*(l)));
        f(nvar*(l-1)+3)=f(nvar*(l-1)+3)-R3*x(nvar*(l))^expoVOC;
    end

    % Austritts-Randbedingung
    f(nvar*np-2)= x(nvar*np-2)-x(nvar*(np-1)-2);
    f(nvar*np-1)= x(nvar*np-1)-x(nvar*(np-1)-1);
    f(nvar*np)= x(nvar*np)-x(nvar*(np-1));
end

% Überprüfung des Konvergenzverhaltens

```

```

disp(['Norm(f)= ',num2str(norm(f))])
disp(['Norm(deltax)= ',num2str(norm(deltax))])
errmeas=(norm(f)+norm(deltax))/norm(x);
disp(['berechneter Fehler = ', num2str(errmeas)])
if (errmeas<errcrit)
    disp(['Einzelrechnung konvergiert!'])
    z=0:delta_r:1;
    for j=1:np;
        for k=1:nvar;
            sol(j,k)=x(nvar*(j-1)+k);
        end
    end
    final = sol(np,:);
    return
end

% Aufbau der Jacobi-Matrix
% M(1,1) diagonale Submatrix
Jsparse=[ ];
Jsparse(1,:)= [1 1 1];
Jsparse=[Jsparse; 2 2 1];
Jsparse=[Jsparse; 3 3 1];

% Innere Belegung über for-Schleife
for l=2:np-1
% Submatrix M(l,l-1)
    e3=1/(L*(1-delta_r*l)+r_in);
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+1 nvar*(l-2)+1 e1^2-e1*e2*e3];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+2 nvar*(l-2)+2 e1^2-e1*e2*e3];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+3 nvar*(l-2)+3 e1^2-e1*e2*e3];

% Submatrix M(l,l)
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+1 nvar*(l-1)+1 -2*e1^2-R1*((expoNO*x(nvar*l-2)^(expoNO-
    ↔1)*x(nvar*l-1)^expoNH3)/(1+KNH3*CNH3*x(nvar*l-1)))];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+1 nvar*(l-1)+2 -R1*((x(nvar*l-2)^expoNO*expoNH3*x(nvar*l-
    ↔1)^(expoNH3-1)*(1+KNH3*CNH3*x(nvar*l-1))-x(nvar*l-2)^expoNO*x(nvar*l-
    ↔1)^expoNH3*KNH3*CNH3)/(1+KNH3*CNH3*x(nvar*l-1))^2)];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+1 nvar*(l-1)+3 0];

    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+2 nvar*(l-1)+1 -R1_st*((expoNO*x(nvar*l-2)^(expoNO-
    ↔1)*x(nvar*l-1)^expoNH3)/(1+KNH3*CNH3*x(nvar*l-1)))];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+2 nvar*(l-1)+2 -2*e1^2-R1_st*((x(nvar*l-
    ↔2)^expoNO*expoNH3*x(nvar*l-1)^(expoNH3-1)*(1+KNH3*CNH3*x(nvar*l-1))-x(nvar*l-
    ↔2)^expoNO*x(nvar*l-1)^expoNH3*KNH3*CNH3)/(1+KNH3*CNH3*x(nvar*l-1))^2)-
    ↔R2*expoNH3ox*x(nvar*1-1)^(expoNH3ox-1)];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+2 nvar*(l-1)+3 0];

    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+3 nvar*(l-1)+1 0];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+3 nvar*(l-1)+2 0];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+3 nvar*(l-1)+3 -2*e1^2-R3*expoVOC*x(nvar*l)^(expoVOC-
    ↔1)];

% Submatrix M(l,l+1)
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+1 nvar*l+1 e1^2+e1*e2*e3];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+2 nvar*l+2 e1^2+e1*e2*e3];
    Jsparse=[Jsparse;nvar*(l-1)+3 nvar*l+3 e1^2+e1*e2*e3];

```



```
end
```

```
% Zum Schluß die zwei fehlenden Submatrizen, M(np,np-1), M(np,np)
```

```
Jsparse=[Jsparse;nvar*(np-1)+1 nvar*(np-2)+1 -1];
```

```
Jsparse=[Jsparse;nvar*(np-1)+2 nvar*(np-2)+2 -1];
```

```
Jsparse=[Jsparse;nvar*(np-1)+3 nvar*(np-2)+3 -1];
```

```
Jsparse=[Jsparse;nvar*(np-1)+1 nvar*(np-1)+1 1];
```

```
Jsparse=[Jsparse;nvar*(np-1)+2 nvar*(np-1)+2 1];
```

```
Jsparse=[Jsparse;nvar*(np-1)+3 nvar*(np-1)+3 1];
```

```
% Umwandlung der Jacobi-Matrix in eine MATLAB Sparse-Matrix
```

```
Jac=sparse(Jsparse(:,1),Jsparse(:,2),Jsparse(:,3),nvar*np,nvar*np);
```

```
% Lösung von Jac*(delta x)=-f
```

```
deltax=-Jac\f;
```

```
% Berechnung des neuen Lösungsvektors x
```

```
% x=x+deltax; % Klassisches Newton-Verfahren
```

```
x=x+0.4*deltax; % Gedämpftes Newton-Verfahren
```

```
% Rückkehr für nächste Iteration
```

```
end
```

```
% Bei Überschreitung der maximalen Iterationsanzahl erfolgt Fehlermeldung
```

```
disp(['Maximale Iterationsanzahl ueberschritten!'])
```

```
disp(['Gewuenshtes Abbruchkriterium wurde nicht erreicht!'])
```

```
disp(['Zur Identifikation wird ein berechneter Umsatz von 0 ausgegeben!'])
```

```
cexpNO=1;
```

```
cexpNH3=1;
```

```
final=[cexpNO cexpNH3 0]
```

```
return
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
function y = pFTIR(Vn, y_in);
```

```
Vpunktexp = [39.06 75 95.8 120 183];
```

```
p = [1.013 1.032 1.049 1.068 1.136];
```

```
Vpunkt = Vn * 3.6e+6;
```

```
interp=interp1(Vpunktexp,p,Vpunkt,'cubic');
```

```
pref = 1.068;
```

```
y = y_in*pref/interp;
```

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Philipp Marius Hackel
Geburtsdatum	16.12.1975
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1982 – 1986	Grundschule, Wehrheim
1986 – 1995	Christian-Wirth-Schule, Usingen
06/1995	Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

07/1995 – 08/1996	Malteser-Hilfsdienst, Usingen Zivildienst im Bereich mobiler sozialer Hilfsdienst
-------------------	---

Studium

10/1996 – 04/2002	Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe (TH)
-------------------	--

Beruflicher Werdegang

04/2002 – 05/2006	Wissenschaftlicher Angestellter am Engler- Bunte-Institut Bereich Gas-Erdöl und Kohle
seit 06/2006	Chemieingenieur bei Lurgi AG, Frankfurt am Main, Bereich Forschung & Entwicklung

ISBN: 978-3-86644-163-7

www.uvka.de