

Keramische Schwämme als Trägerstruktur zur katalytischen Gasumsetzung in Gas- Partikel-Filtern

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
vorgelegte

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Sebastian Zürcher
aus Karlsruhe

Referent : Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek
Tag der mündlichen Prüfung: 04.03.2011

Danksagung

Während diese Arbeit entstand, sei es in meiner Zeit am Engler-Bunte-Institut zwischen 2005 und 2009, oder während der Zeit danach, als ich den Hauptteil dieser Arbeit verfasste, haben mich Menschen begleitet, bei denen ich mich bedanken möchte.

Zuerst bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Schaub, dafür dass er mir das Thema überließ und mich mit seiner Art der Herangehensweise an Problemstellungen maßgeblich unterstützte. Das Vertrauen, das er mir schenkte, hat mich in meiner Arbeit immer wieder sehr motiviert.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Turek bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats. Das gründliche Feedback beeindruckte mich sehr und half mir bei der Beurteilung meiner eigenen Arbeit und Vorgehensweise.

Ich bedanke mich sehr bei Prof. Reimert, Prof. Schulz und Prof. Kraushaar-Czarnetzki für die vielen fachlichen, aber auch unzähligen persönlichen Gespräche. Ich profitierte sehr von ihrer Erfahrung und hatte Freude daran, mit ihnen Zeit zu verbringen.

Meine Arbeit wäre ohne die Hilfe meiner Diplomarbeiter nicht so zustande gekommen. Daher gilt mein Dank in chronologischer Reihenfolge Ekkehard Hiesserich, Kyra Pabst, Daniel Silbernagel und Yolanda Campos Arcas.

Ein Dank gebührt auch allen Mitarbeitern des Engler-Bunte-Instituts, die die anregende und angenehme Atmosphäre ausmachten. Besonders Marion Benoit war mit ihrer freundlichen Art ein wichtiger Bestandteil dieses Arbeitsumfelds.

Meine Kollegen und Mitstreiter habe ich ebenfalls hervorzuheben, für ihre Unterstützung, für den Spaß an der Arbeit und das Gefühl, die Überwindung der alltäglichen Probleme nicht alleine durchstehen zu müssen. Ganz besonders wichtig für mich waren dabei Alba Mena, Kyra Pabst und Martin Rohde, die ich mittlerweile zu sehr lieben Freunden zählen darf.

Das Wichtigste sind mir meine Freunde und ganz besonders meine Familie. Deswegen gilt mein allergrößter Dank den Menschen, die an mich glaubten, mir den Rücken freihielten, mit mir feierten und litten. Sind es meine Freunde, die mich die Zeit an der Universität schätzen lehrten, so sind es meine Eltern und meine Geschwister, die mir diese Chance überhaupt ermöglichten. Vor nicht allzu langer Zeit habe ich begonnen, meine eigene Familie zu gründen, zusammen mit meiner Freundin Angela Klüpfel. Ihr danke ich jeden Tag von neuem mit meiner Liebe, dass wir zusammen sind und gemeinsam eine wunderschöne Tochter bekamen, die unser beider Leben bereichert und uns Unmengen Freude bringt. Danke Merle!

*Science is like sex, sometimes something useful comes out
but that is not the reason we are doing it!*

Richard P. Feynman

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung und Hintergrund | 1 |
| 1.1 | Feste Schwämme als Trägerstruktur in der heterogenen Katalyse | 1 |
| 1.2 | Multifunktionaler Filterreaktor zur simultanen Entfernung von Feststoffen und NO _x aus Rauchgasen..... | 2 |
| 2 | Zielsetzung..... | 5 |
| 3 | Literaturübersicht und theoretische Grundlagen | 7 |
| 3.1 | Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (SCR) | 7 |
| 3.1.1 | Chemische Reaktionen | 7 |
| 3.1.2 | Reaktionstechnik..... | 8 |
| 3.1.3 | Mechanismus und Kinetik | 10 |
| 3.2 | Die katalytische Oxidation flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC) | 11 |
| 3.3 | Katalytische Filterreaktoren..... | 13 |
| 3.3.1 | Stand der Technik..... | 14 |
| 3.4 | Keramische Schwämme in der chemischen Verfahrenstechnik..... | 16 |
| 3.4.1 | Struktur und Herstellung | 16 |
| 3.4.2 | Charakteristische Eigenschaften fester Schwämme | 18 |
| 3.5 | Rückvermischung in realen Reaktoren..... | 24 |
| 3.5.1 | Ursachen der Rückvermischung und ihr Einfluss auf die Reaktionstechnik | 25 |
| 3.5.2 | Die Verweilzeitverteilung als Bestimmungsgröße der Rückvermischung | 27 |
| 3.5.3 | Beschreibung der Rückvermischung durch mathematische Modelle .. | 29 |
| 4 | Vorgehensweise: Experimentelle und mathematische Methoden | 35 |
| 4.1 | Überblick | 35 |
| 4.2 | Mathematische Modellierung und Modelldiskriminierung | 36 |
| 4.2.1 | Allgemeine Reaktorbilanzierung..... | 36 |
| 4.2.2 | Mathematische Reaktormodelle..... | 36 |
| 4.2.3 | Bestimmung kinetischer Parameter mit Hilfe numerischer Methoden . | 39 |
| 4.3 | Experimentelle Vorgehensweise und Methoden | 41 |
| 4.3.1 | Verwendete Materialien | 41 |
| 4.3.2 | Versuchsaufbauten | 42 |
| 4.3.3 | Versuchsdurchführung | 45 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.3.4 | Versuchsauswertung..... | 47 |
| 4.3.5 | Versuchsplan | 51 |
| 5 | Imprägnierung und Charakterisierung katalytischer Schwämme..... | 53 |
| 5.1 | Methoden und Ergebnisse der Charakterisierung keramischer Schwämme | 53 |
| 5.2 | Imprägnierung und Charakterisierung des Katalysators..... | 55 |
| 6 | Experimentelle Ergebnisse und Auswertung mit Hilfe mathematischer Modelle..... | 57 |
| 6.1 | Katalytische NO-Reduktion (SCR) | 57 |
| 6.1.1 | Orientierende Versuche | 57 |
| 6.1.2 | Festbettanordnung und Anpassung kinetischer Parameter | 60 |
| 6.1.3 | Schwämme in Ringanordnung | 63 |
| 6.2 | Messergebnisse der katalytischen Propenoxidation..... | 65 |
| 6.3 | Messergebnisse der katalytischen Toluol Oxidation..... | 68 |
| 6.4 | Messergebnisse der kombinierten Umsetzung von NO und Toluol in Serie..... | 70 |
| 6.5 | Ergebnisse der Messung der Verweilzeitverteilung..... | 75 |
| 6.5.1 | Glaskugelschüttungen..... | 75 |
| 6.5.2 | Schwämme | 79 |
| 6.6 | Diskussion zur Rückvermischung und Modellierung teilweise rückvermischter Systeme..... | 83 |
| 7 | Betrachtungen zum Einsatz keramischer Schwämme in einem Filterreaktor | 89 |
| 8 | Schlussfolgerungen und Ausblick..... | 95 |
| 9 | Zusammenfassung..... | 99 |
| 10 | Summary | 107 |
| 11 | Literaturverzeichnis | 115 |
| 12 | Symbolverzeichnis..... | 123 |
| 12.1 | Lateinische Symbole | 123 |
| 12.2 | Griechische Symbole | 126 |
| 12.3 | Abkürzungen und Indizes..... | 127 |
| 13 | Anhang..... | 129 |
| 13.1 | Katalysatorherstellung und Charakterisierung..... | 129 |
| 13.2 | Analysemethoden..... | 130 |
| 13.2.1 | FTIR- Spektroskopie | 130 |

| | | |
|--------|--|------------|
| 13.2.2 | Online Konzentrationsbestimmung mit WLD..... | 132 |
| 13.3 | Stoffbilanzen der Labor- und Modellreaktoren | 133 |
| 13.3.1 | Stoffbilanz Filterreaktor | 133 |
| 13.3.2 | Stoffbilanz ideal durchmischter Reaktor | 134 |
| 13.4 | Überprüfung auf Kolbenströmung im idealen Reaktionsrohr..... | 135 |
| 13.5 | Überprüfung auf Stofftransportlimitierung..... | 137 |
| 13.5.1 | Äußerer Stofftransport..... | 137 |
| 13.5.2 | Innerer Stofftransport (Porendiffusion) | 139 |
| 13.5.3 | Experimentelle Überprüfung auf Deaktivierung des Katalysators | 140 |
| 13.6 | Technische Zeichnungen der eingesetzten Reaktoren und Fotografien der Anlagen..... | 141 |
| 13.7 | Ergebnistabellen und weitere Abbildungen | 144 |
| 13.8 | Erläuterungen zu Matlab | 146 |
| | Lebenslauf..... | 148 |

1 Einleitung und Hintergrund

1.1 Feste Schwämme als Trägerstruktur in der heterogenen Katalyse

Katalytische Prozesse finden seit langem Anwendung in der chemischen Industrie. Die Optimierung dieser Prozesse bezüglich der Bedingungen ist eine ursprüngliche Aufgabenstellung von Industrie und Wissenschaft. In erster Linie handelt es sich um die gezielte Erhöhung von Reaktionsgeschwindigkeiten und das Eröffnen neuer Reaktionspfade, die zu höheren Ausbeuten führen oder andere Rahmenbedingungen ermöglichen sollen, wie den Einsatz alternativer Stoffe oder eine Absenkung der Betriebstemperatur. Nachdem in der Vergangenheit meist die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Katalysatoren im Vordergrund stand, zeigten reaktionstechnische Untersuchungen der letzten Jahre, welches Potential sich hinter dem Einsatz innovativer Reaktor- und Katalysatorstrukturierungen verbirgt. Mit steigender Aktivität der Katalysatoren mussten konventionelle Reaktorkonzepte aufgrund neu entstehender Fragestellungen wie Stofftransportlimitierung, Produktinhibierung und mangelnde Wärmeab- und -zufuhr überarbeitet werden.

Eine Möglichkeit der Prozessintensivierung ist der Einsatz strukturierter Katalysatoren (Moulijn und Cybulski 2006). Im Vergleich verschiedener Strukturen erscheint der feste Schwamm, oft auch offenporiger Schaum genannt, sehr günstig. Gegenüber keramischen Wabenkörpern und konventionellen Festbettreaktoren kann er bei bestimmten Randbedingungen die günstigsten Eigenschaften beider Strukturen in sich vereinen. Feste Schwämme sind monolithische, hochporöse Netzstrukturen, die ursprünglich zur Filtration von Metallschmelzen verwendet werden. Ihre in alle Richtungen fluiddurchlässige Struktur erzeugt nur geringe Druckverluste bei einer relativ hohen spezifischen Oberfläche. Die kontinuierliche Feststoffphase in Form von Stegen und Knoten bildet ein unregelmäßiges Porensystem. Das feste Schwammgerüst erzeugt eine hohe Wärmeleitung, und an den Strukturelementen auftretende Turbulenzen können eine Limitierung durch Stofftransport an der Katalysatoroberfläche vermeiden. Dies macht feste Schwämme zu einer geeigneten Trägerstruktur für Reaktionen mit hoher Wärmetönung (z. B. partielle Oxidationen), mit geforderten niedrigen Druckverlusten (z. B. hohe Gasvolumenströme, sehr kurze Kontaktzeiten) oder für Gas-Flüssigphasen-Prozesse.

Um solche qualitativen Verbesserungen gezielt einzusetzen und feste Schwämme als neue Katalysatorstruktur in der Industrie zu etablieren, fehlen Berechnungsgrundlagen. Um solche Grundlagen zu schaffen, ist eine umfassende Charakterisierung und Bestimmung reaktionstechnischer Kenngrößen nötig. Erst im Laufe des letzten Jahrzehnts wurde die Anwendung fester Schwämme in der Verfahrenstechnik stärker untersucht und in der Literatur erste Ergebnisse bezüglich Charakterisierung, möglicher Anwendungen und Prozessoptimierung veröffentlicht.

Über mögliche Nachteile der festen Schwämme als Katalysatorträger wie z. B. mechanische Stabilität, Einbau und Austausch im Reaktor und Kostenabschätzungen ist noch wenig bekannt.

Auf Grund dieses Sachverhalts wurde die DFG Forschergruppe „Feste Schwämme“ (FOR 583) gegründet, in deren Teilprojekten die Einsetzbarkeit fester Schwämme in Anwendungen der Verfahrenstechnik untersucht wird. Neben grundlegenden Forschungen zu Wärme- und Stofftransport oder Festigkeit wird das Potential fester Schwämme hinsichtlich des Einsatzes als Porenbrenner oder Katalysatorträger untersucht. Beim Einsatz in der Gasreinigung sind die reaktionstechnischen Eigenschaften als Katalysatorträger in einem multifunktionellen Filterreaktor von Interesse.

1.2 Multifunktionseller Filterreaktor zur simultanen Entfernung von Feststoffen und NO_x aus Rauchgasen

Die Rauchgasreinigung ist ein mehrstufiger Prozess, bei dem die bei der Verbrennung von Kohle, Biomasse oder Abfällen zur Energieerzeugung entstehenden Abgase behandelt werden. Die darin enthaltenen Schadstoffe sind im wesentlichen Stickoxide (NO_x), flüchtige organische Verbindungen (engl. volatile organic compounds, VOC, gegebenenfalls polychlorierte Dioxine und Furane), saure Komponenten wie Schwefeloxide und HCl, Schwermetalle und Flugasche. Die typischerweise sehr großen Abgasvolumenströme (10⁵ – 10⁶ m³/h) sind mit vergleichsweise geringen Schadstoffkonzentrationen belastet, in der Größenordnung von 10⁻⁶ – 10³ mg/m³. Da diese Stoffe jedoch schädlich für Mensch und Umwelt und teilweise klimawirksam sind, müssen die Abgase behandelt werden. Die Emissionsgrenzwerte stationärer Anlagen sind gesetzlich festgelegt, in Deutschland z. B. in der Bundesimmissionschutzverordnung (BImSchV). Durch die gestiegene Attraktivität der thermischen Abfallverwertung und die gestiegene Nachfrage nach Energieerzeugung aus Biomasse stieg die Anzahl dezentraler Verbrennungsanlagen in den letzten Jahren stetig. In den Staaten der OECD wird erwartet, dass sich der Anteil der aus Abfällen und Biomasse erzeugten Elektrizität bis zum Jahr 2030 verdoppeln wird (IEA 2004). Die daraus resultierende Zunahme der Abgasströme erfordert technologische Lösungen. Die Anpassung der meist sehr viel Platz einnehmenden Reinigungskonzepte von Großfeuerungsanlagen an kleine Anlagen ist dabei ein wichtiger Schritt. Mit dem Einsatz multifunktionseller Reaktoren könnten für solche kleine Anlagen energie- und investitionsarme Reinigungsstufen zur Abgasbehandlung zur Verfügung gestellt werden.

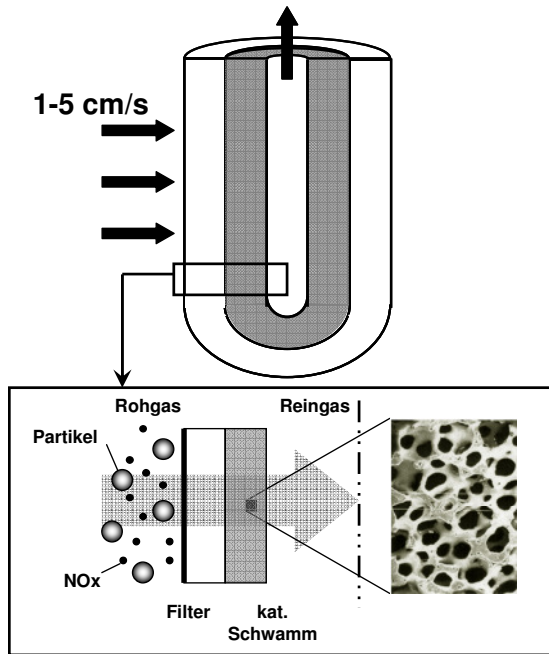


Abb. 1.1: Schematische Darstellung eines multifunktionalen Filterreaktors zur simultanen Entfernung von Feststoffen und Schadgasen (hier NO_x).

Ein solcher multifunktionaler Reaktor ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Mit der Kombination aus keramischer Filterkerze zur Abscheidung von Feststoffpartikeln (Flugasche, Sorbentien) und katalytischem Schwamm zur simultanen Reduktion von NO_x erscheint es möglich, bis zu 30 % der Bau- und Betriebskosten einzusparen (Fino et al. 2005, Hackel 2007). Der Schwamm ist dabei im bisher ungenutzten Inneren der Filterkerze platziert. Er ist mit einer Innenbohrung versehen, die einen Kanal zum ungestörten Entweichen des gereinigten Gases bietet und zusätzlich, in Abhängigkeit der notwendigen Katalysatormenge, den Strömungswiderstand verringert. Die Durchlässigkeit in alle Richtungen ermöglicht es den Schwamm ebenso wie den Filter von außen nach innen

zu durchströmen. Konventionell erfolgt die katalytische NO_x -Minderung in einem Wabenreaktor, der vollständig aus katalytisch aktivem Material besteht. Die Limitierung der Reaktions-geschwindigkeit durch inneren und äußeren Stofftransport kann dort jedoch die auf die Katalysatormasse bezogene Effektivität mindern. Der bisher geringe Einsatz katalytischer Filter in der Industrie liegt weitgehend an mangelnder Erfahrung und der Dominanz etablierter, konventioneller Systeme, obwohl Pilotversuche in jüngerer Vergangenheit vielversprechende Ergebnisse zeigen (Heidenreich et al. 2008, Bonte et al. 2002).

2 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll das Potential fester Schwämme als strukturierte Katalysatorträger zur Prozessoptimierung in einer speziellen Anwendung der Gasreinigung ermittelt werden. Dazu sollen grundlegende Eigenschaften keramischer Schwämme und ihr Einsatz unter den besonderen Bedingungen der Gas-Partikel-Filtration bei simultaner Minderung von gasförmigen Schadstoffkomponenten untersucht werden.

Da in der Literatur bisher wenig über katalytische Schwämme bekannt ist, was als Berechnungsgrundlage für typische reaktionstechnische Kenngrößen dienen könnte, sollen Schwämme in Relation zu bekannten Katalysator- und Reaktorstrukturen eingeordnet werden. Speziell die Rückvermischung in keramischen Schwämmen soll mit eigens dafür entwickelten Methoden untersucht werden.

Im Einzelnen können die Ziele wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Anwendbarkeit keramischer Schwämme als Katalysatorträger in Gas-Partikel-Filtern soll ermittelt werden. Dabei stehen die katalytische Aktivität und der Druckverlust im Vergleich zu herkömmlichen Partikelschüttungen im Vordergrund. Experimente im Labormaßstab sollen mit einem geeigneten Katalysator rechnerische Fallstudien zur industriellen Anwendung möglich machen. Die Möglichkeit, einen katalytisch imprägnierten Schwamm mit einem ebenfalls katalytisch imprägnierten Filterelement zur simultanen Entfernung von Stickoxiden und leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu kombinieren, soll geprüft werden.
- Grundlagenorientierte Untersuchungen bezüglich keramischer Schwämme, speziell zur Rückvermischung, sollen durchgeführt werden, um den Einsatz keramische Schwämme als Katalysatorträger grundlegend zu diskutieren. Dies soll mit Hilfe von mathematischen sowie experimentellen Methoden geschehen. Anhand bekannter Reaktormodelle und Ansätzen aus der Literatur soll eine vorläufige quantitative Abschätzung getroffen werden. Die Auswahl der Modelle und Messmethoden soll dabei dargestellt werden.

3 Literaturübersicht und theoretische Grundlagen

3.1 Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (SCR)

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) ist im Rahmen der industriellen Rauchgasreinigung von großer Bedeutung. Weltweit wird diese Technologie aufgrund ihrer hohen Effektivität eingesetzt, um Stickoxide (NO_x) in Abgasen mit zugesetztem Ammoniak (NH_3) oder Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) zu den unschädlichen Bestandteilen Stickstoff und Wasser zu reduzieren. Unter speziellen Bedingungen können auch Kohlenmonoxid oder gasförmige Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel fungieren (Jang et al. 1997). Nachdem das Verfahren in den späten 70er Jahren in Japan etabliert wurde, sind heute neben stationären Verbrennungsanlagen zur Energieerzeugung auch mobile Einheiten (Automobile, LKW) und Produktionsstätten für Spezialmaterialien (z. B. Katalysatoren) damit ausgerüstet. Durch immer strikere Vorschriften zur Emissionsminderung in den letzten Jahrzehnten ist die Intensivierung des Prozesses stark im Interesse der Forschung und Entwicklung. Eine kostengünstige Alternative zur SCR ist die bei hohen Temperaturen ablaufende selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR), die wegen ihrer niedrigen Umsätze (30 - 80 %) jedoch nur bei geringeren Anteilen an Stickoxiden im Gas eingesetzt werden kann. Weitere Nachteile sind der enge Temperaturbereich (850 – 1050 °C) und die Gefahr, dass bei diesen Temperaturen das Reduktionsmittel teilweise mit Sauerstoff oxidiert (Forzatti et al. 2003).

Da die Reaktion und ihre Anwendung in der Verfahrenstechnik im Rahmen dieser Arbeit einen zentralen Aspekt darstellen, soll im Folgenden auf Einzelheiten wie die chemischen Grundlagen, die kommerziellen Katalysatoren und die Reaktionstechnik gesondert eingegangen werden.

3.1.1 Chemische Reaktionen

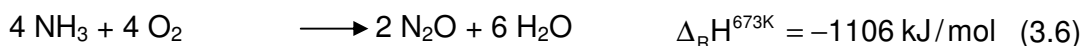
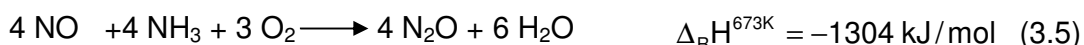
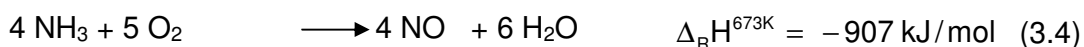
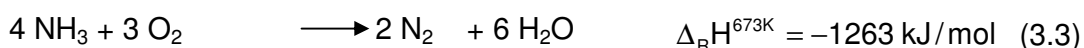
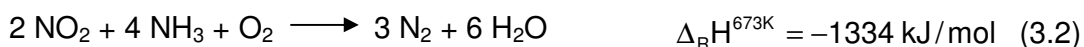
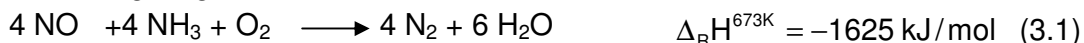
Die Bildung von Stickoxiden bei Verbrennungsprozessen läuft nach drei Mechanismen ab.

- Thermisches NO_x entsteht aus Luftstickstoff bei hohen (Flamm-)Temperaturen über 1400 °C und Anwesenheit von Sauerstoff nach dem Zeldovich-Mechanismus.
- Bei dem Prompt-NO-Mechanismus reagiert Luftstickstoff durch den Angriff von CH_i -Radikalen der Kohlenwasserstoffflammen zu HCN. Gegenüber den schnellen Radikalreaktionen oxidiert HCN relativ langsam weiter zu NO_x .
- Der im Brennstoff enthaltene Stickstoff wird ebenfalls zu NO_x oxidiert.

Die Mechanismen zur Bildung von NO_x aus Luftsauerstoff beinhalten langsame Teilreaktionen, was eine hohe Verweilzeit voraussetzt. Die Bildung findet daher nicht nur im Feuerraum, sondern auch stromab der eigentlichen Flammzone statt, soweit hinreichend hohe Temperaturen vorliegen (Sybon und Leuckel 1995). Durch die Kenntnis der obengenannten Mechanismen kann die NO_x Bildung durch optimierte

Prozessführung (z. B. spezielle Brenner, Prozessgasrückführung, Wasser- oder Dampfzuführung) gemindert, jedoch nicht vollständig vermieden werden.

Die Reduktion von Stickoxiden wird von vielen Nebenreaktionen begleitet, die bei unterschiedlichen Temperaturen und an verschiedenen Katalysatoren ablaufen können. Die bei der Umsetzung an industriellen Katalysatoren im Wesentlichen ablaufenden Vorgänge lassen sich mit den Bruttoreaktionsgleichungen (3.1) bis (3.6) beschreiben (Janssen 1997). Weitere Reaktionen, die für spezielle Bedingungen wie z. B. in der Übersicht von Roy et al. (2009) vorgeschlagen werden, sind hier nicht in Betracht gezogen.



Die Gleichungen (3.1) und (3.2) sind die bei der Reduktion angestrebten Reaktionen. Im großtechnischen Prozess ist besonders die Reduktion von NO von Bedeutung, da wegen des thermodynamischen Gleichgewichts nur etwa 5 % des NO_x im Rauchgas als NO₂ vorliegen (Busca et al. 1998). Die Reaktionen (3.3) bis (3.6) stellen ungewollte Nebenreaktionen dar. Sie sind wegen des Verlustes von Ammoniak und der Bildung von N₂O zu vermeiden. Letzteres ist sehr stabil und besitzt ein vielfach höheres Treibhauspotential als andere Stickoxide. Bei Anwesenheit von SO₂ im zu reinigenden Gasstrom ist die Bildung von festen Ammoniumsulfatsalzen über die Oxidation von SO₂ möglich. Neben der schädlichen Wirkung auf den Katalysator, besonders bei Edelmetallen, ist die Reaktion wegen Korrosion und Druckverlusten in verschiedenen Anlagenteilen höchst unerwünscht.

3.1.2 Reaktionstechnik

Heterogen katalysierte Reaktionen wie die SCR werden stark von der Auswahl des Katalysators und der Reaktionstechnik beeinflusst. Seit der Einführung der Technologie wurden verschiedene Katalysatoren und Reaktoren verwendet. Bei der NO_x-Entfernung in stationären Verbrennungsanlagen hat sich das nachfolgend beschriebene Verfahren durchgesetzt, was den steigenden Anforderungen der Rauchgasreinigung angepasst wurde.

Katalysatoren für die NO_x-Reduktion basieren meist auf Vanadiumpentaoxid (V₂O₅) als aktive Komponente, das auf Titandioxid (TiO₂) aufgebracht wird. TiO₂ besitzt wegen einer Überlappung der Elektronenbanden mit V₂O₅ eine stabilisierende Wirkung, die sich gegenüber anderen Trägermaterialien durch eine erhöhte Aktivität äußert. Andere Metalloxide, wie WO₃ oder MnO₃, dienen als Promotoren. Sie erhöhen die Azidität und dadurch die Aktivität und Wärmebeständigkeit des

Katalysators. In kommerziellen Katalysatoren ist V_2O_5 zu weniger als 1,5 Gew.-% enthalten, während WO_3 oder MnO_3 mit bis zu 10 Gew.-% bzw. 6 Gew.-% enthalten sind (Forzatti 2001, Alemany et al. 1996).

Edelmetallkatalysatoren wurden zu Beginn des Einsatzes der SCR in der Rauchgasreinigung verwendet. Sie sind wegen ihrer hohen Aktivität bei der Oxidation von NH_3 und SO_2 und ihrer starken Anfälligkeit gegenüber Katalysatorgiften heute von keiner großen Bedeutung.

Zeolithe werden derzeit auf ihren möglichen Einsatz in gasbefeuerten Blockheizkraftwerken untersucht. In ihrer sauren Form und mit Eisen versetzt zeigen sie in einem höheren Temperaturbereich (bis $600^\circ C$), in dem Mischoxide nicht thermisch stabil vorliegen, eine ausreichend hohe Aktivität (Forzatti 2001). Ein weiteres Anwendungsgebiet für mit Kupferionen getauschte Zeolith-Katalysatoren ist die NO_x -Minderung durch Kohlenwasserstoffe bei gleichzeitig hohem Sauerstoffüberschuss, wie zum Beispiel in Dieselmotoren (Kim und Nam 2001).

Reaktoren müssen in der Rauchgasreinigung spezielle Anforderungen erfüllen, da sehr große Volumenströme mit geringen Schadstoffkonzentrationen verarbeitet werden müssen. Die maximale adiabate Temperaturerhöhung ist trotz der hohen Exothermie der Reaktionen gering (bei je 500 ppm NO und NH_3 beträgt ΔT_{ad} etwa 7 K), daher gibt es vernachlässigbar kleine Wärmeeffekte. Der zur Verwendung kommende monolithische Wabenkörper aus Keramik mit geraden, parallel verlaufenden Kanälen bietet gegenüber herkömmlichen Festbettreaktoren folgende Vorteile: (i) Geringer Druckverlust aufgrund großer, offener Kanäle ($\Delta p_{ges} = 5-15$ mbar (Schaub et al. 2003)), (ii) minimale Neigung zu Abrieb und Porenverstopfung bei aschehaltigen Gasen und (iii) hohe auf das Katalysatorvolumen bezogene äußere Oberfläche. Durch den einfachen Aufbau ergeben sich jedoch Schwierigkeiten bei der optimalen Katalysatorausnutzung, aufgrund auftretender Limitierung durch Porendiffusion. Je nach Betriebsweise kann der Porennutzungsgrad deutlich unter 1 betragen (Buzanowski und Yang 1990).

Die Wabenkörper werden durch Extrusion einer Katalysator enthaltenden Keramikpaste hergestellt (z. B. aus Cordierit). Die charakteristischen Abmessungen wie Zelldichte oder Wanddicke variieren je nach Platzierung des katalytischen Reaktors in der Gasreinigungskette:

High Dust: Der SCR-Reaktor folgt auf die Brennkammer. Die Gastemperaturen sind für den Betrieb ausreichend hoch. Wegen hohem Flugasche- und Schwefelgehalt drohen Abrieb und Deaktivierung des Katalysators. Es sind große Kanäle notwendig (d_{Kanal} ca. 6 mm, $d_{Wand} = 1,2-1,4$ mm).

Low Dust: Wenn der SCR-Reaktor hinter einer Partikelabscheidung angeordnet ist, können engere Kanäle gewählt werden, da kaum Feststoffe im Gas vorhanden sind. Die Belastung durch Schwefel bleibt bestehen. Eine Gasvorwärmung auf Reaktionstemperatur ist meistens notwendig,

insbesondere wenn der katalytische Reaktor hinter einer Gaswäsche angeordnet ist.

Tail End: Am Ende der Rauchgasreinigungskette herrschen die für den Katalysator günstigsten Bedingungen, da Schwefel und Flugasche bereits entfernt wurden. Wenn saure Komponenten (HCl , SO_2) ausgewaschen sind, ist das Gas feucht und liegt bei einer Kühlgrenztemperatur von ca. $60\text{ }^\circ\text{C}$ vor. Aufgrund des zusätzlichen Wasserdampfolumens steigt der Volumenstrom. Es können zur Erhöhung der äußeren Oberfläche Wabenkörper mit kleineren Kanälen verwendet werden (d_{Kanai} ca. $3,5\text{ mm}$, $d_{\text{Wand}} < 1\text{ mm}$).

Ein solcher Reaktor, wie er in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist, wird bei $250 - 450\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben, wobei Reduktionsmittel unterstöchiometrisch zugegeben wird (Molverhältnis $\text{NH}_3/\text{NO} = 0,6 - 0,9$), um den Austritt nicht verbrauchten Ammoniaks zu vermeiden (sog. NH_3 -Schlupf). Wegen der großen Volumenströme besitzt der Reaktor eine große Querschnittsfläche, um die nötigen Gasgeschwindigkeiten von $1 - 10\text{ m/s}$ zu erzeugen. Mitsamt der Höhe von bis zu 20 m weist der Reaktor einen hohen Raumbedarf auf. Der Katalysator ist im Betrieb relativ stabil, so dass die Hersteller Garantien von $16,000$ bzw. $24,000$ Betriebsstunden für „High Dust“ bzw. „Tail End“ Positionierung geben (Forzatti 2001).

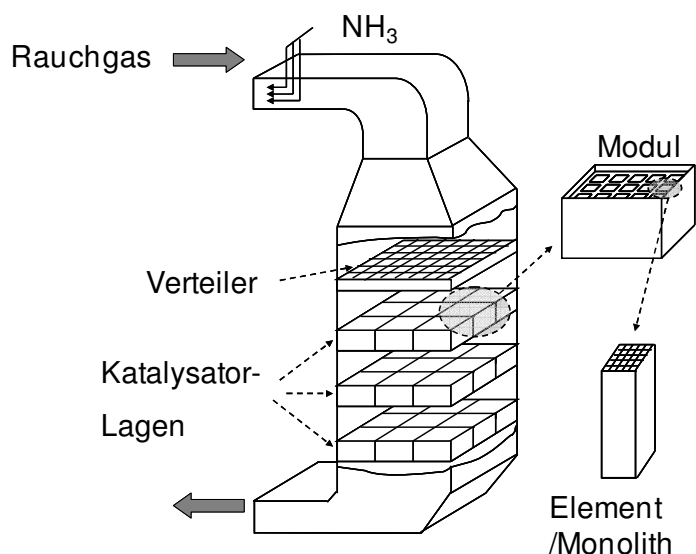


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines konventionellen Wabenreaktors zur katalytischen NO_x -Entfernung in Großfeuerungsanlagen

3.1.3 Mechanismus und Kinetik

Der exakte Mechanismus der SCR ist bis heute nicht im Detail bekannt. Mit Hilfe von Isotopen und instationären Messmethoden (Nova et al. 2006, Efstathiou und Fliatoura 1995) werden Zwischenprodukte identifiziert, um einen der verschiedenen, vorgeschlagenen Mechanismen zu validieren. Diese Mechanismen sind im Einzelnen u. a. von Busca et al. (1998) diskutiert und sollen hier nicht weiter vertieft werden. Allen Mechanismen ist gemein, dass Ammoniak entweder molekular oder als geladenes Ion an der Vanadiumoberfläche, speziell an den sauren Zentren,

adsorbiert ist und mit NO aus der Gasphase reagiert (Topsø et al. 1995, Inomata et al. 1980, Ramis et al. 1996). Die Anwesenheit von Wasser verringert die Reaktionsgeschwindigkeit, da es bei der Adsorption an der Katalysatoroberfläche mit Ammoniak in Konkurrenz steht. Dies kann in einem formalkinetischen Ansatz wiedergegeben werden.

In der Literatur werden unterschiedliche formalkinetische Ansätze verwendet. In einfachen Fällen werden Potenzansätze verwendet (Saracco und Specchia 1998, Koebel et al. 2002). Wird die Adsorption des Ammoniaks an der Katalysatoroberfläche als ein geschwindigkeitsrelevanter Schritt angenommen, so wird ein Eley-Rideal-Ansatz verwendet (Roduit et al. 1998). Lintz und Turek (1992) beschrieben eine Kombination aus Potenz- und Eley-Rideal-Ansatz, der in der Arbeit von Hackel (2007) weiterentwickelt und angepasst ist. Dabei werden Konstanten K_i eingeführt und die Einflüsse von Sauerstoff und Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit damit berücksichtigt (Gl. (3.7) Hackel 2007).

$$r_{\text{SCR}} = k_{\text{NO}}(T) \cdot C_{\text{NO}}^a \cdot \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}} \cdot C_{\text{O}_2}^b \cdot \frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^c}$$

mit:

$$\begin{aligned} a &= 0,67 \\ b &= 0,22 \\ c &= 0,37 \\ K_{\text{NH}_3} &= 4,63 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{mol} \\ K_{\text{H}_2\text{O}} &= 1,04 (\text{m}^3/\text{mol})^{1/c} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Bei der Auswertung reaktionstechnischer Versuche konnten von Hackel (2007) ein geringer Einfluss der Sauerstoffkonzentration und eine Inhibierung durch die Anwesenheit von Wasserdampf festgestellt werden, die durch die Anpassung der Exponenten bzw. Konstanten K_i in Gleichung (3.7) repräsentiert werden.

3.2 Die katalytische Oxidation flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC)

Flüchtige organische Komponenten (engl. volatile organic compounds, VOC) stellen ein weitverbreitetes Problem bei der Abgasbehandlung von industriellen Prozessen dar. Wegen ihrer hohen Toxizität, mutagenen Eigenschaften und der Förderung der Ozonbildung aus Stickoxiden in Bodennähe unter Sonneneinstrahlung gibt der Gesetzgeber enge Grenzwerte hinsichtlich Arbeitsschutz und Emissionen vor (Hartmann et al. 2005, Nigrovski et al. 2007). Als VOC gelten anthropogene Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe, darunter aliphatische, aromatische und chlorierte Verbindungen (Ordonez et al. 2002). Bei der Abfallverbrennung können beim Einsatz chlorhaltiger Materialien besonders schädliche polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) entstehen, speziell polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) (Nussbaumer 2004). In anderen Prozessen in der Petrochemie und der Lack- und Lösemittelindustrie gehören Ketone, Aldehyde, organische Säuren und Aromaten zu den mitunter auftretenden Schadstoffen.

Die VOC-Minderung im Verbund einer mehrstufigen Gasreinigung wird üblicherweise mit der Adsorption an Aktivkohle (powdered activated carbon) oder durch katalytische Oxidation realisiert. Merkmale des Adsorptionsverfahrens sind:

- Die Betriebstemperatur ist mit ca. 80-180 °C geringer als die der katalytischen Umsetzung,
- es können zusätzlich Schwermetalle adsorptiv entfernt werden,
- unter ungünstigen Bedingungen kann die Gefahr von Glutnestern entstehen,
- PCDD/F werden nur adsorbiert, nicht zerstört, entsprechend ist eine Nachbehandlung oder spezielle Deponierung der kontaminierten Aktivkohle nötig.

Die katalytische Oxidation ist eine in der chemischen Industrie häufig eingesetzte Reaktion zur Minderung schädlicher organischer Komponenten. Der Großteil technischer Katalysatoren, die dafür zum Einsatz kommen, wurde ursprünglich für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen (z. B. Propylen, Ethylen), die Ammonoxidation und die Salpeter- und Schwefelsäureherstellung entwickelt. Im Gegensatz zu diesen Prozessen sind in der Abgasreinigung folgende Punkte zu beachten (Spivey 1987):

- Aufgrund der geringen Schadstoffkonzentrationen ist die Wärmeentstehung insgesamt sehr gering im Vergleich zu partiellen Oxidationen zur Synthese von petrochemischen Zwischenprodukten. Daher ist eine niedrige Betriebstemperatur mit geringer Wärmezufuhr von außen für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens notwendig.
- Die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen ist die Ziel- und keine unerwünschte Nebenreaktion. Tatsächlich kann die teilweise Oxidation zu noch schädlicheren Produkten führen (z. B. Phosgenbildung bei unvollständiger Oxidation von Vinylchloriddämpfen).
- Die Zusammensetzung des Eintrittsgases ist häufig nicht definiert, sondern ist zeitlichen Schwankungen unterworfen und kann außerdem Katalysatorgifte enthalten.

Als Katalysator werden Edelmetalle oder Übergangsmetalloxide verwendet. Der Einsatz von Pt oder Pd, meist auf Al_2O_3 - oder SiO_2 -Trägern, zeigt gegenüber Übergangsmetallen bei niedrigen Temperaturen höhere Selektivitäten zu den Produkten der Totaloxidation CO_2 und H_2O , ist jedoch sehr anfällig für typische Katalysatorgifte wie Schwefeloxide oder Kohlenmonoxid. Untersuchungen zur Reaktionskinetik einzelner Kohlenwasserstoffe lassen einen Mechanismus nach Mars und van Krevelen (1954) vermuten. Daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Menge des auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Sauerstoffs abhängig. Die Aktivität der einzelnen Stoffgruppen nimmt von Aromaten über Alkene zu Alkanen ab (Saracco und Specchia 2000). Sind verschiedene Stoffe simultan umzusetzen, kann wegen der Konkurrenz bei der Adsorption die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten effektiv sinken (Ordóñez et al. 2002).

Bei der Gasreinigung werden V_2O_5 - TiO_2 -Katalysatoren wegen ihrer Resistenz gegenüber Schwefel und ihrer relativ hohen Aktivität bei der katalytischen Totaloxidation von VOC schon lange technisch eingesetzt (Freitag et al. 2004, Finocchio et al. 2000, Busca et al. 1999, Matralis et al. 1995).

Eine simultane Entfernung von NO_x und VOC aus Rauchgasen wurde unter anderem von Fino et al. (2005) an $MnO_2 \cdot CeO_2 + V_2O_5 - WO_3 - TiO_2$ und Hackel (2007) an $Pt - V_2O_5 - TiO_2$ untersucht. Beide Quellen berichten über die Entstehung von N_2O bei gleichzeitiger Dosierung von Benzol bzw. Naphtalin in einem Temperaturbereich bis $300\text{ }^\circ\text{C}$. Vanadiumoxidkatalysatoren auf Titanoxidbasis sind bekannt für die Synthese durch partielle Oxidation (z. B. zu Phtalsäureanhydrid). Vor diesem Hintergrund sind daher nicht genügend hohe CO_2 Selektivitäten zu erwarten, was durch experimentelle Untersuchungen von Finocchio et al. (2000) bestätigt wurde.

Im Einsatz zur Abgasreinigung einer Abfallverbrennungsanlage in Ghent, Belgien, zeigte sich ein $TiO_2 - V_2O_5 - WO_3$ -Katalysator aktiv und selektiv genug, die Konzentrationen von NO_x und PCDD/F genügend zu mindern und gesetzliche Grenzwerte zu erfüllen. Durch eine ökonomische Energienutzung und geringe Investitionen für die zusätzliche Entfernung der VOCs verlangt das Verfahren nur minimal höhere Zusatzkosten gegenüber einem konventionellen SCR-Reaktor (Goemans et al. 2004).

3.3 Katalytische Filterreaktoren

Bei industriellen Prozessen ist der Reaktor oft von herausragender Bedeutung. Besonders in der heterogenen Katalyse können der Reaktoraufbau und die Reaktionsführung komplex sein. Um die Leistungsfähigkeit eines Verfahrens zu garantieren, wird der chemische Reaktionsschritt von vielen Aufbereitungs-, Temperaturführungs- und Trennprozessen umgeben. Wird eine zur Reaktion simultan bereitgestellte Funktion wie die Stoffabtrennung, Wärmeabfuhr oder sekundäre Reaktionen in den Reaktor integriert, kann in manchen Fällen die Leistung des Verfahrens effektiv erhöht werden. Diese Maßnahmen ergeben zusätzlich oft die Einsparung von Bauraum und Investitionen. Für solche Kombinationen wurde von Agar und Ruppel (1988) und Westerterp (1992) der Begriff des multifunktionellen Reaktors eingeführt, speziell für heterogen katalysierte Reaktionen. Typische Ausführungen dieses Konzeptes sind unter anderem

- der Membranreaktor, mit simultaner Stoffabtrennung im Reaktor,
- die reaktive Destillation, mit simultaner Stoffabtrennung im Reaktor und
- chromatographische Reaktoren, die mit alternierender Anströmung Speichereigenschaften des Katalysators nutzen.

Der speziell in dieser Arbeit untersuchte multifunktionelle Reaktor ist der katalytische Filterreaktor, an dem neben der katalytischen Reaktion simultan Feststoffe aus einem Gasstrom abgetrennt werden (siehe Abbildung 1.1). Für dieses Konzept gibt es unterschiedliche Anwendungen und Ausführungen, die im Folgenden näher beschrieben werden.

3.3.1 Stand der Technik

Das grundlegende Konzept des katalytischen Filters ist die Kombination eines physikalischen Filters mit der katalytischen Funktion zur Gasumsetzung. Der Aufbau, die verwendeten Materialien und die Verwendung im Gesamtprozess hängen von den Randbedingungen der Anwendung ab. Mögliche, teilweise auch bereits genutzte Einsatzgebiete sind die katalytische Entfernung von NO_x , SO_2 oder VOC in den Abgasströmen von Biomasse- oder Abfallverbrennungsanlagen. In Vergasungsanlagen für Kohle oder Biomasse können katalytische Filter zur NH_3 - und Teerentfernung, aber auch zur Gaskonditionierung genutzt werden. In Tabelle 3.1 sind einige katalytische Filter aufgelistet, deren Funktionsweise in der Literatur beschrieben ist.

Tab. 3.1: Auflistung einiger in der Literatur beschriebener Filterreaktoren mit zusätzlichen Angaben

| Anwendung | SCR | Teerentfernung | VOC-Oxidation | PCDD/F-Entf. |
|--------------------|---|---|--|---|
| Filter (-material) | Goretex Faser mit katalytischem Schwamm | Keramische Kerze, katalytisch aktiviert | α - Al_2O_3 - Filterkeramik | Katalytisch aktiver Faserfilter |
| Katalysator | MnO_x - CeO_2 + V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 | Al_2O_3 -Ni-MgO | Pt/ γ - Al_2O_3 | REMEDIA TM D/F Filter-System |
| Temperatur (°C) | 150-350 | 750-900 | 50 - 500 | 160-260 |
| Quelle | Fino et al. (2004) | Ma et al. (2005) | Saracco und Specchia (2000) | Bonte et al. (2002) |

Zur Abtrennung von Stäuben, Sorbentien, Flugasche und anderem Feststoff werden üblicherweise Fliese, gesinterte Kornkeramiken oder Tücher aus gewobenen Metall- oder Textilfasern verwendet. Die Auswahl des Filters richtet sich oft nach der mechanischen Festigkeit, der thermochemischen Stabilität oder dem Druckverlust, die je nach Bedingungen der Anwendung gefordert sind. Zylinderförmige Filterkerzen aus gesinteter Kornkeramik eignen sich aufgrund ihrer Temperaturbeständigkeit gut zur simultanen Gasumsetzung. Bei geringen Temperaturen (<270 °C) sind Gewebefilter aus ökonomischen Gründen zu bevorzugen.

Bei Gewebefiltern beruht die Funktionalität teilweise auf der Tiefenfiltration. Dabei wird das Gewebe teilweise penetriert, was zur endgültigen Filterleistung notwendig ist, jedoch den Katalysator darin beschädigen kann. Bei keramischen Filterkerzen ist der Katalysator, der in der porösen Kornkeramik oder im zylindrischen Innenvolumen eingebracht ist, vor Abrieb und ggf. Vergiftung geschützt, da der Feststoff an einer Membran an der Außenseite abgeschieden wird. Der an der Außenfläche

entstehende Filterkuchen wird periodisch durch einen der Strömung entgegengesetzten Druckluftstoß abgereinigt. Untersuchungen zum Einfluss auf die katalytische Aktivität bei Entstehung und periodischer Abreinigung eines Filterkuchens sind bei Döring et al. (2008) dokumentiert. Demnach wird bei typischen Bedingungen der SCR nur eine geringe Abnahme der Aktivität beobachtet, wobei der durch europäische Normen festgelegte NO_x -Grenzwert zu keiner Zeit überschritten wird.

Eine der frühesten katalytischen Filterreaktoren zur NO_x -Minderung wurde von der Firma Babcock & Wilcox patentiert. Die keramische Filterkerze ist mit vanadiumfreiem Zeolith-Katalysator imprägniert. Durch die vorherige Einbringung eines trockenen Sorbents ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in den Gasstrom ist die simultane Entfernung von SO_2 ebenfalls in das Verfahren integriert. Die Abscheidung am Filter führt durch die Entstehung des sorbierenden Filterkuchens zu einer Effektivitätssteigerung bei der SO_2 -Entfernung. Bei Temperaturen von 425 – 454 °C konnten bei Versuchen in einer Pilotanlage hohe Umsätze erzielt werden (Kohleverbrennung 0,5 MW_{el}, $X_{\text{NO}} = 90\%$, $X_{\text{SO}_2} = 70\%$, Partikelabscheidegrad > 99,9 % bei ca 1500-2500 ppm SO_2 und 600-800 ppm NO_x im Eintritt, 3 – 4 % O_2 , Kudlac et al. 1992).

Bei geringeren Temperaturen (ca. 260 °C) ist die NO_x -Minderung bei simultaner Benzoloxidation an einem Faserfilter der Firma Goretex möglich. Mit einem neuartigen Katalysator ($\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$), aufgebracht auf eine Schwammkeramik, die im Inneren des Faserfilters platziert ist, können Umsätze der Schadkomponenten von ca. 80 % erreicht werden. Jedoch ist bei der Umsetzung eine signifikante Bildung des zu vermeidenden N_2O zu beobachten (Fino et al. 2004).

Ein frühes Beispiel einer mit $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprägnierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Filterkeramik ist bei Saracco et al. (1996) dokumentiert. Bei Filtrationsgeschwindigkeiten, die in industrieller Anwendung auftreten, konnten bis zu 96% Umsatz ohne signifikanten NH_3 -Schlupf oder NO_2 -Produktion erreicht werden ($T = 300\text{ °C}$, $y_{\text{NO},\text{ein}} = 1800\text{ ppmv}$, $p_{\text{ges}} = 1,15\text{ bar}$, $u = 5\text{ m/h}$).

Ausgehend vom damaligen Stand der Kenntnis wurde eine kornkeramische Filterkerze der Fa. Pall GmbH im Rahmen eines europäischen Forschungsprojektes als Grundlage eines katalytischen Reaktors untersucht (BioWaRe EN K5 – CT2001 - 00053). Der Einfluss der Kinetik der chemischen Reaktion (Hackel et al. 2008), der Imprägnierungsmethode (Nacken et al. 2007) und der Abreinigung (Döring et al. 2008) standen dabei im Mittelpunkt. Zusätzlich wurde die mögliche Anwendung eines bifunktionellen Katalysators untersucht, der aus $\text{Pt-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ besteht. Unter der Annahme, dass an der Edelmetallkomponente simultan die VOC-Oxidation abläuft, wurde in Experimenten neben NO , NH_3 und O_2 auch Naphtalin dosiert ($y_{\text{NO},\text{NH}_3,\text{ein}} = 500\text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2,\text{ein}} = 3\text{ Vol.-%}$, $y_{\text{C}_{10}\text{H}_8,\text{ein}} = 300\text{ ppmv}$). Dabei wurde festgestellt, dass beide Reaktionen simultan langsamer ablaufen als bei separater Dosierung der Modellkomponenten.

3.4 Keramische Schwämme in der chemischen Verfahrenstechnik

Die Struktur und Eigenschaften natürlicher mariner Schwämme führten in der Vergangenheit zu der Idee, diese Struktur für technische Fragestellungen zu nutzen. Anfänglich als Isolations- und Leichtbaumaterial eingesetzt, wurden speziell feste Schwämme aus Keramik oder Metall für die Verfahrenstechnik entdeckt. Heute werden sie zum größten Teil als Filter für Metallschmelzen verwendet, seltener als Porenbrenner und als biomedizinische Implantate genutzt. Ihr möglicher Einsatz als Katalysatorträger in der heterogenen Katalyse ist von besonderem Interesse. Die für die Reaktionstechnik interessanten Eigenschaften erlangen die festen Schwämme durch ihre besondere Struktur.

3.4.1 Struktur und Herstellung

Feste Schwämme, in der Literatur auch offenzellige Schäume genannt, zeichnen sich durch eine in alle Richtungen kontinuierliche, ungeordnete Struktur aus, die sich aus einzelnen Elementen zusammensetzt (siehe Abbildung 3.2). Die poröse Struktur wird aus annähernd kugelförmigen Zellen gebildet. Diese Zellen sind durch Fenster untereinander verbunden, welche aus mehreren, meist 4 bis 5, festen Stegen bestehen. Jeweils vier Stege bilden einen Knoten. Aufgrund des Herstellungsverfahrens sind die Stege im Inneren hohl. Die geometrischen Größen dieser Strukturelemente (Stegdicke t , Steglänge l , Fensterdurchmesser d_f , Zelldurchmesser d_c) sind zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften notwendig. Dazu wird in dieser Arbeit der sog. Porendurchmesser aus Fenster- und Stegdurchmesser gebildet (Gl. (3.8)) und als charakteristische Länge verwendet.

$$d_{\text{pore}} = d_f + t \quad (3.8)$$

Traditionell wird als Kenngröße die Porendichte in ppi (pores per linear inch) angegeben, was jedoch nur als ungenauer Richtwert gelten kann, da Zellen und Fenster nicht unterschieden werden (Reitzmann et al. 2006). Die einzigartige Struktur verleiht den Schwämmen in Abhängigkeit ihrer Stegdicke, Zell- und Fenstergröße eine hohe Gesamtporosität von typisch 75 - 90 % bei einer relativ hohen mechanischen Stabilität. Für hydrodynamische Betrachtungen und als Einflussgröße für reaktionstechnische Vorgänge wird üblicherweise die äußere Porosität verwendet. Unter der Annahme, dass die Hohlräume im Inneren der Stege vernachlässigbar sind, wird die äußere Porosität aus den Dichten der Stege und des Schwamms berechnet:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{Schwamm}}}{\rho_{\text{Steg}}} = 1 - \frac{V_{\text{Steg}}}{V_{\text{Schwamm}}} \quad (3.9)$$

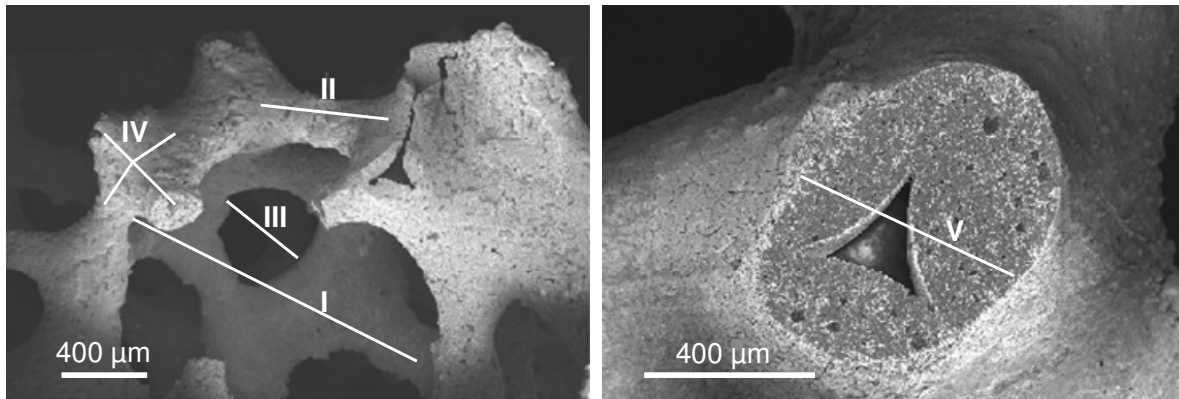


Abb. 3.2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines keramischen Schwamms bestehend aus Zelle mit Strukturelementen (links: I Zelle, II Steg, III Fenster, IV Knoten); Draufsicht eines Stegquerschnitts mit Kavität (rechts: V Stegdurchmesser). Aufnahmen: Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Universität Karlsruhe im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Zum Verständnis der im Schwamm ablaufenden Vorgänge ist eine Modellvorstellung der Struktur nötig, um gegebenenfalls Ergebnisse mit strukturellen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen. Dazu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die unterschiedliche Detailierungsgrade besitzen und damit einhergehend unterschiedlich großen Aufwand benötigen. Eine einfache Möglichkeit ist, die unregelmäßige Struktur mit Hilfe einer geordneten Struktur abzubilden. Dies erfolgt nach der Problemstellung von Kelvin (1887), wobei eine geregelte Struktur aus Zellen gleichen Volumens gebildet wird, zwischen denen die geteilte Fläche minimal ist. Bei Überlegungen zur Nachbildung von Schaumblasen stellte sich das Tetrakaidekahedron als geeignete Zelle dar. Es handelt sich dabei um ein Polyhedron mit 14 Flächen, das zur Schwammabbildung verwendet werden kann (Reitzmann et al. 2006, Buciuman und Kraushaar-Gzarnetzki 2003). Später wurde die Weaire-Phelan-Packung entwickelt, die eine noch geringere geteilte Fläche besitzt (Weaire und Phelan 1996).

Anhand dieser geordneten Abbildungen eines Schwamms lassen sich Berechnungen für charakteristische Eigenschaften mittels gängiger, meist empirischer Korrelationen anstellen. In Abbildung 3.3 sind Modelle dargestellt, deren Aufwand und Detailierungsgrad von links nach rechts zunehmen. Die Schwammnachbildung aus tomographischen Daten bildet eine Ausnahme, da sie die tatsächliche Struktur nachbildet und damit sogar fluiddynamische Fragestellungen bearbeitbar macht. Im Vergleich dazu werden randomisierte, auf Tetrakaidekaeder basierende Modelle als Anwendung in kommerziellen CFD-Programmen untersucht (computational fluid dynamics, Habisreuther et al. 2008).

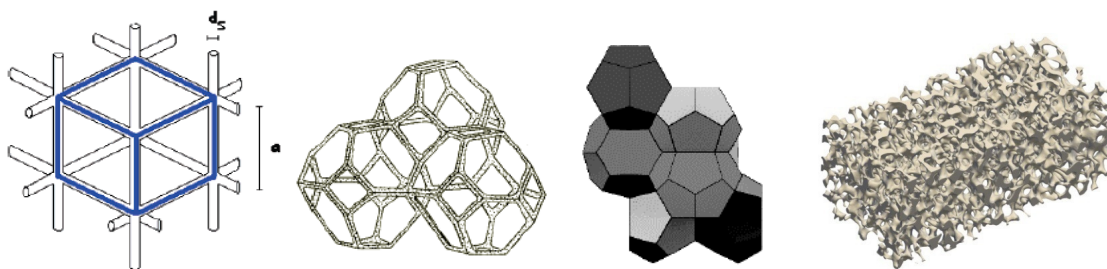


Abb. 3.3: *Verschiedene Modelle zur Beschreibung der Schwammstruktur: a) Kubisches Zellen-Modell (Lu et al. 1998) b) Kelvin-Packung mit Tetrakaidekahedron (Buciuman und Kraushaar-Czarnetzki 2003) c) Weaire-Phelan-Packung (Weaire und Phelan 1996) d) Schwammnachbildung durch digitale Bildbearbeitung von tomographischen Daten (Habisreuther et al. 2008, Große et al. 2008)*

Feste Schwämme können nach zwei unterschiedlichen Methoden hergestellt werden. Neben dem Aufschäumen einer Suspension existiert die sogenannte Replika-Methode, zum ersten Mal beschrieben von Schwartzwalder und Somers (1963). Dabei werden Polymertemplate mit einer Keramiksuspension beschichtet und anschließend bei hohen Temperaturen das Polymer verbrannt und die Keramik gesintert. Die Struktur entspricht dem eingesetzten Polymertemplat, und ist daher über die Herstellung des Polymers gut einstellbar. Das keramische Material ist über die Eigenschaften der Suspension bezüglich mechanischer Stabilität oder Stegform beeinflussbar. Diese Methode der Herstellung erzeugt typische Merkmale in der Schwammstruktur. Zum einen weist die feste Phase durch den Sintervorgang eine geringe innere Oberfläche auf und zum anderen bleiben in den Stegen Kavitäten zurück, in denen sich das Polymertemplat befand. Da die Struktur das Verhalten des Schwamms als Katalysatorträger wesentlich bestimmt, müssen die Schwämme über ihre Struktur charakterisiert werden.

3.4.2 Charakteristische Eigenschaften fester Schwämme

Die quantitative Beschreibung von reaktionstechnisch relevanten Eigenschaften wie Wärme- und Stofftransport, Druckverlust oder spezifische Oberfläche bildet einen wichtigen Teil der formalen Charakterisierung der Schwämme in der Literatur. Meist werden Berechnungen von experimentellen Arbeiten begleitet. Im Folgenden werden diese Eigenschaften vor dem Hintergrund des Einsatzes der Schwämme als Katalysatorträger (gas/fest, flüssig/fest) bzw. strukturierte Packung (flüssig/flüssig, gas/flüssig) beschrieben und im Vergleich zu konventionellen Strukturen eingeordnet.

Stofftransport

Bei sehr schnellen Reaktionen, deren effektive Geschwindigkeit durch den Stofftransport aus der fluiden Phase an die Katalysatoroberfläche limitiert ist, können feste Schwämme vorteilhaft als Katalysatorträger eingesetzt werden.

Untersuchungen werden diesbezüglich im Bereich der Limitierung durchgeführt und empirische Korrelationen erstellt. Solche Untersuchungen sind seit wenigen Jahren in der Literatur vorhanden (Giani et al. 2005a, Richardson et al. 2003, Patcas et al. 2007, Groppi et al. 2007, Maestri et al. 2005 und Incera et al. 2008a). Bezüglich der Eigenschaften bei Stofftransportvorgängen sind Schwämme Wabenkörpern überlegen, zeigen aber schlechtere Eigenschaften als Schüttungen. In den üblicherweise großen Kanälen der Wabenkörper entstehen bei langsamen Geschwindigkeiten laminare Strömungen, die den Stofftransport aus dem Zentrum an die Kanalinnenwand erschweren. In Schwämmen können durch Wirbelbildung an Stegen und Knoten pseudoturbulente Strömungen entstehen, die den Stofftransport trotz großer Poren erhöhen. Ähnlich werden durch den hohen Grad der Durchmischung in den Zwickelräumen und die relativ große spezifische Oberfläche bei Schüttungen erst bei relativ hohen Temperaturen bzw. hohen Reaktionsgeschwindigkeiten experimentell Effekte der Stofftransportlimitierung gemessen. Im Folgenden sind zwei Korrelationen für die dimensionslose Sherwood-Zahl (Sh) aufgeführt (Gl. (3.10) und (3.11)), die durch Anpassen an experimentelle Ergebnisse der schnell ablaufenden CO-Oxidation entstanden sind. Als Katalysatoren wurden mit Pd-Al₂O₃ (Groppi et al. 2007) bzw. Pt-SnO₂ auf Al₂O₃ (Incera et al. 2008a) beschichtete Schwämme verwendet, die Messungen wurden im stofftransportkontrollierten Temperaturbereich durchgeführt.

Incera et al. (2008a):

$$\text{Sh} = 1,00 \cdot \text{Re}^{0,47} \cdot \text{Sc}^{1/3} \cdot \left(\frac{d_{\text{pore}}}{0,001 \text{ m}} \right)^{0,58} \cdot \epsilon^{0,44} \quad \text{für } 7 < \text{Re} = u_0 \cdot d_{\text{pore}} / \nu < 1100 \quad (3.10)$$

Groppi et al. (2007):

$$\text{Sh} = 0,91 \cdot \text{Re}^{0,43} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad \text{für } 15 < \text{Re} = \rho \cdot u \cdot t / \nu < 200 \quad (3.11)$$

In Abbildung 3.4 ist die für den Stofftransport charakteristische dimensionslose Sherwoodzahl (Sh) über die Reynolds-Zahl aufgetragen. Die Kurven für Partikel, Wabenkörper und Schwämme wurden anhand empirischer Korrelationen aus der Literatur berechnet. Dabei sind die charakteristischen Größen so gewählt, dass die volumenspezifische äußere Oberfläche der drei Strukturen gleich groß ist ($S_v = 1800 \text{ m}^{-1}$). Der deutliche Vorteil der Schwämme gegenüber den ihnen sonst ähnlichen Wabenkörpern entsteht durch radiale Permeabilität und Wirbelbildung an den unterschiedlichen, unregelmäßigen Strukturelementen. Die Sherwood-Zahlen der Schwämme liegen im Bereich von Partikelschüttungen.

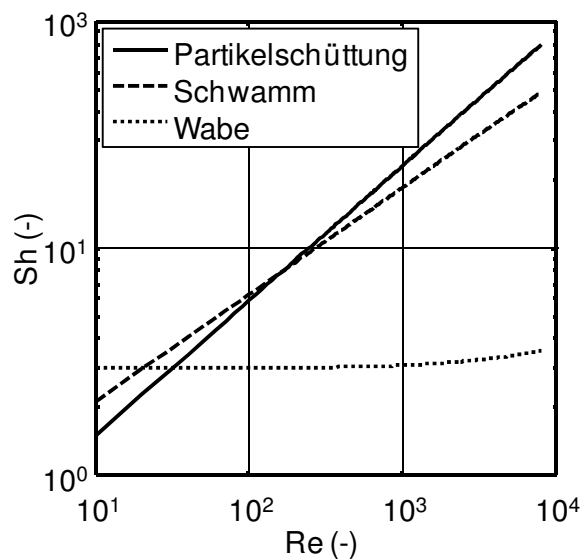


Abb. 3.4: Abschätzung des Stofftransports der verschiedenen Katalysatorstrukturen bei identischer spezifischer Oberfläche ($S_v = 1800 \text{ m}^{-1}$) mit Hilfe empirischer Korrelationen aus der Literatur: Partikelschüttung nach Dwivedi und Upadhyay (1977), $d_p = 2 \text{ mm}$, Schwamm nach Incera et al. (2008a), $d_F = 0,64 \text{ mm}$, $t = 0,254 \text{ mm}$, Wabenkörper nach Cybulski und Moulijn (1994) $d_k = 1,33 \text{ mm}$, durchströmt mit 5 Vol.-% NH_3 in Stickstoff bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wärmetransport

Da sich der Wärmetransport aus freier und erzwungener Konvektion sowie Leitung zusammensetzt, sind experimentelle Daten aus der Literatur immer im Zusammenhang mit den Methoden, Schwammmaterialien und Bedingungen zu betrachten. In den Arbeiten von Schabel (2006), Giani et al. (2005b), Peng und Richardson (2004) und Lu et al. (2006) sind experimentelle Messungen an metallischen und keramischen Schwämmen und bei Lu et al. (1998) rechnerische Studien anhand eines kubischen Zellenmodells dargestellt. Der Wärmetransport in Schwämmen ist gegenüber Kugelschüttungen besser, da statt punktförmigen Kontaktstellen die kontinuierlich vernetzte Struktur hohe Wärmeübergänge in alle Richtungen erlaubt. Im Gegensatz zu Wabenkörpern liegt in Schwämmen eine in Strömungsrichtung radiale Permeabilität vor, die ebenfalls einen höheren Wärmeübergang ermöglicht, in diesem Fall hauptsächlich durch Konvektion der fluiden Phase. Auf Grund der zahlreichen Quellen in der Literatur, die empirische Korrelationen für die unterschiedlichen Anteile des Wärmetransports liefern, wird an dieser Stelle auf die Nennung einer bestimmten Korrelation verzichtet. In der vorliegenden Arbeit ist der Wärmetransport in Schwämmen nicht näher untersucht, da wegen der niedrigen Konzentrationen der Schadstoffkomponenten nur eine geringe Wärmetönung vorliegt.

Druckverlust

Für die Anwendung der Schwämme in der katalytischen Gasreinigung sind besonders der Druckverlust und die spezifische Oberfläche von Bedeutung. Eine Erhöhung des Druckverlusts resultiert bei den in der Gasreinigung üblichen hohen Volumenströmen in einem überproportionalen Anstieg des Energiebedarfs. Bei der konventionellen NO_x-Minderung werden daher Wabenkörper verwendet (siehe Kapitel 3.1.2). Experimentelle Messungen ergaben, dass feste Schwämme einen geringeren Druckverlust als Schüttungen aufweisen, jedoch einen höheren als Wabenkörper (Patcas et al. 2007). Aus den experimentellen Daten wurden analog zu bestehenden Korrelationen Konstanten angepasst. Dem ähnlich konnten von Fourie und Du Plessis (2002) Gleichungen an experimentellen Daten von Versuchen mit Metallschwämmen anpassen. Als Grundlage dienten Gleichungen, die Druckverluste nach Methoden und unter Bedingungen von Darcy (1856) und Forchheimer (1914) beschreiben. Moreira et al. (2004) verwendet einen Ansatz nach Ergun (1952) (Gl. (3.12)) und experimentelle Daten aus Messungen mit SiC-Al₂O₃ Schwämmen unterschiedlicher Porendichte (8, 20, 45 ppi).

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\eta}{k_1} u + \frac{\rho_F}{k_2} u^2 \quad k_1 = \frac{\varepsilon^3 \cdot d_{\text{pore}}^{0,264}}{1,36 \cdot 10^8 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \quad k_2 = \frac{\varepsilon^3 \cdot d_{\text{pore}}^{-0,24}}{1,8 \cdot 10^4 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3.12)$$

Edouard et al. (2008) vergleicht ausführlich die Korrelationen unterschiedlicher Autoren miteinander. Demnach zeigen alle diese Korrelationen große Abweichungen, jedoch liegt der Schluss nahe, dass der Einfluss der komplizierten Struktur auf den Druckverlust noch quantitativ zu evaluieren ist. Ebenso sei die Übertragbarkeit von einem auf andere typische Schwammmaterialien schwierig.

Abbildung 3.5 zeigt den Vergleich des Druckverlustes in Kugelschüttungen, Waben und festen Schwämmen bei gleicher spezifischer Oberfläche und bei unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten (N₂ bei 20 °C). Im Bereich technisch relevanter charakteristischer Längen (Durchmesser Kanal, Kugel, Pore) nimmt der Druckverlust pro Länge der Struktur von Kugeln über Schwämme zu Wabenkörpern ab.

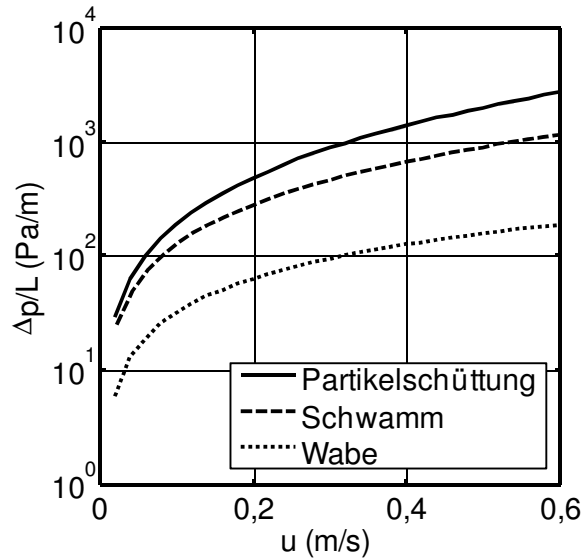


Abb. 3.5: Abschätzung des Druckverlusts der verschiedenen Katalysatorstrukturen bei gleicher spezifischer Oberfläche ($S_v = 1800 \text{ m}^{-1}$): Partikelschüttung nach Ergun (1952), $d_p = 2 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,4$; Schwamm nach Moreira et al. (2004), $d_F = 0,64 \text{ mm}$, $t = 0,254 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,8$; Wabenkörper nach Hagen-Poiseuille (Cybulski und Moulijn 1994) $d_k = 1,33 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,6$; durchströmt mit Stickstoff bei $T = 25 \text{ °C}$.

Volumenspezifische äußere Oberfläche

Die spezifische, auf das Volumen bezogene äußere Oberfläche ist eine wichtige Größe für die Bereitstellung einer ausreichenden Menge katalytischen Materials. Sie kann mit dem Modell einer aus Tetraikaedern bestehenden Kelvin-Packung approximiert werden (Gl. (3.13), Buciuman und Kraushaar-Czarnetzki 2003). Dazu ist die charakteristische Länge notwendig, die aus der Summe des mittleren Fensterdurchmessers und des Stegdurchmessers berechnet wird, deren Größen durch Auswertung lichtmikroskopischer Aufnahmen zugänglich sind. Eine weitere Methode ist die Verarbeitung tomographischer Daten (Große et al. 2008, Habisreuther et al. 2008). Von Incera et al. (2008a) wurde aus den Messwerten aus der Bildbearbeitung tomographischer Daten und den gemessenen Werten der Hg-Porosimetrie (äußere Porosität ε) und der visuellen Auswertung lichtmikroskopischer Aufnahmen (Porendurchmesser d_F+t) eine empirische Gleichung mittels einer Regressionsmethode entwickelt, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendet wird (Gl. (3.14)).

$$S_v = \frac{4,82}{d_F + t} \sqrt{1 - \varepsilon}$$

Nach Modell als Kelvinpackung aus Tetraikaedern (Buciuman und Kraushaar-Czarnetzki 2003) (3.13)

$$S_v = 3,84 \cdot \left(\frac{d_F + t}{\text{m}} \right)^{-0,85} \cdot \varepsilon^{-0,82} \quad \text{Empirische Korrelation (Incera et al. 2008a)} \quad (3.14)$$

Auf die eigenen Ergebnisse der Charakterisierung keramischer Schwammproben wird in Kapitel 5.1 genauer eingegangen.

Rückvermischung in festen Schwämmen

Die Rückvermischung ist ein wichtiges Maß, um das Verweilzeitverhalten der fluiden Phase in einer Katalysatorstruktur zu bestimmen. Eine rein rechnerische Herangehensweise ist bei dem heutigen Kenntnisstand nicht möglich, da das Verständnis der ablaufenden Vorgänge in den großräumigen Zellen und an den Stegen noch zu gering ist. Daher werden in der Literatur ausschließlich experimentelle Arbeiten vorgestellt, deren Resultate durch die Beschreibung der Rückvermischung anhand gängiger Modelle dargestellt sind. Das Ziel ist, zu bestimmen, inwieweit hydrodynamische Effekte (z. B. Wirbelbildung, Kanalbildung) oder diffusive Effekte Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit nehmen, welche Zeit ein Teilchen in der Reaktionszone verbleibt.

Untersuchungen von Pereira et al. (2005) mit festen Schwämmen wurden im Bereich von $10 < Re < 300$ durchgeführt. Dabei wurde aus einer technisch punktförmigen Quelle Rauch in eine Schwammpackung geblasen und die Ausbreitung der Wolke am Ende mittels einer Laser-Kamera aufgenommen. Aus der Verteilung über den Schwammquerschnitt wurden dimensionslose Kennzahlen sowie transversale Dispersionskoeffizienten ermittelt. Im Vergleich mit einer Korrelation für Kugelschüttungen von Koch und Brady (1985) ergab sich eine nahezu identische Abhängigkeit. Daher kann in Schwämmen von einer vollständigen Verteilung über den Strömungsquerschnitt ausgegangen werden.

Daten zur Rückvermischung in Strömungsrichtung in der Gasphase von durchströmten Schwämmen sind in der Literatur nicht vorhanden. Aufgrund der großen Poren ist jedoch eine Rückvermischung infolge hydrodynamischer und diffusiver Effekte begünstigt.

Vergleich fester Schwämme mit Kugelschüttungen und Wabenkörpern

Im Vergleich liegen Schwämme mit ihrem Verhalten oft zwischen Kugelschüttungen und Wabenkörpern, mit Tendenz zu Wabenkörpern. Sie zeigen in keiner ihrer charakteristischen, für die Reaktionstechnik wichtigen Eigenschaften eine herausragende Ausnahmestellung, ausgenommen in ihrer extrem hohen Porosität. Erst die Kombination verschiedener Eigenschaften, die bei speziellen Anwendungen und Bedingungen große Vorteile versprechen, lassen den Schwamm als günstige Alternative erscheinen. Twigg und Richardson (2007) teilen die untersuchten und in der Literatur diskutierten Anwendungen in zwei Kategorien ein, in denen jeweils unterschiedliche Kombinationen von Schwammeigenschaften im Vordergrund stehen.

Schwämme besitzen ein günstiges Verhältnis von Druckverlust zu spezifischer Oberfläche. Es ist wenig höher als das von Wabenkörpern und deutlich niedriger als das von Kugelschüttungen (Reitzmann et al. 2006). Daher ist ihr Einsatz als Katalysator besonders bei hohen Volumenströmen von möglichem Vorteil, wie sie bei Reaktionen mit kurzen Kontaktzeiten zur Vermeidung von Folgeprodukten auftreten (Twigg und Richardson 2007). Wabenkörper bieten hier noch geringere

Druckverluste, weswegen bei einzelnen Anwendungen Fallstudien notwendig sind, um die Leistungsfähigkeit unter Berücksichtigung weiterer Eigenschaften wie mechanische Stabilität (z. B. bei Fahrzeugkatalysatoren) oder Art der Katalysatoraufbringung zu beurteilen (Donsi et al. 2005).

Der günstige Wärmetransport in Schwämmen ermöglicht eine Erhöhung der Effektivität bei Reaktionen, die auf Grund ihrer hohen Exo- oder Endothermie in der Ab- oder Zufuhr von Wärme limitiert sind. Besonders Schwämme aus hochleitfähigen Materialien wie SiC, Metall oder Legierungen bieten sich als alternative Katalysatorstruktur an.

Zur Einschätzung der möglichen Produktivität eines Schwammkatalysators wurde von Giani et al. (2005a) eine Leistungskennziffer eingeführt, die einen Vergleich verschiedener Katalysatorstrukturen ermöglicht. Die Ziffer wird aus dem Quotienten des Umsatzes einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung, die im durch den Stofftransport limitierten Temperaturbereich abläuft, und dem Druckverlust gebildet (Gl. (3.15)). Je höher die Ziffer ist, desto höher ist die Effektivität des Katalysators.

$$\frac{-\ln(1-\eta)}{\Delta p/(\rho u^2)} = \frac{t S_v Sh}{2 f Re Sc} \quad (3.15)$$

Ergebnisse von Giani et al. (2005a) und Patcas et al. (2007) zeigen jeweils den keramischen Wabenkörper als günstigste Struktur. Schwämme besitzen kleinere Kennziffern und Partikelschüttung die niedrigsten. Bei Giani et al. (2005a) sind die Schwämme jedoch kaum niedriger als die sehr gut abschneidenden Wabenkörper, während bei Patcas et al. (2007) die Schwämme im Bereich von Partikelschüttungen liegen. Bei dieser Betrachtung ist jedoch ein verbesserter Wärmetransport nicht berücksichtigt. Diesen oder andere Eigenschaften untereinander zu kombinieren könnte zu weiteren Leistungskennziffern führen.

Ein Vergleich zwischen allen Katalysatorstrukturen bezüglich der Rückvermischung ist nicht möglich, da über Schwämme nahezu keine Informationen vorhanden sind. Wabenkörper besitzen gegenüber Schüttungen eine höhere Neigung zur Rückvermischung, da bei den typisch geringeren Gasgeschwindigkeiten wegen ihrer größeren durchströmbaren Querschnittsfläche meist laminare Strömungsprofile vorliegen (Kreutzer et al. 2005). Schwämme besitzen wie Wabenkörper ebenfalls große Poren und eine hohe Porosität. Durch die Wirbelbildung und radiale Durchmischung ist jedoch anzunehmen, dass die Dispersion niedriger als bei Wabenkörpern und höher als bei Schüttungen einzuordnen ist. Um dies zu untersuchen sind die experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung und deren Interpretation mittels mathematischer Modelle nötig. Darauf soll im nächsten Kapitel ausführlich eingegangen werden.

3.5 Rückvermischung in realen Reaktoren

Die Theorie zur Berücksichtigung der Rückvermischung in kontinuierlich durchströmten Behältern bei gleichzeitiger chemischer Reaktion ist schon lange Bestandteil der Forschung. Konkrete Überlegungen zur mathematischen Beschreibung der Rückvermischung als die Abweichung von einem idealen

Strömungszustand werden Danckwerts (1953) zugeschrieben. Das Modell ist jedoch in eingeschränkter Form schon bei Langmuir (1908) zu finden. Dabei wird die Strömung in Reaktoren in zwei ideale Zustände unterteilt, die Kolbenströmung in einem Pfropfstromreaktor (engl. plug oder piston flow reactor, PFR) und die ideal durchmischte Strömung eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels (engl. continuously stirred tank reactor, CSTR). Diese idealisierten Reaktoren stellen absolute Grenzfälle dar. Häufig können technische oder reale Reaktoren mit einem begrenzten Fehler einem der beiden Typen zugeordnet werden. Mit steigender Komplexität der Reaktoren, größerem Scale-up und der Verbesserung der Messmethoden in den letzten Jahrzehnten gewann die Beurteilung der Rückvermischung an Bedeutung. Heute ist die technische Bestimmung der Verweilzeitverteilung (engl. residence time distribution, RTD) eine wichtige Methode, um das Verhalten der Fluide im Hinblick auf die Funktion eines Reaktionsapparates besser vorhersagen zu können.

Die Verweilzeit nimmt großen Einfluss auf chemische Vorgänge. Sie bestimmt oft Umsatz, Selektivität und Ausbeute von großtechnischen Prozessen. Ihre Abweichung von den idealen Reaktortypen kann zur Fehlbeurteilung der Leistung und/oder der Produktqualität führen (Baerns et al. 1999). Bei genauer Kenntnis der Strömungsfelder in einem Reaktor ist es prinzipiell möglich, die Verweilzeitverteilung durch Lösen der Stoff-, Energie- und Impulsbilanzen zu erhalten. Das störungsfreie Messen der nötigen Bilanzgrößen macht diese Herangehensweise jedoch äußerst schwierig, in jedem Fall sehr aufwändig. Die Messung der ein- und austretenden Stoffströme hingegen ermöglicht die Anwendung von Modellen, die eine Charakterisierung des Verhaltens der strömenden Substanzen im Inneren eines realen Reaktors hinreichend genau beschreiben. Die Erlangung der nötigen Messgrößen, die Diskriminierung und Validierung von mathematischen Modellen und darauf basierend die Vorausberechnung der ablaufenden Vorgänge sind beliebig komplex und können nur unvollständig im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden. Im Folgenden wird daher nur für eine begrenzte Anzahl von Fällen die Ursachen der Rückvermischung, ihre Wirkung auf die Reaktionstechnik und die experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung behandelt.

3.5.1 Ursachen der Rückvermischung und ihr Einfluss auf die Reaktionstechnik

Reale Reaktoren weichen aufgrund konvektiver und diffusiver Stoffströme von den idealen Grenzfällen ab. Diese idealen Grenzfälle, der nicht rückvermischte PFR und der ideal rückvermischte CSTR, sind folgendermaßen charakterisiert:

PFR (ideale Kolbenströmung ohne Rückvermischung)

- Die Volumenelemente bewegen sich auf parallelen Strömungslinien in axialer Richtung mit über den Querschnitt konstanter Geschwindigkeit durch den Reaktor.
- Dispersion und Wärmeleitung in Strömungsrichtung treten nicht auf.

- In radialer Richtung existiert ein homogenes Temperatur- und Konzentrationsprofil ohne Gradienten.
- Jedes Teilchen hat die gleiche hydrodynamische Verweilzeit, d. h. es befinden sich alle Teilchen gleich lange im Reaktor.

CSTR (ideale Rückvermischung)

- Es existieren keine Gradienten (Temperatur, Konzentration) im Reaktor.
- Die Konzentration des eintretenden Volumenstroms ändert sich sofort auf die Konzentration überall im Reaktor.
- Die Konzentration des austretenden Volumenstroms ist mit der im Reaktor identisch.

In realen Rohrreaktoren weicht die Strömung von der idealen Kolbenströmung durch radiale Temperatur- und Konzentrationsgradienten ab, u. a. da bei geringen Fließgeschwindigkeiten laminare Strömungszustände auftreten können. Bei turbulenter Strömung führen Geschwindigkeitsfluktuationen zu Rückvermischung. In gepackten Rohren, die in der heterogenen Katalyse besonders häufig angewendet werden, kann Rückvermischung durch ungleichmäßige Strömung (Kanalbildung) oder schlecht durchströmte Bereiche (Totzonen) entstehen. Letztere treten ebenfalls bei realen Rührkesseln auf, besonders bei hochviskosen Fluiden.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Konzentration der Reaktanden, hat die Rückvermischung, bzw. die unterschiedlich lange Verweilzeit der einzelnen Teilchen im System, einen Einfluss auf die Stoffumsetzung. Dieser Einfluss kann sich mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen, Reaktionsnetzwerken und Wärme- sowie Stofftransportphänomenen verschieden stark ausprägen.

Der Einfluss einer in Hauptströmungsrichtung gerichteten Rückvermischung auf den Umsatz lässt sich bei einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung unter Verwendung der Randbedingungen von Danckwerts (1953) und Langmuir (1908) berechnen (Gl. (3.16)). Mit den Vereinfachungen der idealen Reaktoren lassen sich für beide ideale Grenzfälle der integrale Umsatz über die dimensionslose Damköhler-Zahl (Gl. (3.19)) wie in den Gleichungen (3.17) und (3.18) berechnen.

$$u \cdot C_0 = u \cdot C(0) - D \cdot \left[\frac{dC}{dz} \right]_0 - \left[\frac{dC}{dz} \right]_L = 0 \quad (3.16)$$

$$X_{\text{PFR}} = 1 - e^{-Da} \quad (3.17)$$

$$X_{\text{CSTR}} = 1 - \frac{1}{1 + Da} \quad (3.18)$$

$$Da = k \cdot \tau \quad (3.19)$$

Die Berechnungen für die beiden Grenzfälle, die in Abbildung 3.6 dargestellt sind, zeigen den durch Rückvermischung verursachten Effekt auf die Stoffumsetzung. Der Umsatz ist bei positiver Reaktionsordnung in weniger rückvermischten Systemen demnach immer höher. Dieser Effekt nimmt mit steigendem Umsatz und dem sich dadurch vergrößernden Konzentrationsgradienten zu. Reale Reaktoren lassen sich in den Bereich zwischen den beiden Grenzfällen einordnen. Als Hilfsmittel zur

Einordnung wird die Verweilzeitverteilung verwendet. Sie ist experimentell zugänglich und kann mit Hilfe von mathematischen Modellen ausgewertet werden.

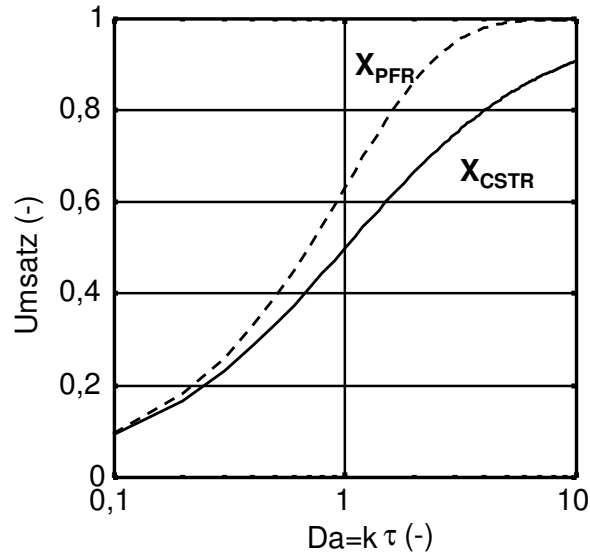


Abb. 3.6: Berechneter Umsatz für eine irreversible Reaktion erster Ordnung für die ideale Grenzfälle PFR und CSTR.

3.5.2 Die Verweilzeitverteilung als Bestimmungsgröße der Rückvermischung

Die Verweilzeitverteilung in einem Reaktor lässt sich anhand von Messungen der Antwort auf ein definiertes Eingangssignal bestimmen. Grundlage hierfür ist, dass die eintretenden Volumenelemente gegebenenfalls auf unterschiedlichen Wegen und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten den Reaktor durchströmen. Dadurch tritt eine Verteilung der Verweilzeiten auf, da sich die verschiedenen Volumenelemente unterschiedlich lange im Reaktor aufhalten.

Folgende Vereinfachungen werden zur Verweilzeitverteilung getroffen:

- Der Reaktor ist im stationären Zustand,
- das Fluid ist inkompressibel,
- eventuell ablaufende Reaktion sind volumenstabil und
- am Reaktorein- und -austritt erfolgt Stofftransport nur durch Konvektion.

Die Verweilzeitverteilung $E(t)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teilchen, das zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktor gelangt ist, diesen nach der Zeit t wieder verlässt (Gl. 3.20, Baerns et al. 1999).

$$E(t) = \frac{\dot{n}}{n_0} = \frac{\dot{V} \cdot C(t)}{\int_0^{\infty} \dot{V} \cdot C(t) dt} \quad (3.20)$$

Um Reaktoren verschiedener Größe bzw. mit unterschiedlichen Durchsätzen vergleichen zu können, wird die mit der hydrodynamischen Verweilzeit τ entdimensionierten Zeit Θ eingefügt (Gl. 3.21 und Gl. 3.22).

$$\Theta = \frac{t}{\tau} \quad (3.21)$$

$$\text{mit } \tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (3.22)$$

Für die Verweilzeitverteilung ergibt sich so folgender Zusammenhang:

$$E(\Theta) = \tau \cdot E(t) \quad (3.23)$$

Um Verweilzeitverteilungen messen zu können, müssen die einzelnen Volumenelemente voneinander differenzierbar sein. Dies wird mittels Markierungssubstanzen realisiert (sog. Tracer (engl.)). Dabei muss der Tracer folgende Eigenschaften aufweisen:

- Der Tracer besitzt die möglichst ähnliche Dichte und Viskosität wie die fluide Phase,
- Die Zugabe erfolgt mit gleicher Geschwindigkeit (isokinetische Eingabe),
- Die Substanz sollte inert sein, nicht adsorbieren und
- in geringen Konzentrationen messbar sein.

Häufig werden Substanzen verwendet, die sich durch Radioaktivität, das Absorptionsspektrum, Leitfähigkeit thermisch oder elektrisch von der fluiden Phase unterscheiden (Baerns et al. 1999).

Die am häufigsten verwendeten Methoden zur Traceraufgabe sind die Sprungfunktion und die Pulsfunktion, in seltenen Fällen noch die Aufgabe einer periodischen oder einer beliebigen Funktion. Die beiden Letztgenannten werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet und werden im Weiteren nicht diskutiert.

Sprungfunktion: Bei einem konstanten Volumenstrom wird zum Zeitpunkt $t = 0$ die Konzentration des Spurstoffes im Eintritt von 0 auf C_{\max} sprunghaft erhöht und anschließend die Konzentration am Reaktorausgang in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Die Antwortfunktion auf den Sprung ist die sogenannte F-Kurve, welche mit der Eingangskonzentration C_{\max} entdimensioniert ist. Die Verweilzeitverteilungskurve ergibt sich durch Ableiten der F-Kurve nach der Zeit (Gl. (3.24)).

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (3.24)$$

Pulsfunktion: Der Tracer wird hierbei innerhalb kurzer Zeit in den konstanten Volumenstrom aufgegeben, um so der Diracschen Deltafunktion möglichst nahe zu kommen. Der ideale Diracstoss ist eine Funktion, die zum Zeitpunkt $t = 0$ unendlich groß ($C = \infty$) und zu allen anderen Zeitpunkten „Null“ ist ($C = 0$). Die Fläche unter der Kurve beträgt „Eins“. Experimentell wird dieses Kriterium nachgebildet, indem die Traceraufgabezeit im Vergleich zur hydrodynamischen Verweilzeit sehr klein ist (Gl. (3.25), sog. technischer Diracstoss).

$$\Delta t \leq 0.01 \cdot \tau \quad (3.25)$$

Die gemessenen Ausgangskonzentrationen werden auf die gemittelte Maximalkonzentration im Reaktor C_0 bezogen, wodurch die Γ -Kurve entsteht.

$$C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{\int_0^{\infty} \dot{V} \cdot C(t) dt}{V} \quad (3.26)$$

$$\Gamma(t) = \frac{C(t)}{C_0} = \frac{V \cdot C(t)}{\int_0^{\infty} \dot{V} \cdot C(t) dt} \quad (3.27)$$

Hieraus lässt sich die Verweilzeitverteilung wie folgt berechnen:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \cdot \Gamma(t) \quad (3.28)$$

Die aus Gleichung (3.24) oder (3.28) erhaltene Verweilzeitverteilung lässt sich mittels der mathematischen Modelle interpretieren und das untersuchte System anhand spezieller Kenngrößen einordnen.

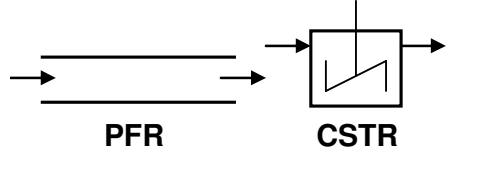
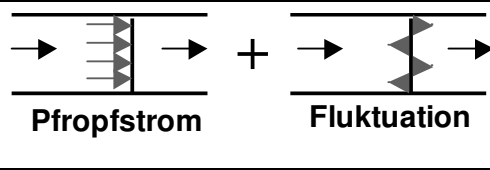
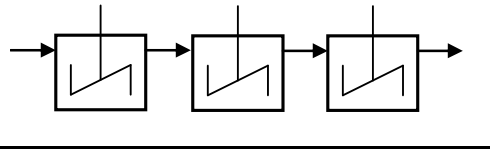
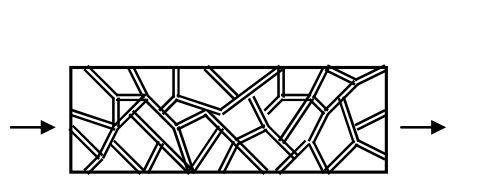
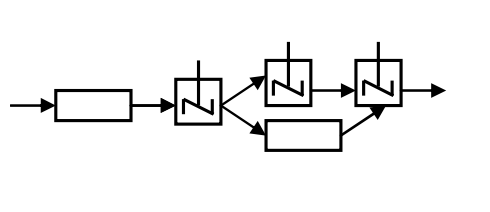
3.5.3 Beschreibung der Rückvermischung durch mathematische Modelle

Verweilzeitmodelle realer Reaktoren dienen zum Vergleich untereinander oder mit idealen Systemen und in Kombination mit kinetischen Modellen zur Vorausberechnung von Reaktorleistung bzw. realisierbaren Selektivitäten und Ausbeuten. Unterschiedliche Anwendungen erfordern verschiedene Modelle. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden jedoch nur Modelle vorgestellt, die üblicherweise für gepackte Rohrreaktoren verwendet werden und die die Rückvermischung in Hauptströmungsrichtung beschreiben. Modelle zur Beschreibung der Rückvermischung von Wirbelschichten, mehrphasiger Strömung und Rohrreaktoren mit rotierenden oder schwingenden Einbauten sind im Weiteren nicht aufgeführt. Einige dieser Modelle sind bei Hofmann (1979) beschrieben.

Die einfachsten und oft praktikabelsten Modelle zur Beschreibung der Rückvermischung enthalten einen oder einige wenige Parameter, welche die Abweichung der realen Strömung von den idealen Grenzfällen quantifizieren. Dazu gehören das sog. Dispersionsmodell, das Modell der Rührkesselkaskade (sog. Zellenmodell), das Kanalmodell und das mehrparametrische Modell (Tabelle 3.2).

In der vorliegenden Arbeit werden das Dispersionsmodell und das Zellenmodell zur Auswertung der experimentellen Verweilzeitverteilungsdaten und zur Beschreibung der Dispersion in unterschiedlichen Reaktorstrukturen verwendet.

Tab. 3.2: Grundlegende Prinzipien unterschiedlicher Modelle zur Beschreibung der Rückvermischung in realen, kontinuierlich durchströmten Reaktoren.

| | |
|---|--|
|  <p>PFR CSTR</p> | <p>Ideale Modelle Können reale Reaktoren nicht immer ohne vernachlässigbare Fehler beschreiben. Einfache Berechnung anhand vereinfachter Stoffbilanzen.</p> |
|  <p>Pfröpfstrom Fluktuation</p> | <p>Dispersionsmodell Beschreibt Rückvermischung ausgehend von idealer Pfröpfströmung analog Diffusion. Gut geeignet für geringe Dispersion.</p> |
|  | <p>Zellenmodell Abweichung von idealem Rührkessel durch variable Anzahl idealer Rührkessel in Serie. Geeignet für hohe Dispersion.</p> |
|  | <p>Kanalmodell Beschreibt Mikrovorgänge in strömendem Medium besser durch Repräsentation von z. B. Zwischenräumen in Schüttschichten durch statistisch verteilte Kanäle und Knotenpunkte. Gilt jeweils nur für relativ enge Geschwindigkeitsbereiche (Hofmann1979).</p> |
|  | <p>Mehrparametrisches Modell Gut geeignet, um großräumige Rückströmungen, Kurzschlussströmung oder Toträume zu beschreiben. Mit begrenzter Anzahl von Parametern nur eingeschränkt an Messdaten anzupassen.</p> |

Dispersionsmodell

Das Dispersionsmodell setzt voraus, dass die Abweichungen von einer idealen Kolbenströmung, die durch Vermischungsvorgänge gleich welcher Ursache entstehen, analog der Fickschen Diffusion beschrieben werden können. Dementsprechend wird die Verweilzeitverteilung gegenüber dem Idealfall, dass alle Teilchen dieselbe Verweilzeit besitzen, als Normalverteilung um eine mittlere Verweilzeit dargestellt.

In die entsprechende Differentialgleichung zur Beschreibung eines diffusiven Stoffstroms wird der Dispersionskoeffizient D_{ax} eingefügt (Gl. (3.29)).

$$J = -D_{ax} \cdot \frac{dC}{dz} \quad (3.29)$$

Bezüglich eines Volumenelements dV gilt ohne Berücksichtigung von stoffverbrauchenden oder -erzeugenden Vorgängen wie Adsorption an Feststoffen

oder chemische Reaktion folgende eindimensionale Stoffbilanzgleichung (Hofmann 1979):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.30)$$

Diese Differentialgleichung besagt, dass die Änderung der Konzentration im Volumenelement dV durch Konvektion oder Dispersion bedingt sein kann. Damit ist die Berechnung des Konzentrationsverlaufs im Ablauf des Reaktors möglich, unter der Voraussetzung bestimmter, definierter Anfangs- und Randbedingungen. Diese Differentialgleichung wird mit den relevanten Größen des zu beschreibenden Systems entdimensioniert, um die Vergleichbarkeit zu gewähren (Gl. (3.31) und (3.32)).

$$\frac{\partial C}{\partial \Theta} = \frac{D_{ax}}{u \cdot L} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{1}{Bo} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (3.31)$$

$$Z = \frac{z}{L}; \quad \Theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t \cdot u}{L}; \quad Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad (3.32)$$

Der Modellparameter D_{ax} geht in die dimensionslose Bodensteinzahl Bo ein. Sie beschreibt das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Konvektion und Dispersion. Die dimensionslose Gruppe $u \cdot L / D_{ax}$ wird häufig als Peclet-Zahl (Pe) bezeichnet. In der Literatur finden sich jedoch unterschiedliche Definitionen. Unter anderem wird dabei statt der Länge des Reaktors der Durchmesser des Rohres oder eine charakteristische Länge der Packung (meist als Bo_p bzw. Pe_p bezeichnet) als entdimensionierende Bezugsgröße verwendet (Berger et al. 2002).

Bei Kenntnis der Anfangsbedingung, z. B. bei definierter Tracerzugabe nach dem Prinzip einer Sprung- oder Pulsfunktion, kann der Verlauf der Konzentration an jedem Ort z über die Zeit berechnet werden. Zusätzlich sind dazu feste Randbedingungen notwendig. Die Auswahl der Randbedingungen ist für reale Systeme schwierig und wird bis heute diskutiert, um Berechnungsgrundlagen für moderne Reaktoren zu liefern. Besonders für Prozesse unter erhöhtem Druck (Salmi und Romanainen 1995, Jansen und Niemeyer 2005) oder für Bioreaktoren (Lee et al. 1998) sind neue Ansätze Teil der heutigen Forschung.

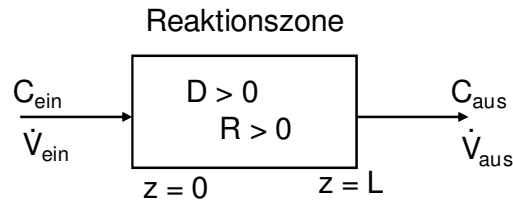
Für einfache Betrachtungen wird zwischen Randbedingungen dreier Systeme unterschieden, über deren Bilanzgrenzen Dispersion auftritt oder nicht. Diese Systeme werden als offen, halboffen oder geschlossen bezeichnet und sind schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt.

Geschlossenes System: Der Reaktor ist bezüglich der Dispersion beidseitig geschlossen, d. h. die Dispersion steigt sprunghaft am Reaktoreingang von $D_{ax} = 0$ auf einen endlichen Wert und fällt nach dem Reaktorausgang auf $D_{ax} = 0$ zurück.

Offenes System: Der Reaktor wird als unendlich lang angenommen. Die Dispersion ist kontinuierlich vertreten.

Halboffenes System: Der Ein- und Ausgang des Reaktors wird jeweils wie Fall a) bzw. Fall b) behandelt (nicht dargestellt).

a) geschlossenes System



b) offenes System

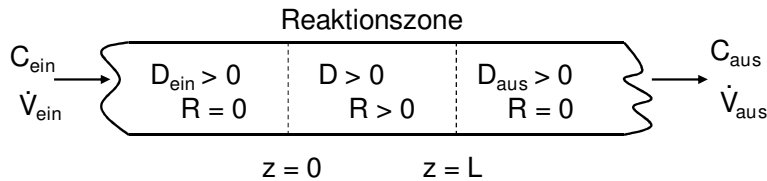


Abb. 3.7: Darstellung eines geschlossenen und eines offenen Systems mit geltenden Bedingungen in und um die Reaktionszone (D : Dispersion, R : Reaktion).

Für den Fall eines pulsformigen Tracersignals zum Zeitpunkt $t = 0$ am Eingang des Reaktors $z = 0$ (bzw. Anfang der Messlänge eines unendlich langen Reaktors) wurden für geschlossene und beidseitig offene Systeme Formeln zur Berechnung der theoretischen Γ -Kurve von Levenspiel et al. (1956) und Van der Laan (1958) erarbeitet. Dazu wird die Varianz um die mittlere Verweilzeit in Abhängigkeit der Bo-Zahl angegeben.

In *geschlossenen* Systemen gelten die Randbedingungen von Danckwerts (1953) (Gl. (3.16)), d. h. Teilchen können das System nicht durch Dispersion, sondern nur durch Konvektion betreten oder verlassen. Dadurch lassen sich die dimensionslose Verweilzeit und die Varianz wie folgt berechnen:

$$\bar{\Theta}_\Gamma = \frac{\bar{t}}{\tau} = 1 \quad (3.33)$$

$$\sigma_\Theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} \cdot (1 - e^{-Bo}) \quad (3.34)$$

Diese Gleichungen zeigen, dass unter der Annahme eines geschlossenen Systems die mittlere Verweilzeit \bar{t} der hydrodynamischen Verweilzeit τ entspricht (Gl. (3.33)) und keine analytische Lösung der Gleichung (3.34) möglich ist, d. h. die Γ -Kurve nur mit numerischen Methoden zu berechnen ist.

Unter der Annahme eines *offenen* Systems können Teilchen auch durch Dispersion die Bilanzgrenzen überschreiten, wodurch sie mehrmals detektierbar sind. Die vorausgegangenen Berechnungen ändern sich folgendermaßen:

$$\bar{\Theta}_\Gamma = \frac{\bar{t}}{\tau} = 1 + \frac{2}{Bo} \quad (3.35)$$

$$\sigma_\Theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{8}{Bo^2} \quad (3.36)$$

Bei kleinen Werten für die Bodensteinzahl ($Bo < 100$) unterscheiden sich die berechneten Kurven je nach Wahl der Randbedingungen. Daher müssen bei der Angabe der axialen Dispersion die angenommenen Randbedingungen des Systems genannt werden.

Zellenmodell

In diesem Modell wird der Reaktor durch eine Hintereinanderreihung von idealen Rührkesseln (CSTRs) beschrieben. Dabei entspricht die Ausgangskonzentration eines Rührkessels der Eingangskonzentration des Darauffolgenden. Die Verweilzeitverteilungsfunktion einer Kaskade aus der Anzahl der Rührkessel N lässt sich bei gleichen Volumina V_i und gleichen hydrodynamischen Verweilzeiten τ_i der Einzelkessel folgendermaßen beschreiben:

$$\tau_{\text{ges}} \cdot E(t) = \left(\frac{t}{\tau_{\text{ges}}} \right)^{N-1} \cdot \frac{N^N}{(N-1)!} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ges}}} \cdot N\right) \quad (3.37)$$

Das Zellenmodell weicht in seinen physikalischen Grundlagen stark vom Dispersionsmodell ab. Mit zunehmender Anzahl N der Rührkessel nähert sich die Verweilzeitverteilung jedoch der des idealen Strömungsrohres (PFR) an (Levenspiel 1999). Für den Fall geringer Dispersion ($Bo > 50$) sind das Zellenmodell und das Dispersionsmodell nahezu identisch, dabei gilt folgender Zusammenhang:

$$N = \frac{Bo}{2} \quad (3.38)$$

Für stärkere Rückvermischung gilt diese Beziehung nicht mehr, da sich die Verläufe der Verweilzeitverteilungen von Dispersions- und Zellenmodell unterscheiden. Zur Verdeutlichung der Gleichheit bei geringer Rückvermischung und der Abweichung bei großer Rückvermischung sind Verweilzeitkurven, berechnet nach beiden Modellen, für verschiedene Grade der Dispersion bzw. Anzahl der Zellen in Abbildung 3.8 dargestellt.

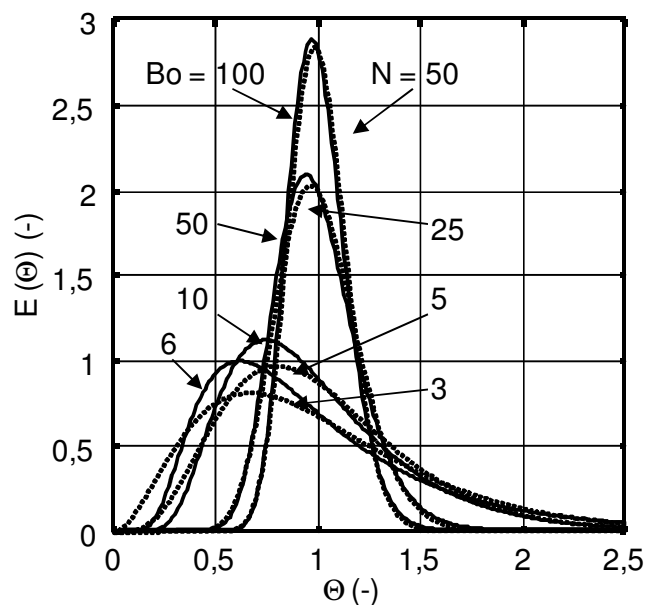


Abb. 3.8: Auf die entdimensionierte Zeit Θ bezogene Verweilzeitverteilungskurven gerechnet mit zwei Modellen (— Dispersionsmodell, Zellenmodell, Randbedingungen für offenes System)

Im Falle von Partikelschüttungen besteht bereits eine empirische Korrelation für den axialen Dispersionskoeffizienten in Abhängigkeit der Geschwindigkeit, dem Partikeldurchmesser und dem molekularen Diffusionskoeffizienten (Wen und Fan 1975):

$$D_{ax} = 0,3 \cdot D_m + \frac{0,5 \cdot u \cdot d_p}{1 + 3,8 \cdot \frac{D_m}{u \cdot d_p}} \quad (3.39)$$

Die mathematische Beschreibung der Verweilzeitverteilung geht in die Berechnung der Konzentrationsänderung über die durchströmte Länge bzw. die Berechnung des integralen Umsatzes in einem chemischen Reaktor ein. Die außerdem erforderlichen mathematischen Ansätze für die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion sind in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

die Toluoloxidation als weitere mögliche Anwendung sowohl separat, als auch simultan mit der NO-Reduktion experimentell untersucht werden. Als Teil der DFG-Forschergruppe „feste Schwämme“ wurde neben der chemischen Gasumsetzung bei typischen Filtrationsbedingungen auch die Rückvermischung in Schwämmen untersucht. Mit den aus Anpassungsroutinen resultierenden Parameterwerten für die chemischen Reaktionen und die Rückvermischung sollten mit Hilfe verschiedener Modelle Möglichkeiten zur sinnvollen Berechnung der ablaufenden Vorgänge diskriminiert werden. Die daraus folgenden Berechnungen ermöglichen Einblicke in die charakteristischen Eigenschaften und Potentiale keramischer Schwämme als Trägerstruktur.

4.2 Mathematische Modellierung und Modelldiskriminierung

4.2.1 Allgemeine Reaktorbilanzierung

Zur mathematischen Betrachtung der reagierenden, sowie diffusiv und konvektiv transportierten Stoffströme wird eine auf ein differenzielles Volumen bezogene Bilanz erstellt. Die Änderung der Menge des Stoffes i entspricht der Differenz aller durch erzwungene Konvektion und effektive Diffusion in den Bilanzraum ein- bzw. austretenden Stoffströme und der durch chemische Reaktion hervorgerufenen Stoffmengenänderung. Gleichung (4.1) zeigt den mathematischen Zusammenhang anhand flächenspezifischer Stoffströme.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \dot{n}_i + q_i \quad (4.1)$$

Die differentielle Bilanz lässt sich durch Ersetzen mit im Reaktionsraum messtechnisch zugänglichen Größen wie die Konzentration wie in Gleichung (4.2) beschreiben.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(\bar{u}C_i) + \text{div}(D_{\text{eff},i} \nabla C_i) + \sum_j v_{ij} r_j \quad (4.2)$$

Im Fall einer porösen katalytischen Struktur müssen verschiedene Festlegungen getroffen werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird auf die Katalysatormasse bezogen (Gl. (4.15)) und als Bilanzraum der freie, homogenisierte Gasraum im Schüttvolumen des Reaktors gewählt. Werden Konzentrationsgradienten in zwei Richtungen (Fläche (x, y) orthogonal in Strömungsrichtung) vernachlässigt, ergibt sich Gleichung (4.3).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{o,z} C_i)}{\partial z} + D_{\text{eff},i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \rho_{\text{Kat}} \sum_j v_{ij} r_j \quad (4.3)$$

4.2.2 Mathematische Reaktormodelle

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Reaktormodelle verwendet. Das Modell des idealen PFR wird zur Anpassung kinetischer Parameter verwendet und zur Berechnung der Konzentrationsänderung in Rohrreaktoren (Partikelschüttungen und zylindrische Schwämme). Für Schwammringe werden neben dem Modell des PFR

Modelle benutzt, die den Einfluss der Rückvermischung repräsentieren, genauer das Dispersions- und das Zellenmodell.

Unter der Annahme der Stationarität und idealer Kolbenströmung, d. h. es tritt keine Rückvermischung auf, lässt sich Gleichung (4.3) für die Berechnung der Stoffmengenänderung zu der eines idealen Pfropfstromreaktors vereinfachen (Gl. (4.4)):

$$\frac{dC_i}{dz} = \frac{1}{u_0} \sum_j v_{ij} r_j \rho_{\text{Kat}} \quad (4.4)$$

$$C_i|_{z=0} = C_{i,\text{ein}} \quad (4.5)$$

Ausgehend von der Anfangsbedingung (Gl. (4.5)) lässt sich numerisch die Änderung der Konzentration über die Reaktorlänge berechnen. Der daraus erhaltene integrale Umsatz kann für rechnerische Studien und zusammen mit experimentellen Daten zur Bestimmung kinetischer Parameter genutzt werden. Die Leerrohrgeschwindigkeit u_0 ist bei den hier betrachteten Reaktionen der Gasreinigung im Reaktionsrohr über die gesamte Länge konstant, da die durchströmte Querschnittsfläche konstant ist und wegen der geringen Konzentrationen praktisch keine Änderung des Volumenstroms vorliegt. Bei der Durchströmung einer ringförmigen Anordnung von außen nach innen, so wie sie in dem Filterreaktor vorliegt, erhöht sich die Gasgeschwindigkeit mit abnehmendem Radius. Dies ist in Gleichung (4.6) berücksichtigt, indem eine ortsabhängige Funktion der Strömungsgeschwindigkeit in Gleichung (4.4) eingefügt wird. Unter Verwendung der geometrischen Größen der ringförmigen Schwammstruktur ergibt sich der Zusammenhang von Anfangsgeschwindigkeit und Radius wie folgt:

$$u_{\text{rad}}(z) = u_0 \frac{r_a}{r_a - z} \quad (4.6)$$

Die Verwendung von Radialkoordinaten führt zu demselben Ergebnis. Diese Herleitung und weitere Informationen zur Bilanzierung der unterschiedlichen Anordnungen sind im Anhang aufgeführt (Kapitel 13.3.1).

Für die mathematische Beschreibung eines rückvermischten Reaktors mit dem Dispersionsmodell muss eine konstante Strömungsgeschwindigkeit oder zumindest ein konstanter Dispersionskoeffizient vorliegen. Daher lässt sich das Modell nur auf durchströmte Packungen konstanten Durchmessers anwenden. Es besteht die Möglichkeit der Abbildung des Schwammrings als volumenäquivalenter Schwammzylinder, wie es schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Als Strömungsgeschwindigkeit wird die nach Gleichung (4.7) berechnete Durchschnittsgeschwindigkeit angenommen.

$$u_0 = \bar{u}_{\text{rad}} = \frac{1}{L} \cdot \int_{r_i}^{r_a} u_a \cdot \frac{r_a}{r} dr = u_a \cdot \frac{r_a}{L} \cdot \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) = 1,85 \cdot u_a \quad (4.7)$$

Dementsprechend werden die äußeren Abmaße gewählt. Die durchströmte Länge ist identisch, während der Durchmesser des Schwammzylinders aus der angeströmten Fläche berechnet wird. Bei konstanter Katalysatormasse wird aufgrund des neuen im

Reaktor eingenommenen Volumens die Katalysatordichte angepasst. Mit diesen Annahmen wird für den Fall ohne Rückvermischung bei identischer modifizierter Verweilzeit in beiden Strukturen derselbe integrale Umsatz berechnet. Der Fehler bei der Anwendung des Dispersionsmodells aufgrund des abweichenden Konzentrationsverlaufs über die durchströmte Länge ist sehr gering und wird im Weiteren vernachlässigt.

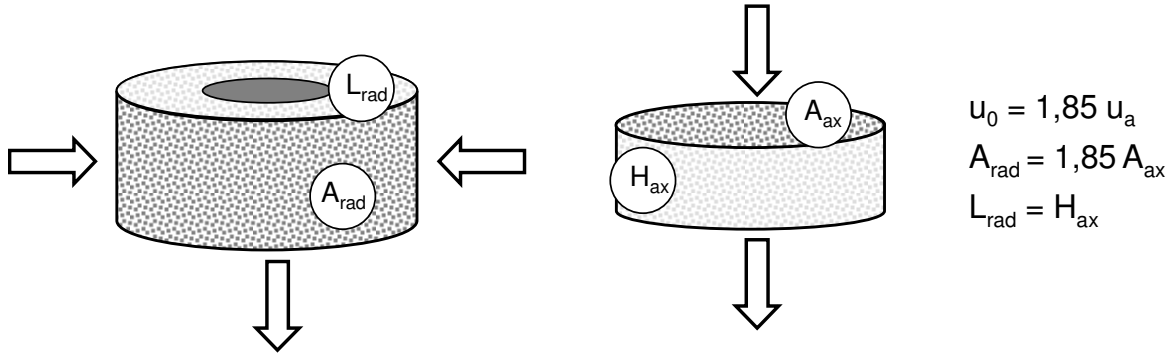


Abb. 4.2: Vergleich charakteristischer Größen zwischen einem in Experimenten verwendeten Schwammring und einem zur Berechnung verwendeten Schwammmodell in Zylinderform.

Die Berechnung des Umsatzes für eine irreversible Reaktion erster Ordnung erfolgt unter Verwendung der Randbedingungen von Danckwerts (1953) (Gl. (3.16)). Wehner und Wilhelm (1956) haben unter diesen Bedingungen eine analytische Lösung in Abhängigkeit der Bodensteinzahl formuliert, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird:

$$X = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \frac{4 \cdot a \cdot \exp\left(\frac{1}{2} \cdot Bo\right)}{(1+a)^2 \cdot \exp\left(\frac{a}{2} \cdot Bo\right) - (1-a)^2 \cdot \exp\left(-\frac{a}{2} \cdot Bo\right)} \quad (4.8)$$

$$\text{mit } a = \sqrt{1 + \frac{4 \cdot k \cdot \tau_{\text{mod}}}{Bo}} \quad (4.9)$$

Bei gebrochen rationalen Ansätzen der Reaktionsgeschwindigkeit ist keine analytische Lösung möglich. Die numerische Lösung ist mathematisch sehr aufwändig und wird daher nicht verwendet.

Zur Berechnung des integralen Umsatzes eines teilweise rückvermischten Systems mit dem Zellenmodell steht bei irreversiblen Reaktionen erster Ordnung ebenfalls eine analytische Lösung zur Verfügung (Gl. (4.10)).

$$X_i = 1 - \frac{C_i}{C_{i0}} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{k \cdot \tau_{\text{mod}}}{N}\right)^N} \quad (4.10)$$

Die Gleichungen zur Berechnung des integralen Umsatzes basierend auf beiden unterschiedlichen Modellen ergeben bei geringer Rückvermischung ($Bo > 50$) das gleiche Ergebnis, wenn der Zusammenhang zwischen Anzahl der Rührkessel und

der Bodensteinzahl nach Gleichung (3.38) benutzt wird. Bei hoher Rückvermischung unterscheiden sich die berechneten Umsätze aufgrund der abweichenden Verweilzeitverteilungskurven. Der Fehler kann bei hohen Umsätzen bis zu 5 % betragen, wobei die Werte nach der Berechnung mit dem Zellenmodell unter denen des Dispersionsmodells liegen. Dieser Effekt ist immer geringer als die Abweichung von der Berechnung mit dem idealen PFR und nimmt mit geringerer Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktanden ab. In Abbildung 4.3 sind zur Veranschaulichung berechnete Umsatzkurven für den idealen PFR und CSTR, sowie für teilweise rückvermischte Systeme mit $Bo = 4$ ($N = 2$) bzw. $Bo = 10$ ($N = 5$) dargestellt.

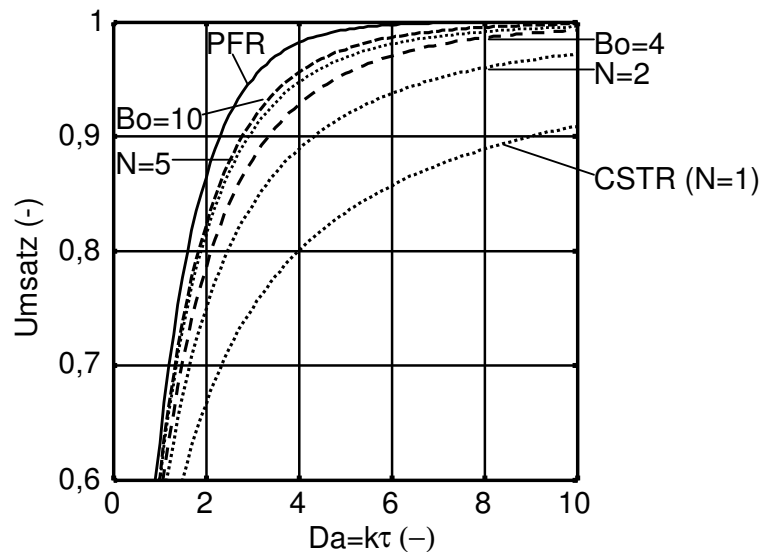


Abb. 4.3: Berechnete Umsatzkurven in Abhängigkeit der Damköhler-Zahl anhand unterschiedlicher Reaktormodelle für verschiedene Grade der Rückvermischung: — PFR, -- Dispersionsmodell Zellenmodell.

Für eine Reaktion, deren Geschwindigkeit mit einem gebrochen rationalen Ansatz beschrieben ist, müssen für jede einzelne Zelle die nötigen Differentialgleichungen, wie sie in Kapitel 13.3.2 hergeleitet sind, numerisch gelöst werden. Mit dem N-ten Teil der modifizierten Verweilzeit pro angenommenen CSTR und der Bedingung, dass die Eingangskonzentration der Ausgangskonzentration des jeweils vorherigen CSTR entspricht, können integrale Umsätze berechnet werden.

4.2.3 Bestimmung kinetischer Parameter mit Hilfe numerischer Methoden

Die kinetischen Parameter werden für die Bedingungen hoher Bodensteinzahlen ($Bo > 50$) unter der vereinfachten Annahme eines idealen PFR bestimmt. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Differentialmethode verwendet, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit in folgender Form beschrieben wird:

$$r = f(\mathbf{C}, T) \quad (4.11)$$

Darin stellt \mathbf{C} einen Vektor dar, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit kann von verschiedenen Konzentrationen und der Temperatur abhängen. Zur mathematischen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten werden Ansätze aus der Literatur verwendet. Lintz und Turek (1992) beschreiben eine Kombination aus Potenz- und Eley-Rideal-Ansatz für die Reduktion von NO. Deren Parameter wurden von Hackel et al. (2008) mit einer breiten Datenbasis ermittelt. Anders als bei Hackel (2007) wird in der vorliegenden Arbeit der Einfluss von H₂O auf Grund der geringen Konzentration nicht berücksichtigt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen formuliert ist (Gl. (4.12)).

$$r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}(T) \cdot C_{\text{NO}}^{0,67} \cdot \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,22} \quad (4.12)$$

Die Geschwindigkeiten aller weiteren Reaktionen werden mit Potenzansätzen erster Ordnung beschrieben (Gl. (4.13)). Für die Oxidation von Ammoniak wird dies zur Vereinfachung als rein formaler Ansatz betrachtet, da die Reaktion erst bei höheren Temperaturen stattfindet und damit keinen signifikanten Einfluss aufweist. Im Fall der Kohlenwasserstoffe ist der Ansatz für einfache kinetische Betrachtungen gerechtfertigt (Spivey 1987). Der Einfluss des Sauerstoffs ist nicht berücksichtigt, da er im großen Überschuss vorliegt und der Anteil im Eintritt nicht variiert wurde.

$$r_i = -k_i(T) \cdot C_i \quad (4.13)$$

$$k_i(T) = k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (4.14)$$

$$r_j = \frac{1}{v_{ij}} \cdot \frac{dN_i}{m_{\text{Kat}} \cdot dt} \quad (4.15)$$

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur sind nach Arrhenius mit dem Frequenzfaktor und der Aktivierungsenergie beschrieben (Gl. (4.14)). Mit Hilfe der Definition der Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. (4.15)) kann für jede Substanz eine Differentialgleichung aufgestellt werden. Dieses Differentialgleichungssystem wird durch geeignete Solver-Programme der Software Matlab mit numerischen Methoden gelöst, bzw. über die Länge der Katalysatorpackung integriert. Ergebnis dieser Rechnung sind Stoffmengenströme und somit Umsätze die mit den experimentell gemessenen Umsätzen verglichen werden können. Durch Minimierung der Fehlerquadratsumme der berechneten und gemessenen Umsätze lassen sich kinetische Parameter bestimmen. Zur Beurteilung der Güte der Anpassung eines verwendeten Geschwindigkeitsansatzes an die experimentell ermittelten Umsätze wird der relative Fehler verwendet.

$$\xi = \frac{1}{n_{\text{exp}}} \cdot \sum_{n_{\text{exp}}} \frac{\sqrt{(X_{\text{exp}}(T, \tau_{\text{mod}}) - X_M(T, \tau_{\text{mod}}))^2}}{X_M(T, \tau_{\text{mod}})} \cdot 100 \quad (4.16)$$

Zum Ablauf und der logischen Struktur der für die Anpassung verwendeten Programme sind Erläuterungen im Anhang beigelegt (Kapitel 13.8).

4.3 Experimentelle Vorgehensweise und Methoden

4.3.1 Verwendete Materialien

Eine einheitliche charakteristische Beschreibung der Struktur fester Schwämme ist bis heute nicht gelungen. Zum einen besteht der Schwamm aus einem unregelmäßigen Gefüge, deren unterschiedliche charakteristische Längen keine einheitliche Angabe zulassen, zum anderen sind die Angaben des Herstellers Vesuvius USA Corp. auf das Polymertemplat bezogen. Daher können Porosität und Porendichte, die häufigsten Herstellerangaben, nur als Richtwert dienen. Die in dieser Arbeit verwendeten Schwämme wurden im Rahmen des Forschungsprojekts aufwändig charakterisiert um eine geeignete, charakteristische Länge zu finden, die sich für die Berechnungen von reaktionstechnischen Vorgängen eignet. Methoden und Ergebnisse der Charakterisierung sind in einem gesonderten Kapitel diskutiert (Kapitel 5.1). Die äußeren Abmaße der verwendeten Schwammproben und Partikelschüttungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1: Geometrische Größen der verwendeten keramischen Schwämme und der Partikelschüttungen.

| | | zylindrisch | ringförmig |
|--------------------------------|---------------|-------------|-----------------------------|
| Nominelle Porosität ϵ | - | | 0,8 ⁽¹⁾ |
| Porendichte | ppi | | 20 / 30 / 45 ⁽¹⁾ |
| Höhe | mm | 48 | 20 |
| Durchmesser | mm | 16 | 40 |
| Innenbohrung | mm | - | 10 |
| Durchströmte Länge | mm | 48 | 15 |
| | | Partikel | |
| Durchmesser | μm | 315 - 500 | |
| Durchströmte Länge | mm | 78 | |

⁽¹⁾ Herstellerangaben

Die für experimentelle Untersuchungen zur Reaktionstechnik verwendeten Partikel, die in Form einer Festbettschüttung eingesetzt wurden, entstanden aus zerkleinerten keramischen Schwämmen. Dazu wurden nichtimprägnierte Schwämme in einem Mörser zerkleinert und anschließend fraktioniert. Zur Imprägnierung mit Katalysator wurde die Fraktion mit Partikelgrößen zwischen 315 μm und 500 μm verwendet. Zum Verständnis sind die verschiedenen Anordnungen sowie Strukturen in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt.

Die Glaskugeln die in den unterschiedlichen Experimenten verwendet wurden stammten von der Firma Carl Roth. Ihr hier angegebener Durchmesser entspricht dem Mittelwert der beiden zur Größenverteilung angegebenen Durchmesser des Herstellers.

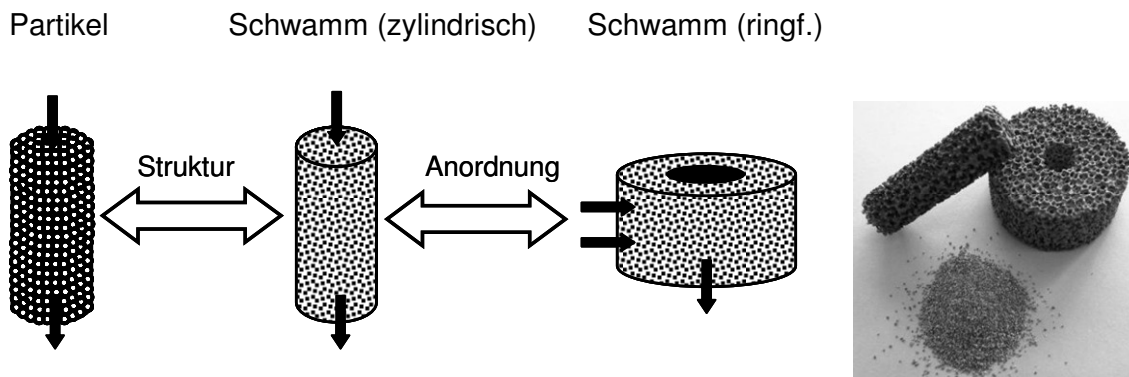


Abb. 4.4: Darstellung der ausgewählten Katalysatorstrukturen und –anordnungen (links) und Fotografie der untersuchten Katalysatorstrukturen (rechts).

4.3.2 Versuchsaufbauten

Zur Messung der katalysierten Reaktion steht eine Apparatur im Labormaßstab zur Verfügung, deren Aufbau in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Die Dosierung der Eduktgase (Fa. Air Liquide) erfolgt mit kalibrierten Massendurchflussreglern (Fa. Bronkhorst) aus Prüfgasflaschen. Baulich ausgelegt für maximal mögliche Volumenströme zwischen 1000 – 3000 ml/min bei Normbedingungen werden die Massendurchflussregler mit der Software LabView gesteuert und ausgelesen. Alle Rohrverbindungen sind beheizbar. Die gewünschte Temperatur kann mittels PID-Reglern der Fa. Eurotherm eingestellt werden. Mit einem Dreiwegeventil kann der Gasstrom am Reaktor vorbei direkt in die Analyse geleitet werden (sog. Bypass). Ein Druckmessgerät, das durch einen Fünfwegehahn mit verschiedenen Stellen der Versuchsanlage verbunden ist, dient zur Bestimmung der durch die Reaktoren verursachten Druckdifferenz. Als Reaktoren dienen ein Stahlrohr zur Durchströmung zylindrischer Schwämme bzw. Partikelschüttungen (Rohrreaktor) und ein flanschförmiger Stahlreaktor zur Durchströmung ringförmiger Schwämme (Filterreaktor).

Im Rohrreaktor ($L = 50 \text{ cm}$, $d_i = 16 \text{ mm}$) werden die Schüttung und die zylindrischen Schwämme von oben nach unten durchströmt, um im Fall der Schüttung keine Lockerung zu verursachen. Im Innern des Reaktors kann ein einseitig zugelötetes Rohr angebracht werden, um ein Thermoelement entlang des Reaktors führen zu können. In Anwesenheit einer Glaskugelschüttung und unter Durchströmung (N_2) wurden axiale Temperaturprofile ermittelt und eine isotherme Zone bestimmt ($\pm 2 \text{ K}$). Bei der Vermessung von Partikelschüttungen konnte die Temperatur über die Höhe des Bettes gemessen werden. Bei Messungen mit Schwämmen war dies nur bis zum unteren Rand möglich. Die Füllung des Rohrreaktors besteht ober- und unterhalb des Katalysatorträgers aus Glaskugeln (Fa. Roth, $d = 1,25\text{-}1,55 \text{ mm}$). Die Schüttung bzw. die Schwammkerze ist beidseitig mit Quarzwolle begrenzt um Katalysatoraustag zu vermeiden. Temperiert wird mit einer Manschettenheizung der Fa. Horst.

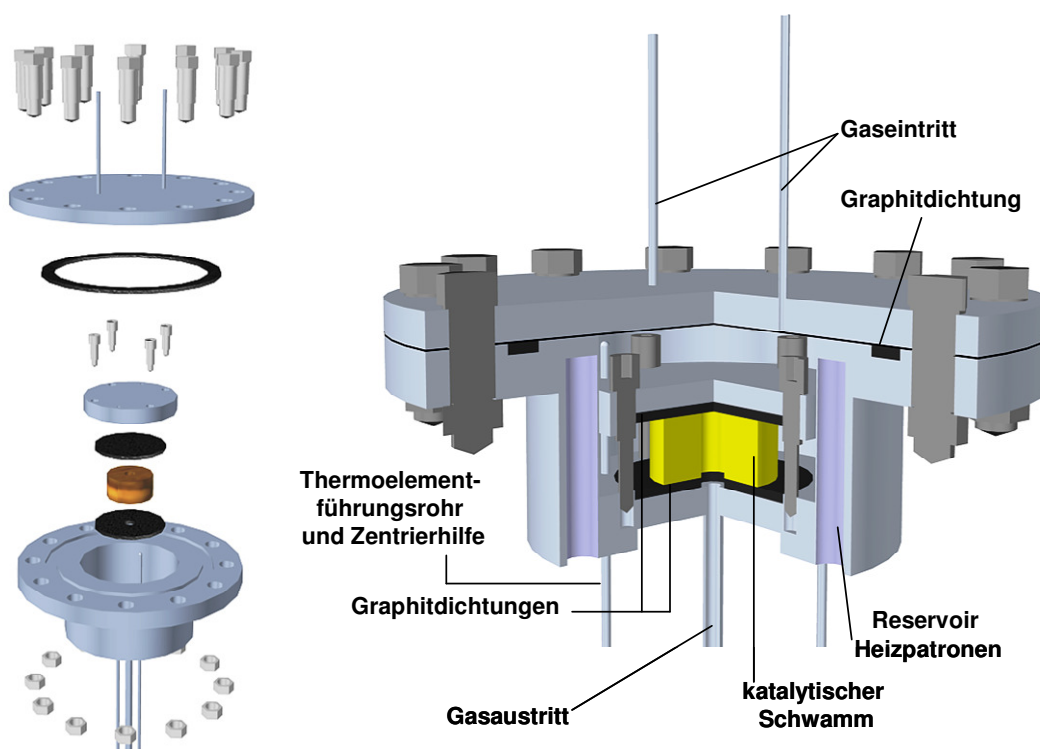


Abb. 4.6: Explosionszeichnung (links) und schematische Darstellung des geschlossenen Filterreaktors im Viertelschnitt (rechts).

Die Analyse der ein- und austretenden Gase erfolgt mittels fouriertransformierender Infrarotspektroskopie (FTIR, Fa. TEMET). In der Messzelle erfolgt die Aufnahme eines Absorptionsspektrums des Gasgemisches. Parallel dazu wird in einer Referenzzelle, die mit Stickstoff gespült wird, das Referenzspektrum gemessen. Aus der Differenz dieser beiden Spektren kann die Analyse des Gasgemisches erfolgen. Zweiatomige, symmetrische Moleküle wie O_2 und N_2 sind nicht IR-aktiv und können mit dieser Messmethode nicht quantifiziert werden. Eine detaillierte Beschreibung zur Funktionsweise des FTIR und zu den physikalischen Grundlagen folgt im Anhang (Kapitel 13.2.1) während in Kapitel 13.6 eine Fotografie der Anlage angefügt ist. Zur Messung der Verweilzeitverteilung im Kaltversuch wird eine Versuchsanordnung bestehend aus Gasdosierung, Sechswegenventil, Messvolumen mit Differenzdruckmessung und Gasanalyse verwendet (siehe Abbildung 4.7). Gase werden über kalibrierte Massendurchflussregler (Fa. Bronkhorst) aus Druckgasflaschen dosiert. Das am Sechswegenventil angebrachte Schlauchstück enthält die als Stosssignal aufgegebene Tracerprobe. Es können verschiedene Reaktoren als Messvolumen in die Anlage eingebaut werden, deren Aufbau den Reaktoren für die Messung der katalytischen Reaktion nachempfunden ist. Für die vorliegenden Messungen wurden Stahlrohre mit einem Innendurchmesser $d_i = 16$ bzw. 44 mm und einer Länge $L = 40$ bzw. 21 cm benutzt. Das Volumen ist so voll wie möglich ($<98\%$) mit den zu untersuchenden Schwammproben bzw. Glaskugeln

gefüllt um Toträume zu vermeiden. Die Anteile des Träger- und Tracergases im Gesamtstrom werden mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Fa. Vici) bestimmt. Der Volumenstrom kann an einem dahinter angebrachten Durchflussmesser abgelesen werden. Mit einem Feinregelventil kann der Volumenstrom durch das Messgerät eingestellt werden, während der Rest die Laboranlage in die Atmosphäre verlässt. Ein Bild der gesamten Versuchsanlage befindet sich in Kapitel 13.6.

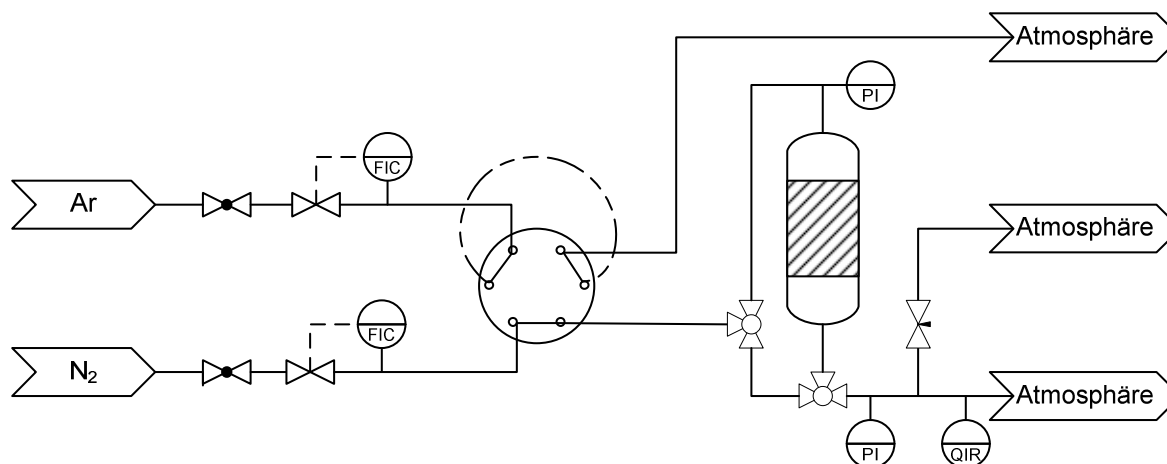


Abb. 4.7: Fließbild der Laboranlage zur Messung der Verweilzeitverteilung in unterschiedlichen Trägerstrukturen.

4.3.3 Versuchsdurchführung

Versuche zur Messung der katalysierten Reaktionen

Nach dem Einbau des Reaktors, gefüllt mit dem zu untersuchenden Katalysator, wird die Anlage auf Dichtheit überprüft und in Schritten aufgeheizt. Die einzustellende Reaktortemperatur variiert nach Reaktion und Versuchsplanung (Kapitel 4.3.5), die Leitungen werden auf 120 °C temperiert. Vor Beginn der Messung müssen die Anlage und das FTIR ca. 30 Minuten mit Stickstoff gespült werden, um ein störungsfreies Nullspektrum aufnehmen zu können (siehe Kapitel 13.2.1). Ist die Reaktionstemperatur erreicht, wird der gewünschte eintretende Volumenstrom mit definierter Zusammensetzung über Massendurchflussregler eingestellt. Zur Messung der nicht reagierten Gasmischung wird sie über den Bypass direkt in die Analyse geleitet. Nach wenigen Minuten wird ein stationärer Zustand erreicht, in dem ca. 10 aufeinander folgende Messwerte aufgenommen werden. Jeder Messpunkt bildet den statistischen Mittelwert mehrerer spektraler Analysen, die im Abstand von Sekundenbruchteilen von dem Gerät durchgeführt werden. Nach Einleiten in den Reaktor wird die Prozedur wiederholt, wobei sich die Einlaufzeit deutlich verlängern kann. Der Verlauf der Messwerte ist in Abbildung 4.8 exemplarisch dargestellt.

Bei den Experimenten in axial durchströmten Katalysatorpackungen wird der Druckverlust über den Reaktor gemessen. Bei radialer Anordnung ist der Druckverlust über die Struktur sehr gering und wird daher vernachlässigt.

Die beschriebene Prozedur wird für ausgesuchte modifizierte Verweilzeiten und Temperaturen durchgeführt. Eine entwickelte Versuchsserie kann bei störungsfreiem Betrieb innerhalb eines Tages durchgeführt werden.

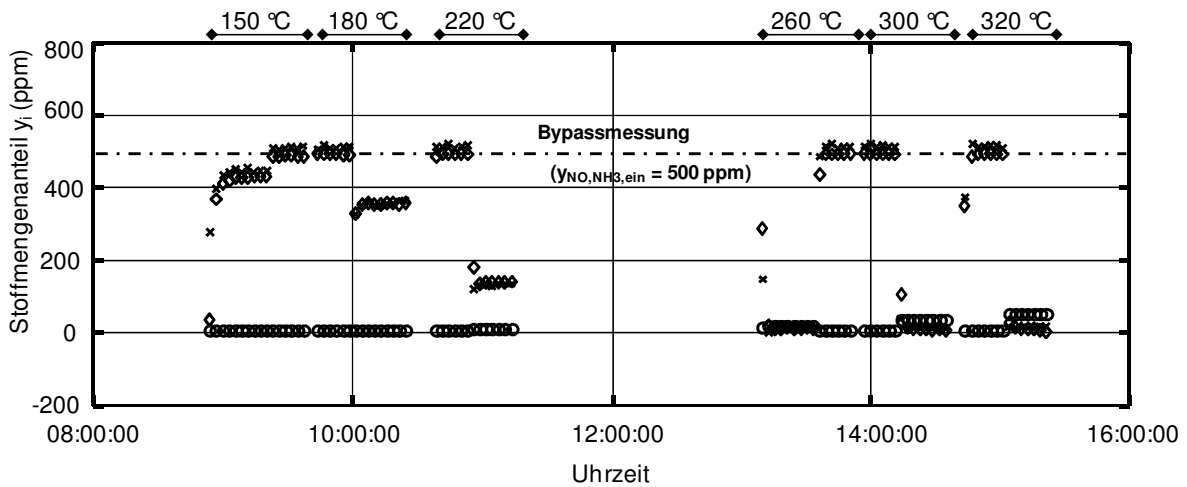


Abb. 4.8: FTIR Messdaten eines Versuchs über die Tageszeit für ausgewählte Komponenten (\times NO, \diamond NH₃, o N₂O, Versuchsbedingungen: Partikel, $m_{\text{Kat}} = 1,013 \text{ g}$, $\tau_{\text{mod}} = 0,035 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $y_{\text{NO}, \text{ein}} = y_{\text{NH}_3, \text{ein}} = 500 \text{ ppm}$, $y_{\text{O}_2, \text{ein}} = 3 \text{ Vol.-%}$).

Versuche zur Messung der Verweilzeitverteilung

Vor Beginn einer Versuchsreihe wird der Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Trägergas und Tracer einzeln bei konstantem Volumenstrom von 18 ml/min durchspült. Die Messwerte werden für das reine Trägergas auf den Wert 0 und für den reinen Tracer auf den Wert 1 festgelegt, um die in der Auswertung nötige Normierung zu erleichtern (siehe Kapitel 4.3.4). Die Probenschleife wird konstant mit Tracer durchspült. Der Volumenstrom des Trägergases wird anhand der gewünschten Leerrohrgeschwindigkeit mittels Massendurchflussregler eingestellt. Um den Volumenstrom und damit den Druckverlust in der Messzelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors bei 18 ml/min konstant zu halten, wird während der Versuche mit Hilfe eines Feinreguliertventils ein Teil des Gasstroms in die Umgebung abgelassen. Nach der Betätigung des Sechs-Wege-Ventils strömt das Tracervolumen aus der Probenschleife durch das Messvolumen. Dabei treten nur minimale Schwankungen auf, die nur bei sehr kurzen Verweilzeiten die Auswertung beeinflussen. Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgt in Abständen von 100.- 150 ms um die nötige Auflösung zu gewährleisten. Für jede vorgesehene Leerrohrgeschwindigkeit wird der Vorgang dreimal wiederholt.

Neben den mit unterschiedlichen Strukturen gefüllten Messvolumina wird die in der Anlage verursachte Verweilzeitverteilung bestimmt, um den Einfluss der Peripherie auf die Ergebnisse zu minimieren. Für die eingestellten Volumenströme werden daher die Messungen ohne eingebautes Messvolumen wiederholt. Die Ergebnisse können zur genauen Auswertung der im Messvolumen auftretenden Vorgänge herangezogen werden.

4.3.4 Versuchsauswertung

Auswertung der Messung der katalytischen Reaktion

Die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} , die für jeden Katalysator systematisch variiert wird, berechnet sich als Quotient der Aktivmasse des aufgetragenen Katalysators und des Normvolumenstroms am Eingang (Normbedingungen: $p_{\text{NTP}} = 1,013 \text{ bar}$, $T_{\text{NTP}} = 0^\circ\text{C}$):

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}_{\text{ein}}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})} \quad (4.17)$$

Die Aktivmasse des Katalysators ergibt sich aus der Summe der Massen der in den drei Teilschritten der Imprägnierung aufgetragenen Aktivkomponenten (TiO_2 , V_2O_5 und WO_3 bzw. TiO_2 und Pt). Bei bekannter Aktivmasse und vorgegebener modifizierter Verweilzeit lässt sich daraus der an den MFCs einzustellende Volumenstrom berechnen.

Für die Auswertung der Experimente müssen die folgenden weiteren Größen bekannt sein:

Die durchströmte Fläche unterscheidet sich bei den verschiedenen Katalysatorstrukturen. Bei Schwammkerzen steht der gesamte Rohrquerschnitt als Anströmfläche zur Verfügung.

$$A = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \quad (4.18)$$

Bei Partikelschüttungen hingegen, bei denen das Thermoelementführungsrohr beinahe über die komplette Rohrlänge hinweg geht, reduziert sich die Anströmfläche um den Querschnitt des Thermoelementführungsrohres.

$$A = \frac{\pi}{4} \cdot (d^2 - d_{\text{TFR}}^2) \quad (4.19)$$

Bei Schwammringen ist die durchströmte Fläche abhängig vom Abstand zur Mitte. Sie nimmt mit dem Radius von Außen nach Innen ab.

$$A(r) = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot H \quad (4.20)$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit bei Normbedingungen ergibt sich aus dem mittels der MFCs eingestellten Normvolumenstrom und der Anströmfläche.

$$u_{\text{leer,NTP}} = \frac{\dot{V}_{\text{ein,NTP}}}{A} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\tau_{\text{mod}} \cdot A} \quad (4.21)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit bei Reaktionsbedingungen lässt sich über das ideale Gasgesetz aus der Leerrohrgeschwindigkeit bei Normbedingungen berechnen (Annahme: Die Reaktionsgase verhalten sich wie ideale Gase).

$$u = u_{\text{leer,NTP}} \cdot \frac{p_{\text{NTP}}}{p} \cdot \frac{T}{T_{\text{NTP}}} \quad (4.22)$$

Die Katalysatordichte ist definiert als Quotient der Aktivmasse des Katalysators und des durch den Katalysatorträger eingenommenen Reaktorvolumens. Die Länge L entspricht dabei der Länge der durchströmten Schüttung bzw. des Schwamms.

$$\rho_{\text{Kat}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{V} = \frac{m_{\text{Kat}}}{A \cdot L} \quad (4.23)$$

Aus den gemessenen Konzentrationen von Reaktanden und Produkten im Bypass und nach dem Reaktor lassen sich der Umsatz der Modellkomponenten und die Selektivität ihrer Reaktionsprodukte berechnen. Die Konzentration im Bypass entspricht der Konzentration am Reaktoreingang. Unter der Annahme einer volumenstabilen Stoffmengenänderung ergibt sich:

$$X_i = \frac{C_{i,\text{ein}} - C_{i,\text{aus}}}{C_{i,\text{ein}}} \quad (4.24)$$

$$S_{i,j} = \frac{v_i}{v_j} \cdot \frac{C_{i,\text{aus}} - C_{i,\text{ein}}}{C_{j,\text{ein}} - C_{j,\text{aus}}} \quad (4.25)$$

Auswertung der Verweilzeitverteilungsmessungen

Im Zuge der experimentellen Untersuchungen zur Verweilzeitverteilung wird die Leerrohrgeschwindigkeit u_{leer} systematisch variiert. Die Einstellungen für den Volumenstrom ergeben sich mit Hilfe folgender Zusammenhänge:

Die Leerrohrgeschwindigkeit stellt das Verhältnis aus dem Volumenstrom und der Anströmfläche dar:

$$u_{\text{leer}} = \frac{\dot{V}}{A} \quad (4.26)$$

Mit der Anströmfläche und den Werten für Temperatur und Druck lässt sich der Normvolumenstrom ermitteln (ideales Gasgesetz):

$$\dot{V}_{\text{NTP}} = \dot{V} \cdot \frac{T_{\text{NTP}}}{T_u} \cdot \frac{p_u}{p_{\text{NTP}}} \quad (4.27)$$

Die tatsächlich im Reaktor vorliegende Geschwindigkeit ist allerdings nicht die Leerrohrgeschwindigkeit. Aufgrund des hohen Druckverlusts über die Messzelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors ist die Geschwindigkeit niedriger und nach idealem Gasgesetz folgendermaßen berechenbar:

$$u = u_{\text{leer}} \cdot \frac{p_u}{p_{\text{Messvolumen}}} \quad (4.28)$$

Mit dieser im realen System vorliegenden Leerrohrgeschwindigkeit, der charakteristischen Länge der jeweiligen Schüttung und der kinematischen Viskosität wird die Reynolds-Zahl berechnet, die für spätere Auftragungen verwendet wird:

$$\text{Re} = \frac{u \cdot l_{\text{char}}}{\nu} \quad (4.29)$$

Der Tracer wird in Form einer Pulsfunktion aufgegeben, da das gemessene Ausgangssignal direkt in eine Verweilzeitverteilungsfunktion umgewandelt werden kann. Der Aufwand bei Verwendung der Sprungfunktion als Eingangssignal ist höher, da in diesem Fall das Antwortsignal zuerst abgeleitet werden muss, um die Verweilzeitverteilungsfunktion zu erhalten.

Um die Verweilzeitverteilungskurven zu erhalten, muss die hydrodynamische Verweilzeit τ des Reaktors berechnet werden (siehe Gl. (3.22)). Die mittlere Verweilzeit \bar{t} wird über das erste Moment der gemessenen C-Kurve wie folgt berechnet (Edwards und Richardson 1967):

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (4.30)$$

Da die Messung in Intervallen von 100 ms und nicht kontinuierlich erfolgt, wird statt der Integration folgende Summenformel verwendet:

$$\bar{t} = \frac{\sum_i t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i C_i \cdot \Delta t_i} \quad (4.31)$$

Die so erhaltene Verweilzeitverteilung ist in Abbildung 4.9 links dargestellt. Zur quantitativen Bestimmung der Rückvermischung wird das zweite Moment, die Varianz der mittleren Verweilzeit, herangezogen (Levenspiel 1999).

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 \cdot C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} - \bar{t}^2 = \frac{\sum_i t_i^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i C_i \cdot \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (4.32)$$

Die Standardabweichung σ um die mittlere Verweilzeit \bar{t} gibt einen Bereich an, indem mit 68% Wahrscheinlichkeit die Verweilzeit eines einzelnen Teilchens liegt. Je breiter die gemessene Kurve ist, desto größer ist die Standardabweichung und somit auch die Rückvermischung. Durch Entdimensionierung lassen sich die unterschiedlichen Systeme vergleichen (Abbildung 4.9 rechts).

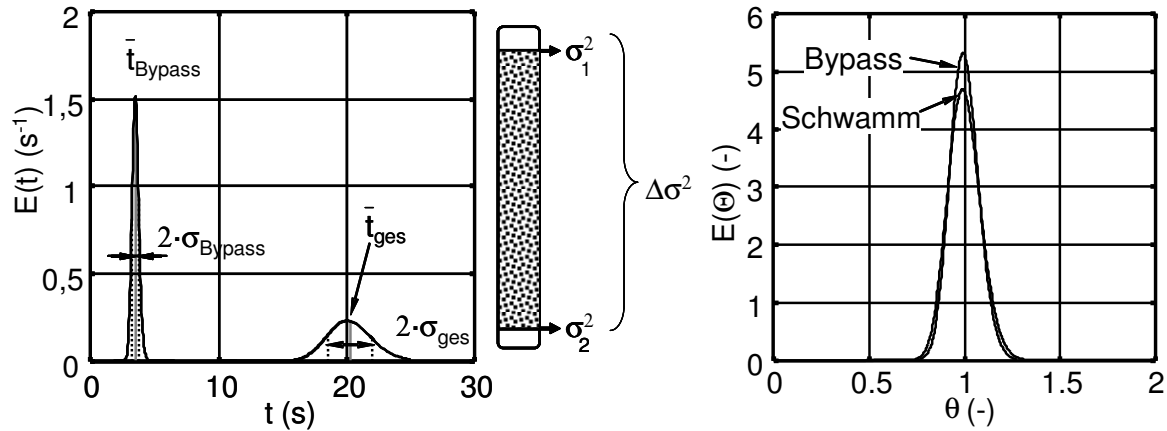


Abb. 4.9: Puls- und Antwortfunktion bei Versuch und Bypassmessung für $u = 2$ cm/s (links), Schema des Messaufbaus (Mitte), entdimensionierte Darstellung der Verweilzeitverteilung für Schwamm und Bypass bei gleichem Volumenstrom (rechts).

Wie aus Abbildung 4.9 (links) hervorgeht, liegt in der Versuchsanordnung ohne Reaktionsvolumen (Bypass) bereits eine Rückvermischung vor. Da die Rückvermischungen in den einzelnen Systemteilen unabhängig voneinander sind, können diese additiv behandelt werden. So lässt sich die Rückvermischung des Messvolumens aus der Differenz zwischen Gesamtsystem und Bypass berechnen (vgl. Abbildung 4.9, Mitte und rechts):

$$\bar{t} = \bar{t}_{\text{ges}} - \bar{t}_{\text{Bypass}} \quad (4.33)$$

$$\Delta\sigma^2 = \sigma_{\text{ges}}^2 - \sigma_{\text{Bypass}}^2 \quad (4.34)$$

Die Differenz der Varianzen $\Delta\sigma^2$ lässt sich mit der mittleren Verweilzeit \bar{t} entdimensionieren:

$$\Delta\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\Delta\sigma^2}{\bar{t}^2} \quad (4.35)$$

Für eine gering ausgeprägte Rückvermischung ($Bo \geq 50$) besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dieser entdimensionierten Varianz und der Bodensteinzahl (Van der Laan 1958):

$$\Delta\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\Delta\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{\sigma_{\text{ges}}^2 - \sigma_{\text{Bypass}}^2}{\bar{t}_{\text{ges}} - \bar{t}_{\text{Bypass}}} = \frac{2}{Bo} \quad (4.36)$$

Über die Definition der Bodensteinzahl kann der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} ermittelt werden. Die Verweilzeitverteilungen lassen sich anhand dieser Korrelation und der mittleren Verweilzeit \bar{t} nach folgender Formel berechnen (Levenspiel 1999):

$$E(t) = \frac{1}{2 \cdot \bar{t}} \cdot \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} \cdot \exp\left[-(t - \Theta)^2 \cdot \frac{Bo}{4}\right] \quad (4.37)$$

4.3.5 Versuchsplan

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuche können in Experimente zur Untersuchung der Reaktionskinetik und zur Messung der Verweilzeitverteilungen unterschiedlicher Trägerstrukturen zur Untersuchung der Rückvermischung unterschieden werden. Die folgenden Tabellen (Tabelle 4.2 – Tabelle 4.6) geben einen Überblick über die Versuchsbedingungen bei den durchgeführten Experimente.

Tab. 4.2: Versuchsbedingungen der Experimente zur Untersuchung der katalytischen NO-Reduktion in unterschiedlichen Trägerstrukturen und Katalysatoranordnungen.

| | | Festbett (Partikel) | | Schwamm | |
|---|---------------------|---------------------|--|---------------------|-------------|
| | | | | zylindrisch | ringförmig |
| m_{Kat} | g | 1,013 | | 0,21 / 0,53 | 0,48 – 2,1 |
| W_{Kat} | Gew.-% | 6,3 | | 4,0 – 5,7 | 3,4 – 6,7 |
| ρ_{Kat} | kg/m ³ | 66,95 | | 21,7 / 33,0 | 20,4 – 87,9 |
| $W_{\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3}$ | Gew.-% | | | 66 / 11 / 23 | |
| $y_{\text{NO,ein}}$ | ppmv | | | 500 | |
| $y_{\text{NH}_3,\text{ein}}$ | ppmv | | | 500 | |
| $y_{\text{O}_2,\text{ein}}$ | Vol.-% | | | 3 | |
| T | °C | | | 150 – 320 | |
| τ_{mod} | g s/cm ³ | | | 0,02 / 0,035 / 0,05 | |
| u | cm/s | 10,5 – 36,1 | | 3,0 – 13,1 | 0,40 – 3,8 |

Tab. 4.3: Versuchsbedingungen der Experimente zur Untersuchung der katalytischen Oxidation von Propen in unterschiedlichen Katalysatoranordnungen.

| | | Schwamm | |
|---|---------------------|-------------|---------------------|
| | | zylindrisch | ringförmig |
| m_{Kat} | g | 0,31 / 0,37 | 0,63 – 0,80 |
| W_{Kat} | Gew.-% | 4,0 – 5,7 | 3,4 – 6,7 |
| ρ_{Kat} | kg/m ³ | 35,1 / 41,9 | 20,4 – 33,8 |
| $W_{\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3}$ | Gew.-% | | 66 / 11 / 23 |
| $y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ | ppmv | | 300 |
| y_{O_2} | Vol.-% | | 3 |
| T | °C | | 220 - 340 |
| τ_{mod} | g s/cm ³ | | 0,035 / 0,05 / 0,07 |
| u | cm/s | 2,2 – 5,3 | 0,27 – 0,97 |

Tab. 4.4: *Versuchsbedingungen der Experimente zur Untersuchung der katalytischen Oxidation von Toluol in unterschiedlichen Katalysatoranordnungen.*

| Zylindrischer Schwamm | | |
|------------------------------|---------------------|----------------------|
| m_{Kat} | g | 0,11 – 0,13 |
| w_{kat} | Gew.-% | 1,9 – 2,0 |
| ρ_{Kat} | kg/m ³ | 11,4 / 13,5 |
| $w_{\text{TiO}_2/\text{Pt}}$ | Gew.-% | 67 / 33 |
| $y_{\text{C}_7\text{H}_8}$ | ppmv | 100 |
| y_{O_2} | Vol.-% | 3 |
| T | °C | 100 - 300 |
| τ_{mod} | g s/cm ³ | 0,002 / 0,005 / 0,01 |
| u | cm/s | 7,5 – 17,4 |

Tab. 4.5: *Versuchsbedingungen der Experimente zur Untersuchung der simultanen Toluoloxidation und NO-Reduktion in serieller Anordnung.*

| | | Ox-Katalysator | SCR-Katalysator |
|---|---------------------|----------------|-----------------|
| m_{Kat} | g | 0,13 | 0,40 |
| w_{kat} | Gew.-% | 2,0 | 6,9 |
| ρ_{Kat} | kg/m ³ | 13,5 | 41,4 |
| $w_{\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{bzw. Pt}}$ | Gew.-% | 33 | 66 / 11 / 23 |
| $y_{\text{NO,ein}}$ | ppmv | 400 | |
| $y_{\text{NH}_3,\text{ein}}$ | ppmv | 400 | |
| $y_{\text{C}_7\text{H}_8,\text{ein}}$ | ppmv | 100 | |
| $y_{\text{O}_2,\text{ein}}$ | Vol.-% | 3 | |
| T | °C | 100 - 300 | |
| τ_{mod} | g s/cm ³ | 0,02 / 0,05 | |
| u | cm/s | 9,9 - 14,2 | |

Tab. 4.6: *Versuchsbedingungen der Experimente zur Messung der Verweilzeitverteilung in unterschiedlichen Strukturen.*

| | | Schwamm | Glaskugeln |
|----------------------|------|-----------------------------------|--------------|
| d_{char} | mm | 0,969 - 1,777 | 0,375 - 8 |
| l_{Reaktor} | cm | 40 (8 Schwämme) / 21 (4 Schwämme) | |
| Porosität ϵ | - | 0,73-0,75 | 0,33 - 0,525 |
| Porendichte | ppi | 20 - 45 | - |
| u_{Leer} | cm/s | 0,87 – 25,6 | 0,86 - 6,8 |
| Re | - | 0,54 – 23,1 | 0,21 - 34,8 |

5 Imprägnierung und Charakterisierung katalytischer Schwämme

Bei einem Einsatz keramischer Schwämme als Katalysatorträger ist eine Beschreibung der strukturellen Eigenschaften notwendig. Angesichts des Mangels an einheitlichen Berechnungsgrundlagen und der oft unzureichenden Beschreibung von Seiten der Hersteller müssen geometrische Größen oft aufwändig ermittelt werden. Besonders zeigt dies die steigende Anzahl an Publikationen, in denen jeweils andere Arten, Materialien und Größen von Schwämmen verschiedener Hersteller verwendet werden. Dabei beziehen sich die Autoren auf unterschiedliche Maße, die einen Vergleich der einzelnen Untersuchungen erschweren.

Im Folgenden werden eigene Ergebnisse vorgestellt, gewonnen durch Mess- und Auswertemethoden, die im Rahmen der DFG-Forschergruppe "Feste Schwämme" in Karlsruhe erarbeitet wurden. Des Weiteren wird die eigens für Schwämme entwickelte Imprägnierungsmethode vorgestellt und die Auswahl der Katalysatoren diskutiert.

5.1 Methoden und Ergebnisse der Charakterisierung keramischer Schwämme

In dieser Arbeit wurden keramische Schwämme aus Al_2O_3 und Mullit mit Porendichten von 20, 30 und 45 ppi und einer nominellen äußeren Porosität von 80 Vol.-% der Firma Vesuvius verwendet. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse nur auf diese beschränkt, d. h. nicht ohne weiteres auf Schwämme anderer Hersteller oder Produktionsmethoden übertragbar. Die komplexe Struktur der Schwämme wurde mit unterschiedlichen Methoden untersucht.

Geometrische Längen wie Steglänge, Stegdurchmesser und Fensterdurchmesser wurden durch die statistische Auswertung digitaler Bilder (25-fache Vergrößerung) von 4-6 mm dicken Schwammscheiben bestimmt. Die Proben wurden aus verschiedenen Bereichen der Schwammproben gesägt und es wurden über 100 Fenster und Stege vermessen, um repräsentative Werte zu erhalten. Aus Fenster- und Stegdurchmesser ergibt sich der Porendurchmesser (Gl. (3.8)). Die relative Standardabweichung bei der Ermittlung des Porendurchmessers beträgt zwischen 36 und 47 % des Mittelwerts, wobei Werte der Fensterdurchmesser eine höhere relative Abweichung als die der Stegdurchmesser aufweisen. Durchgeführt und in mehr Einzelheiten dokumentiert ist diese Methode von Incera et al. (2008a).

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt unter anderem mittels bildgebender Kernspintomographie (engl. magnetic resonance imaging, MRI). Da feste Schwämme kaum Aktivität bei der Kernspinanregung zeigen, wurden Schwammproben mit Flüssigkeit gefüllt und auf diese Weise der Leerraum in 3D-Bildern mit einer Auflösung von 50-86 μm aufgenommen (Kantenlänge Voxel). Aus daraus erhaltenen Daten konnte mittels spezieller mathematischer Methoden (Ochser und Mücklich 2000) die spezifische Oberfläche bestimmt werden.

Messungen wurden von Große et al. (2008) durchgeführt, in deren Publikation weitere Ergebnisse dargestellt sind. Physikalische Prinzipien des Messverfahrens und Vorgehensweisen sind bei Hardy (2006) erläutert.

Durch Quecksilberporosimetrie wurde die keramische Struktur auf Poren und Hohlräume untersucht. Es wird zwischen zwei unterschiedlichen Porengrößen und -arten unterschieden: Kleine Poren ($<10 \mu\text{m}$), die in der gesamten Keramik auftreten, und große Poren ($50 - 200 \mu\text{m}$), die Hohlräume in den Stegen darstellen, in denen sich bei der Herstellung das Polymertemplat befunden hat. Außerdem kann die äußere Porosität bestimmt werden. Bei den beiden verwendeten Materialien ergaben sich quantitative sowie qualitative Unterschiede. Während die großen Poren im Steginnern identisch sind, besitzen Mullit-Schwämme größere mittlere Porenradien ($1 - 10 \mu\text{m}$) als Schwämme aus Al_2O_3 ($0,2 - 1 \mu\text{m}$). Bemerkenswert ist, dass sich beim Entspannen der Probe die Poren des Al_2O_3 -Schwamms leeren, die des Mullit-Schwamms jedoch nicht. Dies ist gewöhnlich auf Flaschenhalsporen zurückzuführen. Detaillierte Angaben zur Methode sowie Ergebnisse zu weiteren Schwammtypen finden sich bei Incera et al. (2008a).

Nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (Brunauer et al. 1938) wurde die massenspezifische innere Oberfläche mit Stickstoff bei 77 K bestimmt (sog. BET-Oberfläche). Wie angenommen (siehe Kap 3.4.1) sind die Werte für die BET-Oberfläche sehr gering, was auf die Versinterung der Keramikpartikel zurückzuführen ist, d. h. durch das Herstellungsverfahren verursacht wird.

In Tabelle 5.1 sind die aus den beschriebenen Methoden bestimmten geometrischen Größen für die in dieser Arbeit verwendeten Schwämme aufgelistet.

Tab. 5.1: *Relevante geometrische Daten keramischer Schwämme (nominelle Porosität $\varepsilon = 0,8$), die in den reaktionstechnischen Untersuchungen verwendet wurden.*

| | BET (g/m^2) | $\varepsilon^{(1)}$ (-) | $d_F^{(2)}$ (mm) | $t^{(2)}$ (mm) | d_{char} (mm) | $S_{V,\text{MRI}}^{(3)}$ (m^{-1}) | $S_{V,\text{ber}}^{(4)}$ (m^{-1}) |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------|---|---|
| Mullit | 0,06 | | | | | | |
| 20 ppi | | 0,73 | 1,187 | 0,590 | 1,777 | 1290,9 | 1081,9 |
| 30 ppi | | 0,75 | 0,930 | 0,393 | 1,323 | 1460,2 | 1359,7 |
| 45 ppi | | 0,75 | 0,638 | 0,230 | 0,868 | 2162,4 | 1945,5 |
| Al_2O_3 | 0,18 | | | | | | |
| 20 ppi | | 0,75 | 1,192 | 0,418 | 1,610 | 1187,0 | 1149,5 |
| 30 ppi | | 0,77 | 0,871 | 0,319 | 1,190 | 1437,8 | 1462,3 |
| 45 ppi | | 0,76 | 0,666 | 0,201 | 0,867 | 1884,3 | 1924,3 |

(1 Messwerte aus Hg-Porosimetrie (Incera et al. 2008a)

(2 Messwerte aus stochastischer Auswertung mikroskopischer Aufnahmen (Incera et al. 2008a)

(3 Messwerte aus bildgebender NMR (MRI) (Große et al. 2008)

(4 Berechnung nach empirischer Korrelation Gl. (3.10) (Incera et al. 2008a)

5.2 Imprägnierung und Charakterisierung des Katalysators

Bei den Untersuchungen zur Gasumsetzung verschiedener Modellkomponenten wurden zwei Katalysatoren eingesetzt. Die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x und die Propenoxidation liefen an einem $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ -Katalysator ab. An einem Pt-TiO_2 -Katalysator wurde die VOC-Oxidation untersucht.

Die Auswahl des SCR-Katalysators orientiert sich an vorausgegangenen Arbeiten (Hackel 2007). Bei der dort beschriebenen Untersuchung zur Reaktionskinetik der SCR in katalytisch aktivierten Filtersegmenten wurde über eine Sol-Gel-Methode ein $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ -Katalysator in die Kornkeramik eingebracht. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode sollte einen ähnlichen Katalysator auf Schwämme bringen, um die bekannte Kinetik als Orientierung verwenden zu können und damit rechnerische Studien zu erleichtern. Des Weiteren sollte die Methode einfach sein, im Hinblick auf zuverlässige Reproduzierbarkeit und schnelle Durchführung im Labor. Die eingesetzten Mengen an Vanadium- und Wolframoxid bezüglich des TiO_2 wurden gegenüber den üblichen Mengen in industriellen Katalysatoren deutlich erhöht (Tabelle 4.2), obwohl geringere Anteile eine spezifisch höhere Effektivität zeigen. Bei einem hohem Anteil von V_2O_5 können vorteilhafterweise die Schwankungen bei wiederholter Präparation vernachlässigt werden.

Der Pt-TiO_2 -Katalysator wurde nach dem Vorbild des SCR-Katalysators entwickelt. Der Einsatz einer TiO_2 -i-Propanol-Suspension war erprobt, und der zurückbleibende Washcoat bietet eine hohe innere Oberfläche und Stabilität.

In der Literatur werden verschiedene, offenbar erfolgreiche Methoden zur Katalysatorimprägnierung vorgestellt, die jedoch spezielle Apparate, Chemikalien oder Bedingungen benötigen und deshalb einen größeren Aufwand bedeuten (Incera et al. 2008b, Schimmoeller et al. 2006). Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode ist detailliert in Kapitel 13.1 beschrieben. Durch die schrittweise Aufbringung der einzelnen Komponenten konnten durch Wägung die Massenanteile einzeln bestimmt werden. Die auf dem Schwamm entstandene Katalysatorschicht ist auf Grund des TiO_2 -Washcoats hochporös. Die Schichtdicke und Größe der Partikel der einzelnen Komponenten wurde anhand von REM-Aufnahmen ermittelt (Abbildung 5.1).

Aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schwammproben ergeben sich bei geringer Katalysatorbeladung Schichtdicken von ca. 12 μm , während bei hoher Beladung mehr als vierfach höhere Schichtdicken zu sehen sind, wobei die Rissigkeit mit zunehmender Beladung deutlicher wird (Abbildung 5.1 links). Durch die Temperaturbehandlung beim Kalzinieren scheinen keine Koaleszenzen von Partikeln aufzutreten. Die Aufnahmen zeigen TiO_2 Partikel in der Größenordnung von unter 30 nm, während nadelförmige V_2O_5 Kristalle eine Länge bis über 200 nm besitzen (Abbildung 5.1 rechts). Die kristalline Form des V_2O_5 ist eine Folge des hohen Massenanteils im Katalysator. Bei geringeren Anteilen liegen polymere oder amorphe Phasen vor (Busca et al. 1998).

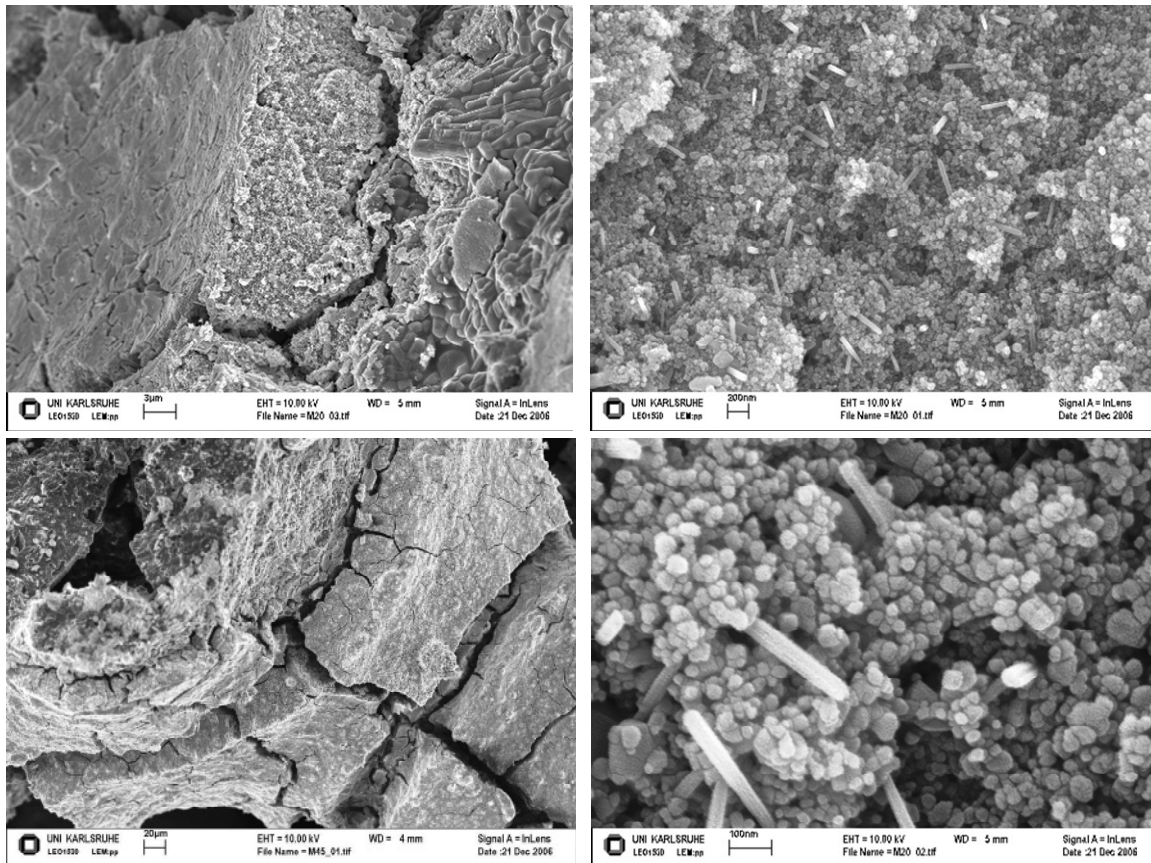


Abb. 5.1: REM-Aufnahmen imprägnierter Schwammproben zur Ermittlung der Schichtdicke (links: Schwammringe, Mullit, oben: 20 ppi, $m_{Kat} = 0,59$ g unten: 45 ppi, $m_{Kat} = 3,08$ g) und der Größe der einzelnen Bestandteile (rechts). Diskussion siehe Text.

6 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung mit Hilfe mathematischer Modelle

Zur Untersuchung der Schwämme als Katalysatorträger wurden experimentell drei unterschiedliche Reaktionen verwendet. Im Mittelpunkt stand dabei die SCR, da sie zum einen aus Vorarbeiten bekannt war, aber auch wegen der möglichen Anwendbarkeit in der industriellen Rauchgasreinigung. Die Oxidation von Propen diente zur Untersuchung des Einflusses der Rückvermischung auf die Reaktionskinetik. Die Oxidation von Toluol als Beispielsubstanz für VOCs soll das Potential zur Eröffnung anderer Anwendungsgebiete beleuchten.

6.1 Katalytische NO-Reduktion (SCR)

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur SCR mit NO als Modellkomponente lassen sich in verschiedene Bereiche bezüglich Durchströmungsrichtung und Trägerstruktur unterteilen. Versuche zur Ermittlung der Reaktionskinetik bei den in Kapitel 4.3.5 aufgelisteten Bedingungen wurden mit Partikelschüttungen in Festbettanordnung gemessen. Des Weiteren wurden Versuche mit zylindrischen Schwämmen in Festbettanordnung durchgeführt, um die Kinetik zu validieren bzw. um gegebenenfalls Unterschiede zu Partikelschüttungen festzustellen. Experimente mit Schwammringen erfolgten zur Untersuchung der realen Anordnung in einem Filter. In zunächst durchgeführten Voruntersuchungen mit Schwammringen sollten erste Erkenntnisse zum Umsatz bei den typischen Bedingungen der Filtration, zum zusätzlichen Druckverlust und zum Einfluss der Größe der Innenbohrung gewonnen werden.

6.1.1 Orientierende Versuche

In den orientierenden Vorversuchen wurden die typischen Bedingungen der katalytischen Abgasreinigung eingestellt, um den dabei auftretenden Druckverlust zu messen und erste Aussagen über die Aktivität katalytischer Schwämme treffen zu können. Zusätzlich wurden die Versuche wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Imprägniermethode und die Zuverlässigkeit der Versuchsdurchführung zu prüfen. Exemplarisch sind in Abbildung 6.1 die Messwerte einer Versuchsreihe über verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten (1 - 4 cm/s) dargestellt, wie sie entsprechend der Definition der Filtrationsgeschwindigkeit an der Außenfläche des Schwammrings vorliegen.

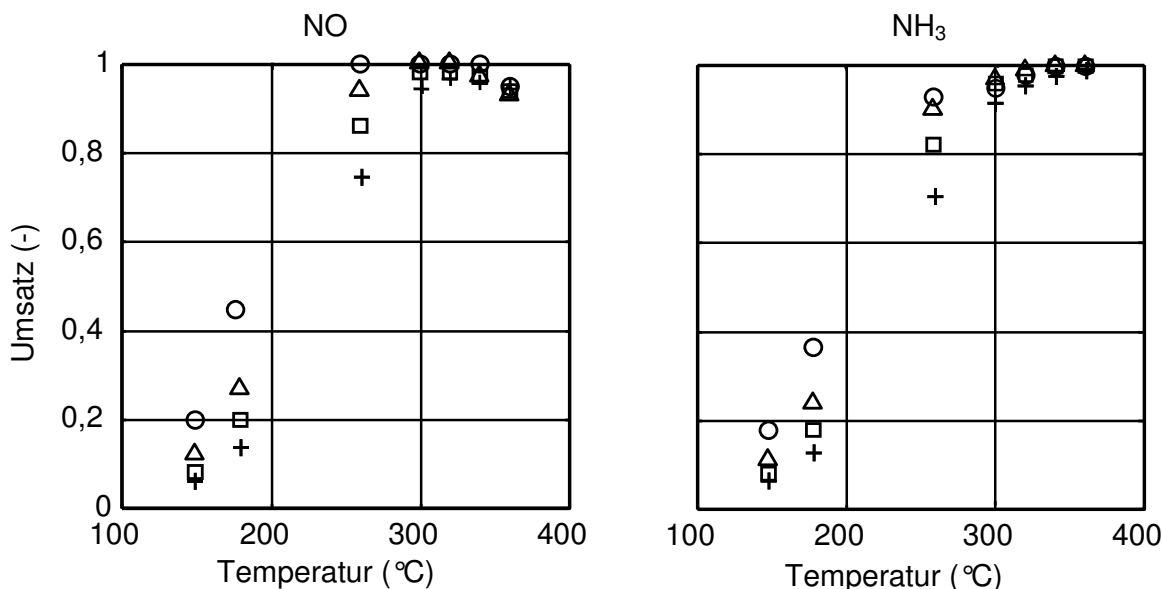


Abb. 6.1: Bei den orientierenden Versuchen bei typischen Filtrationsgeschwindigkeiten gemessene Umsätze von NO (links) und NH₃ (rechts) in Schwammringen. (o) 1 cm/s, (Δ) 2 cm/s, (□) 3 cm/s, (+) 4 cm/s, $\tau_{mod} = 0,012 - 0,082 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$.

Die ermittelten Umsätze des zu entfernenden NO sind bei diesen Bedingungen oberhalb 260 °C genügend hoch für eine mögliche katalytische Gasreinigung. NH₃ wird nahezu stöchiometrisch verbraucht, so dass von einer vorherrschenden Reaktion auszugehen ist (Gl.3.1). Der Einfluss der Gasgeschwindigkeit ist deutlich, jedoch liegt ab einer Temperatur von 300 °C bei allen Geschwindigkeiten Vollumsatz vor. Die Abnahme des Umsatzes von NO oberhalb 320 °C wird durch die parallel verlaufende Oxidation von NH₃ verursacht, da bei stöchiometrischer Dosierung anderweitig reagierter NH₃ nicht mehr zur Reduktion von NO bereitsteht.

Der zusätzliche Druckverlust und die Stabilität des Schwamms bei dem der Strömung entgegengesetzten Luftdruckstoß zur Abreinigung der Filteraußenseite hängen direkt von der Dicke des Schwammrings ab. Daher wurden im Vorfeld Experimente mit Schwämmen mit einer vergrößerten Innenbohrung von $d_i = 20 \text{ mm}$ durchgeführt. In der Darstellung der Ergebnisse dieser Versuche in Abbildung 6.2 ist des Weiteren der Vergleich der beiden eingesetzten Materialien eingefügt (Mullit, Al₂O₃).

Die Umsätze von NO zeigen bezüglich des Schwammmaterials keine signifikante Abweichung. Nachdem bei der Charakterisierung eine ähnliche Geometrie und spezifische Oberflächen ermittelt wurden, ist dieses Ergebnis sinnvoll, und beide Materialien gelten bezüglich der SCR als nicht aktiv. Bei den Messungen mit Schwämmen mit einer größeren Innenbohrung treten leicht erhöhte Umsätze bei geringen Temperaturen und hohen Verweilzeiten auf. Bei hohen Temperaturen und geringen Verweilzeiten sind die Umsätze hingegen niedriger als in Schwämmen mit

der üblich eingesetzten Innenbohrung. Dieser Effekt kann anhand der hier durchgeführten Experimente nicht geklärt werden.

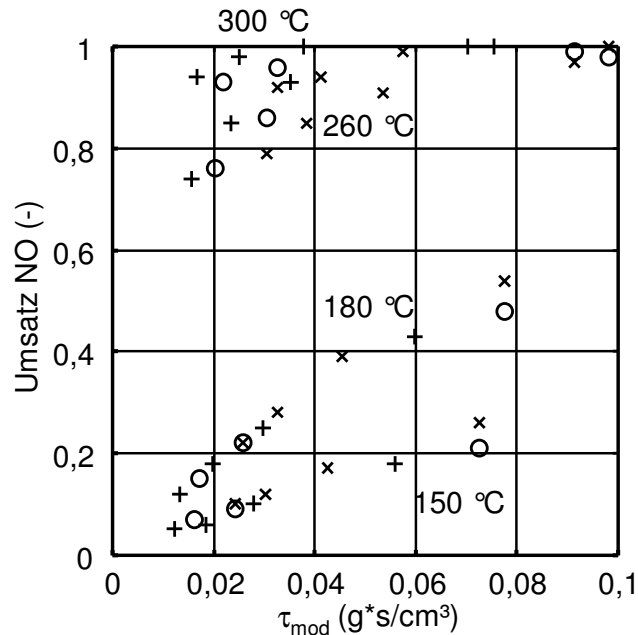


Abb. 6.2: Orientierende Versuche zum Einfluss von Schwammmaterial und Größe der Innenbohrung anhand der Umsätze von NO in ringförmigen Schwämmen (30 ppi) bei 150 °C, 180 °C, 260 °C und 300 °C. (x) Al₂O₃ $d_i = 20$ mm, (+) Mullit $d_i = 10$ mm, (o) Al₂O₃ $d_i = 10$ mm.

Der zusätzliche Druckverlust, der durch den Einsatz katalytischer Schwämme bei der Filtration entsteht, soll den Druckverlust eines separaten Reaktors mit Wabenkörpern nicht deutlich übersteigen. Der Druckverlust eines solchen Reaktors in der Rauchgasreinigung wird mit 5 - 15 mbar abgeschätzt (siehe Kapitel 3.1.2, Schaub 2003). Dabei kann festgestellt werden, ob die größere Innenbohrung einen signifikanten Unterschied im Bezug der Einsatzmöglichkeit aufweist. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und in Abbildung 6.3 mit der einer Berechnung von Moreira (2004) verglichen, in der Annahme, dass die bei Temperaturen um 260 - 300 °C unterschiedliche Viskosität keinen nennenswerten Einfluss besitzt. Mit steigender Porendichte, daher kleineren Porendurchmessern, steigt der Druckverlust über die durchströmte Länge. Ein erwünschter maximaler Druckverlust von 12 mbar wird in der Reihenfolge steigender Porendichte mit 20 ppi bei 4, mit 30 ppi bei 3 und mit 45 ppi bei 2 cm/s erreicht. Die Vergrößerung der Innenbohrung eines Schwamms mit einer Porendichte von 30 ppi senkt den Druckverlust deutlich, so dass er bei größerer Innenbohrung niedrigere Werte als ein Schwamm mit 20 ppi bei kleinerer Innenbohrung aufweist. Die Berechnung nach Moreira (2004) ergibt vielfach höhere Werte als experimentell. Dies kann durch die Bezugsquelle der Schwämme verursacht sein, da sich die genaue Struktur der

Schwämme von den einzelnen Herstellern unterscheiden. Des Weiteren wird hier ein sehr geringer Geschwindigkeitsbereich betrachtet, ein Bereich, für den die Korrelation möglicherweise nicht angepasst ist.

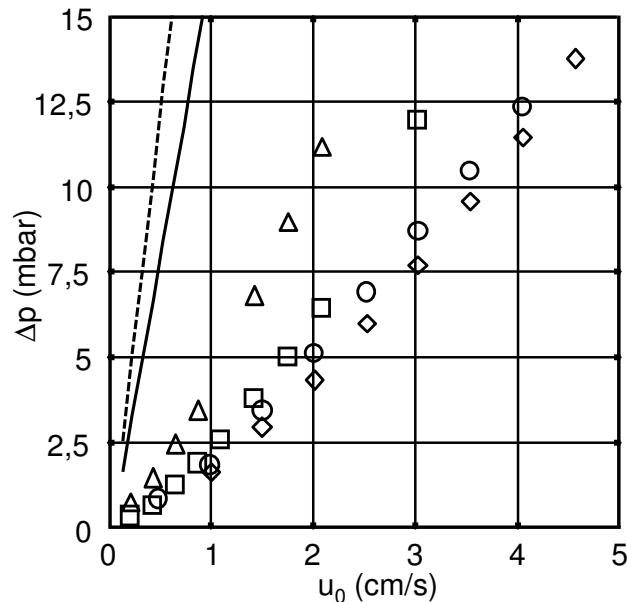


Abb. 6.3: Gemessene Druckverluste in ringförmigen Schwämmen bei Raumtemperatur verglichen mit einer Berechnung nach Moreira (2004) (Gl. 3.12). Symbole: Experimentell (Δ) 45 ppi, (\square) 30 ppi, (\circ) 20 ppi jeweils $d_i = 10$ mm, (\diamond) 30 ppi $d_i = 20$ mm. Kurven: Berechnung Schwamm, 30 ppi, (-) 20 °C, (--) 300 °C.

6.1.2 Festbettanordnung und Anpassung kinetischer Parameter

Als Grundlage der Auswertung experimenteller Daten und ihrer Verwendung zur Anpassung kinetischer Parameter dienen die in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Methoden. Zur Anpassung werden Ergebnisse verwendet, wie sie beispielhaft in Abbildung 6.4 dargestellt sind. Bei den Versuchen erfolgte eine Variation von Temperatur und modifizierter Verweilzeit ($T = 150 - 320$ °C, $\tau_{\text{mod}} = 0,02 - 0,05$ g·s/cm³), während die Konzentrationen im Eintritt konstant waren. Dadurch lassen sich bei der Anpassung keine Aussagen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den einzelnen Stoffkonzentrationen treffen, d.h. der mathematische Ansatz aus der Literatur wird bezüglich der Exponenten nicht verändert. Bei der Minimierung der Fehlerquadratsumme werden nur Messwerte bis zu einer Temperatur von 300 °C verwendet. Bei höheren Temperaturen wird Vollumsatz erreicht, daher ergäben sich praktisch keine Differenzen zwischen experimentellen Ergebnissen und der Rechnung. Dies könnte die Aussagekraft des Fehlerquadrats zur Anpassung zwischen verschiedenen Messungen mindern.

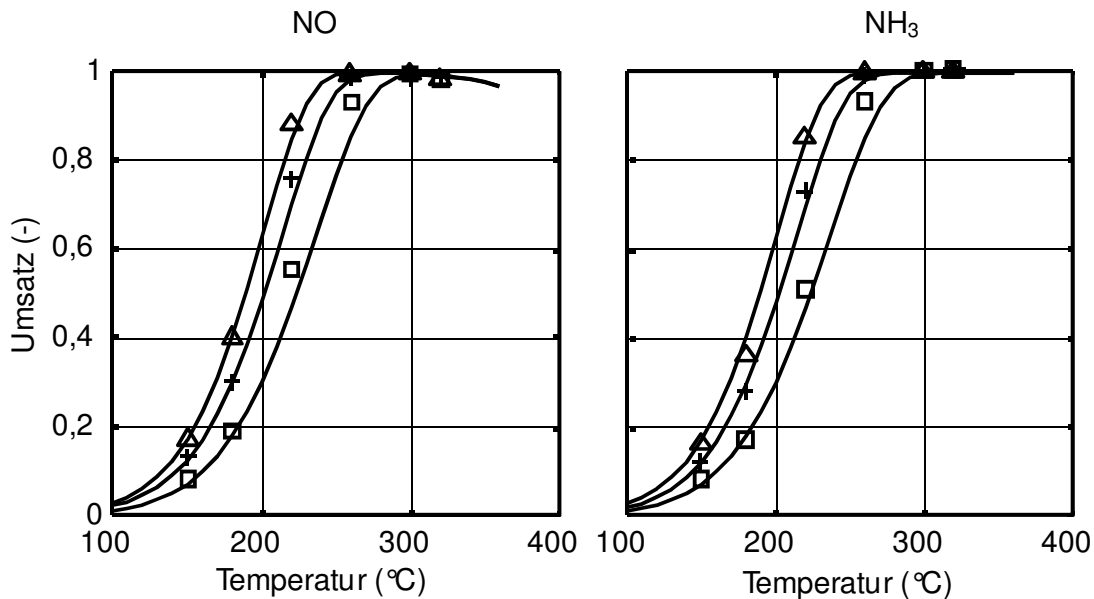


Abb. 6.4: Systematisch gemessene (links) und NH_3 (rechts) in Festbettanordnung (Partikel). Symbole: Messdaten $\tau_{mod} = (\square) 0,02, (+) 0,035, (\Delta) 0,05$ g-s/cm³, Kurven: Gerechnet mit PFR Modell, kinetische Parameter siehe Tabelle 6.1.

Die in Abbildung 6.4 dargestellten Ergebnisse zeigen die Abhängigkeiten der Umsätze von NO und NH_3 von der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit. Beide Komponenten werden bei 280 - 300 °C vollständig umgesetzt. Der NO-Umsatz sinkt bei höheren Temperaturen, da NH_3 als Reduktionsmittel aufgrund der schneller ablaufenden NH_3 Oxidation (Gl. (3.4) (3.6)) nicht mehr zur Verfügung steht. Bis dahin sind beide Umsätze nahezu identisch, was die Annahme bestätigt, dass bei Temperaturen bis 300 °C hauptsächlich eine einzige Reaktion abläuft (Gl. (3.1)). Die Umsätze steigen mit höherer Temperatur aufgrund des Arrhenius-Effekts und sinken mit abnehmender modifizierter Verweilzeit. In dieser Festbettanordnung wurde weiterhin die Stationarität der Ergebnisse über längere Zeit untersucht, wobei über ca. 30 Stunden keine nennenswerte Änderung der Umsätze festgestellt werden konnte (siehe Kapitel 13.5.3). Berechnete Kurven anhand eines PFR Modells mit angepassten kinetischen Parametern zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (siehe Tabelle 6.1 und Abbildung 6.4). Der Vergleich mit kinetischen Ansätzen aus der Literatur lässt erkennen, dass die hier ermittelten kinetischen Parameter in Verbindung mit dem mathematischen Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich der Resultate anderer Untersuchungen liegen (Tabelle 6.2). Zur Veranschaulichung sind die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur im Vergleich mit aus der Literatur stammenden Daten in Abbildung 6.5 (b) dargestellt.

Tab. 6.1: Kinetische Parameter der in der SCR vorherrschenden Reaktionen, ermittelt durch Anpassung an Messdaten.

| | E_a (kJ/mol) | k_0 (m ³ /(kg·s)) ⁽¹⁾ | K_{NH_3} (m ³ /mol) | ξ (%) |
|---------------------------|----------------|---|----------------------------------|-----------|
| NO-Reduktion | 51,4 | $3,94 \cdot 10^6$ | $4,63 \cdot 10^3$ | 6,7 |
| NH ₃ Oxidation | 160,0 | $2,04 \cdot 10^{11}$ | | |

(1 (m³)^{1,89}/(kg·mol^{0,89}·s) bei NO-Reduktion)

Unter den für dieses Reaktionssystem getroffenen Annahmen (PFR, siehe Kapitel 4.2) ist dieses Ergebnis als Ausgangsgrundlage für Vergleiche mit Katalysatorstrukturen und -anordnungen verwendbar, die ein anderes reaktionstechnisches Verhalten zeigen.

In Abbildung 6.5 (a) sind NO-Umsätze in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit für fünf unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Die Messergebnisse entstammen Experimenten mit Partikelschüttungen und zylindrischen Schwämmen in Festbettanordnung (siehe Abbildung 4.4). Die Übereinstimmung der experimentellen Daten zeigt die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Katalysatorstrukturen. Dies bedeutet, dass Umsätze in keramischen Schwämmen in der Festbettanordnung bei ähnlicher Durchströmung mit der in einer Partikelschüttung ermittelten Formalkinetik berechnet werden können.

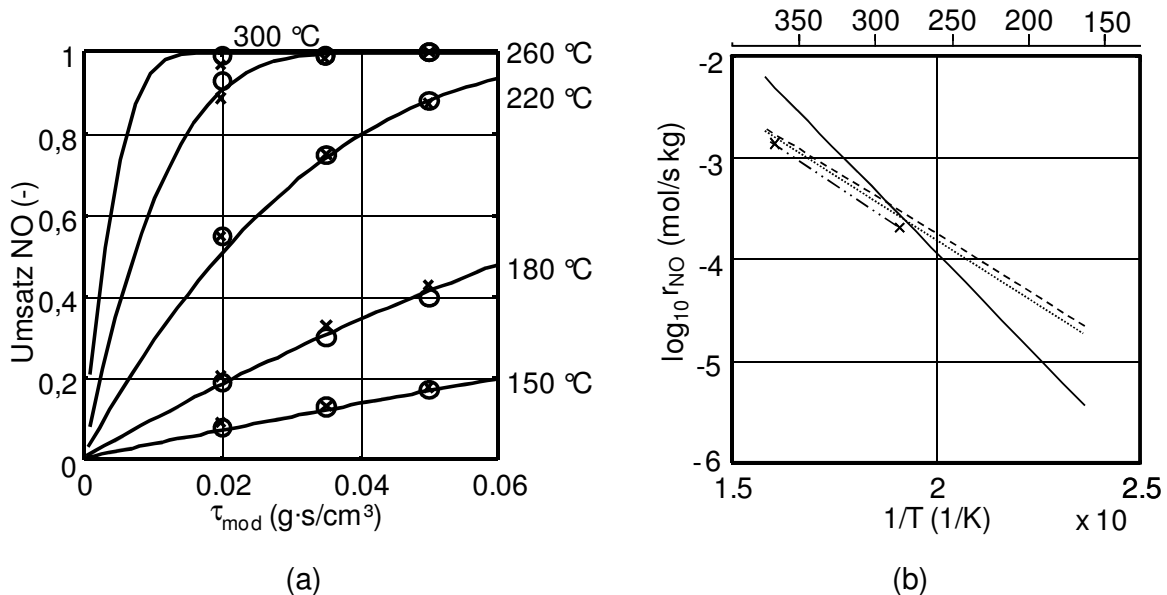


Abb. 6.5: (a) Vergleich experimenteller NO-Umsätze in axial durchströmter Anordnung ((x) Schwamm, (o) Partikel) bei unterschiedlichen Temperaturen (Symbole: Messdaten, Kurven: Berechnet mit PFR Modell, kinetische Parameter s. Tabelle 6.1). (b) Vergleich der mittels Anpassung ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit mit Angaben aus der Literatur mit $y_{NO,NH_3, \text{ein}} = 500$ ppmv, $y_{O_2} = 3$ Vol.-% (--- Hackel (2007) — Koebel et al. (2002) -- Lintz und Turek (1992) ... Vorliegende Arbeit)

Tab. 6.2: *Mathematische Ansätze und Parameterwerte der NO-Reduktion verschiedener Literaturquellen im Vergleich mit der vorliegenden Arbeit (vgl. Abbildung 6.5 (b)).*

| Quelle | Mathematischer Ansatz | Kinetische Parameter |
|------------------------|---|---|
| Vorliegende Arbeit | $r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}(T) \cdot C_{\text{NO}}^{0,67} \cdot \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,22}$ | Siehe Tab. 6.1 350 °C: $k_{\text{NO}} = 11,7 \cdot 10^3 \text{ l}^{1-b} \cdot \text{mol}^{-b} / (\text{g} \cdot \text{s})$ $a = 1,9610^5 \text{ m}^3/\text{mol}$ $b = 0,7$ |
| Lintz und Turek (1992) | $r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}(T) \cdot C_{\text{NO}}^b \cdot \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + a \cdot C_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{1}{1 + c \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}$ | 250 °C: $k_{\text{NO}} = 11,7 \cdot 10^3 \text{ l}^{1-b} \cdot \text{mol}^{-b} / (\text{g} \cdot \text{s})$ $a = 7,03 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{mol}$ $b = 0,59$ |
| Koebel et al. (2002) | $r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}(T) \cdot C_{\text{NO}}$ | $k_{0,\text{NO}} = 4,6 \cdot 10^6 \text{ mol} / (\text{g} \cdot \text{s})$ $E_{\text{A},\text{NO}} = 83 \text{ kJ/mol}$ |
| Hackel (2007) | $r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}(T) \cdot C_{\text{NO}}^{0,67} \cdot \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,22}$ | $k_{0,\text{NO}} = 4,03 \cdot 10^6$ $(\text{m}^3)^{1,89} / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{0,89} \cdot \text{s})$ $E_{\text{A},\text{NO}} = 51,6 \text{ kJ/mol}$ $K_{\text{NH}_3} = 4,63 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{mol}$ |

6.1.3 Schwämme in Ringanordnung

Im Hinblick auf die Anwendung keramischer Schwämme in Gas-Partikel-Filtern wurden Versuche mit Schwammringen durchgeführt. Diese sollten zeigen, ob die katalytische Reaktion im Schwammring, d. h. bei erzwungener Strömungsumlenkung und zunehmender Strömungsgeschwindigkeit in Strömungsrichtung, durch die in der Festbettanordnung ermittelte Formalkinetik beschrieben werden kann. Die Porendichte variierte im Bereich von 20 - 45 ppi. Als Material wurde sowohl Al_2O_3 , als auch Mullit verwendet. Die Stoffkonzentrationen im Eintritt waren konstant. Die Temperatur und die modifizierte Verweilzeit wurden systematisch variiert. Da die Proben mit unterschiedlichen Katalysatormassen versehen waren, variiert die Strömungsgeschwindigkeit an der Außenseite signifikant ($m_{\text{Kat,max}} = 4 \times m_{\text{Kat,min}}$, vgl. Tabelle 4.2).

Die Untersuchungen zeigen, dass weder eine Variation des Materials noch der Porendichte einen Effekt größer als die Messungenauigkeit hervorruft (Abbildung 6.6). Dies ist bemerkenswert, da sich in vielen Studien die Porendichte und damit die sich verändernden geometrischen Größen wie Fensterdurchmesser und spezifische Oberfläche scheinbar signifikant auf reaktionstechnische Vorgänge auswirken. Eine mögliche Erklärung sind fehlende Einflüsse des äußeren Stofftransports, die bei einer Änderung der von außen zugänglichen Katalysatoroberfläche zu erkennen

wären. Durch die breite Variation von Katalysatormasse und Gasgeschwindigkeit kann innere Stofftransportlimitierung ebenfalls experimentell ausgeschlossen werden, entsprechend dem Ergebnis der rechnerischen Überprüfung mittels des Weisz-Prater-Kriteriums (Kapitel 13.5.2).

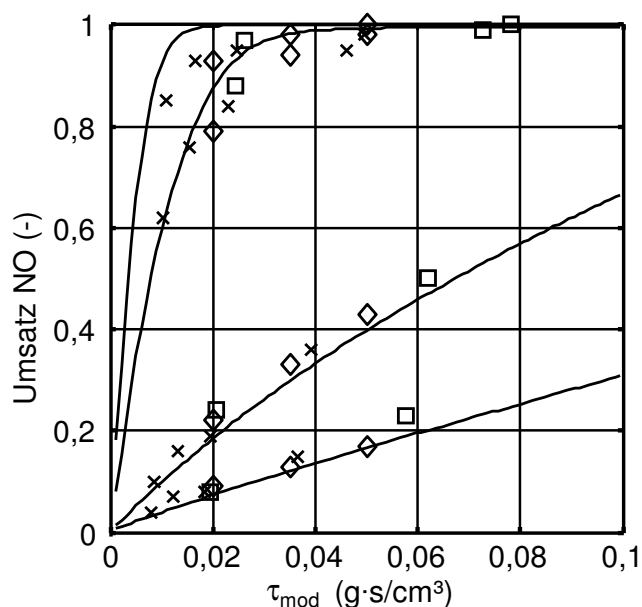


Abb. 6.6: Umsätze von NO in ringförmigen Schwämmen mit unterschiedlicher Porendichte bei (von unten) 150 °C, 180 °C, 260 °C und 300 °C ((x) 20 ppi, (◇) 30 ppi, (□) 45 ppi. Symbole: experimentelle Daten, Kurven: berechnet mit Modell (PFR), Parameter in Festbettanordnung ermittelt, siehe Tabelle 6.1).

Im Vergleich mit berechneten Werten anhand der kinetischen Parameter, die zuvor mit Hilfe von Ergebnissen der Festbettmessungen angepasst wurden, weichen die Umsätze jedoch ab. Bei niedrigeren Temperaturen (150, 180 °C) sind die im Schwammring gemessenen Umsätze etwas größer. Bei hohen Temperaturen (260, 300 °C) und deswegen höheren Umsätzen (> 0,6) sind sie deutlich kleiner. Um dies zu verdeutlichen sind in Abbildung 6.7 (a) die experimentellen Daten der vermessenen Schwämme in den beiden unterschiedlichen Anordnungen im direkten Vergleich mit berechneten Kurven dargestellt. Bei den hierfür zugrunde liegenden Versuchen sind die Bedingungen, speziell die modifizierte Verweilzeit und die Temperatur, so gewählt, dass ein direkter Vergleich mit Schwämmen in Festbettanordnung möglich ist. Der Effekt geringerer Umsätze bei höheren Temperaturen ist dabei deutlich zu erkennen.

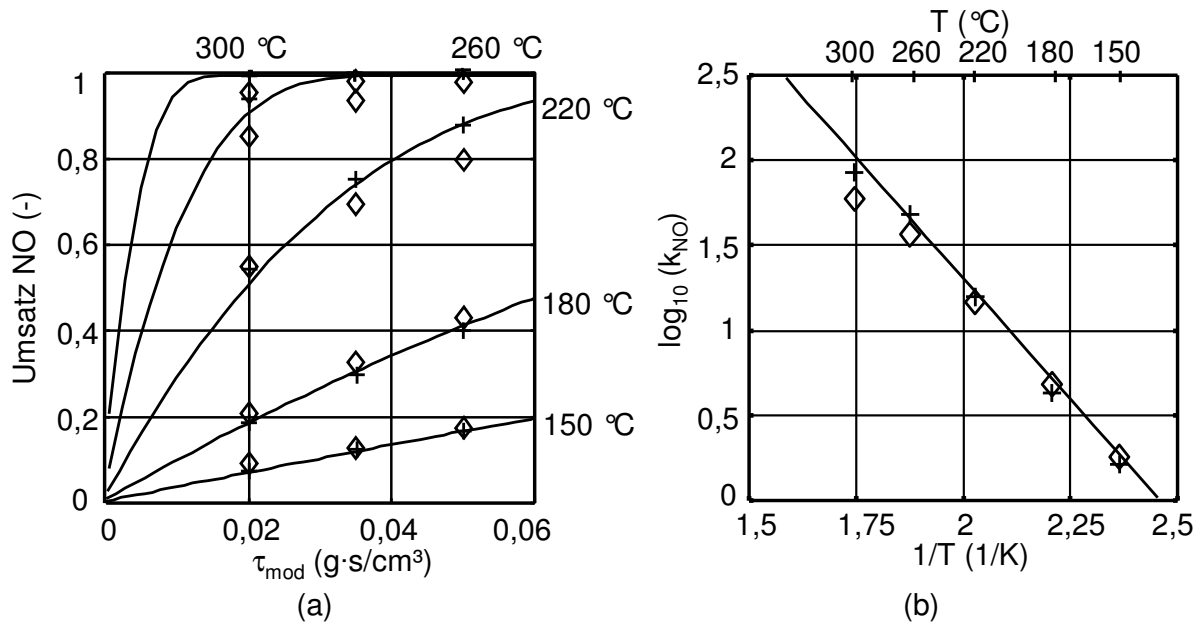


Abb. 6.7: Vergleich (+) zylindrische und (◊) ringförmige Schwämme. (a) Experimentelle NO-Umsätze bei unterschiedlichen Temperaturen. (b) Logarithmische Auftragung der für jeweilige Temperaturen einzeln angepassten Geschwindigkeitskonstanten. Regressionsgerade zur Ermittlung kinetischer Parameter angepasst für zylindrische Schwämme.

Durch die Anpassungsroutine werden effektive Geschwindigkeitskonstanten für den Fall der Ringanordnung erhalten. Diese sind in Abbildung 6.7 (b) in Form des dekadischen Logarithmus über die reziproke Temperatur aufgetragen (analog Arrhenius-Diagramm). Im Gegensatz zu der angepassten Kinetik aus Festbettversuchen ist eine systematische Abnahme mit zunehmender Temperatur zu beobachten. Dies gilt allgemein als Anzeichen einer auftretenden Geschwindigkeitslimitierung durch äußeren oder inneren Stofftransport. Entsprechend vorigen Ergebnissen (Abbildung 6.6), werden bei konstanter Verweilzeit, trotz unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit und Schichtdicke des Katalysators die gleichen Umsätze gemessen. Daher ist vermutlich eine andere Ursache für diesen Effekt verantwortlich. In vorangegangenen Untersuchungen von Hackel (2007) ist ein ähnlicher Effekt bei der Vermessung katalytisch imprägnierter Filtersegmente beschrieben. Dort wurde die Rückvermischung in Hauptströmungsrichtung als Erklärung für die niedrigeren Umsätze angeführt. Um diese Hintergründe im vorliegenden Fall näher zu untersuchen, wurden Experimente mit weiteren Modellkomponenten bzw. Modellreaktionen durchgeführt.

6.2 Messergebnisse der katalytischen Propenoxidation

Zur näheren Untersuchung der in Kapitel 6.1 angeführten Vorgänge wurde die Oxidation von Propen als Modellreaktion verwendet, da diese im Vergleich mit der

SCR-Reaktion eine einfachere Formalkinetik aufweist. Es ist bekannt, dass die verwendete Art von Mischoxidkatalysator kurzkettige Kohlenwasserstoffe gut umsetzen kann. Dabei ist das Produktspektrum nicht von Bedeutung, da alle Abreaktionen des Propens als gleichschnell beschrieben werden können (Balcells et al. 2004). Versuche wurden im gleichen Bereich der modifizierten Verweilzeit ($0,035 - 0,07 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$) und Temperatur ($220 - 340 \text{ }^\circ\text{C}$) wie bei der SCR durchgeführt. Dabei kamen ausschließlich keramische Schwämme als Katalysatorstruktur zur Anwendung, die sowohl in Festbett- als auch in Ringanordnung vermessen wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind analog den in Kapitel 6.1 gezeigten Ergebnissen in Abbildung 6.8 dargestellt.

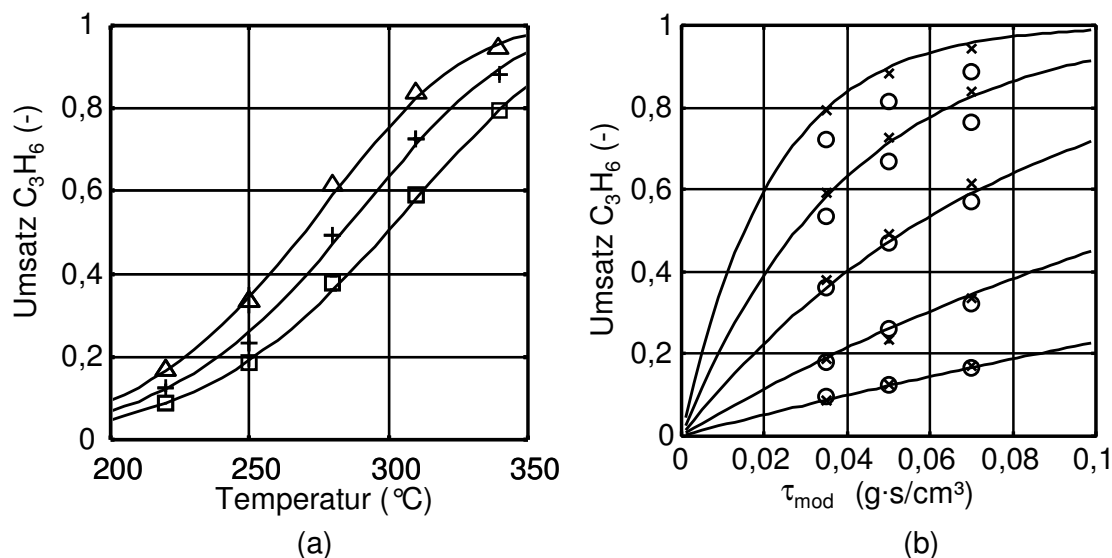


Abb. 6.8: (a) Gemessene Umsätze von Propen in Festbettanordnung (Partikel). $\tau_{\text{mod}} = (\square) 0,035 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $(+) 0,05 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $(\Delta) 0,07 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$. (b) Vergleich experimenteller Umsätze in (x) zylindrischer und (o) ringförmigen Schwämmen bei 220, 250, 280, 310, 340 $^\circ\text{C}$ (Symbole: Aus 3 Versuchen gemittelte experimentelle Daten, Kurven: Gerechnet mit PFR Modell, kinetische Parameter siehe Tabelle 6.3).

Die in der Festbettanordnung gemessenen Propenumsätze zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die NO-Umsetzung in der SCR. Verantwortlich für den mit der Temperatur zunehmenden Umsatz ist auch hier die steigende Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Gesetz von Arrhenius. Im Gegensatz zur SCR wird jedoch erst bei $340 \text{ }^\circ\text{C}$ eine nahezu vollständige Umsetzung erreicht ($> 0,8$). Basierend auf dem Potenzansatz erster Ordnung für die Geschwindigkeit der Abreaktion können die Messergebnisse sehr gut mit berechneten Kurven wiedergegeben werden (Parameter siehe Tabelle 6.3). Im Vergleich mit Messergebnissen aus Schwämmen in Ringanordnung wird der Effekt deutlich, der schon bei der SCR beobachtet wird: Ab einer Temperatur von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ werden in der Ringanordnung geringere Umsätze als in Festbettanordnung gemessen, analog zu den Versuchen mit der SCR als Modellreaktion.

Zur Bewertung des Potentials eines V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -Katalysators für die Entfernung kurzketziger Kohlenwasserstoffe aus beladenen Gasströmen sind die Selektivitäten der detektierten Produkte gegenüber dem Umsatz von Propen in Abbildung 6.9 dargestellt. Die experimentellen Daten sind verschiedenen Versuchsergebnissen entnommen und sind nicht differenziert.

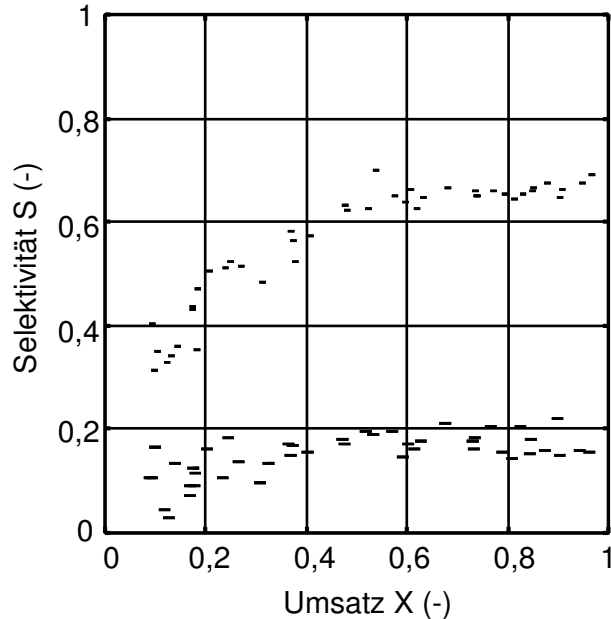


Abb. 6.9: Gemessene Selektivitäten von (-) CO und (—) CO₂ bei der katalytischen Oxidation von Propen an V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -Katalysator. Daten aus allen durchgeführten Versuchen. Rest: Produkte der partiellen Oxidation.

Entsprechend den vorhandenen Analysemöglichkeiten sind CO und CO₂ stellvertretend als Oxidationsprodukte des Propens über einen Umsatzbereich von ca. 0,1 – 0,97 aufgetragen. Während die Selektivität von CO über dem Umsatz deutlich steigt, erreicht die Selektivität von CO₂ bereits nach einem Umsatz von 0,4 ein Maximum von 0,2. Über den dargestellten Bereich wird jederzeit mehr CO als CO₂ aus Propen gebildet. Dies verdeutlicht die Eigenschaft des Mischoxidkatalysators, partielle Oxidationen zu bevorzugen. Die Summe der Selektivitäten nimmt mit dem Umsatz zu, liegt aber immer bei Werten kleiner 1. Daher werden vermutlich verschiedene Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte erzeugt, die erst bei höheren Verweilzeiten und Temperaturen zu CO und CO₂ weiterreagieren. Selbst bei hohen Propenumsätzen können nur bis zu 85 % des im Propen vorhandenen Kohlenstoffs in den gemessenen Kohlenstoffoxiden gefunden werden. Wegen des hohen Anteils an Kohlenmonoxid und partiell oxidierten organischer Produkte wäre eine Anwendung des V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -Katalysators ohne Nachbehandlung nicht sinnvoll.

Tab. 6.3: Kinetische Parameter der Propenoxidation, ermittelt durch Anpassung an Daten aus Festbettexperimenten.

| k_{0,C_3H_6} (m ³ /(kg·s)) | E_{A,C_3H_6} (kJ/mol) | ξ (%) |
|---|-------------------------|-----------|
| 31950 | 64,52 | 4,12 |

6.3 Messergebnisse der katalytischen Toluol Oxidation

Die Oxidation von Toluol als Modellkomponente für aromatische flüchtige Kohlenwasserstoffe wurde an einem V₂O₅-WO₃-TiO₂-Katalysator und an einem Pt-TiO₂-Katalysator untersucht. Die Untersuchungen an V₂O₅-WO₃-TiO₂ erfolgten, um das Potential eines SCR-Katalysators für die simultane VOC-Oxidation zu bewerten. Des Weiteren sollten die Ergebnisse verwendet werden, um bei einer kombinierten Anwendung beider Katalysatoren den Anteil der Toluol Umsetzung an V₂O₅-WO₃-TiO₂ zu bestimmen. An Pt-TiO₂ soll eine möglichst hohe Abreaktion zu CO₂ erreicht werden, um die Möglichkeit der Reinigung eines Gasstroms zu untersuchen.

Die gemessenen Umsätze von Toluol an einem V₂O₅-WO₃-TiO₂-Katalysator in Festbetтанordnung sind im Vergleich zu gerechneten Propenumsätzen in Abbildung 6.10 dargestellt. Die in dem Versuch angewendete modifizierte Verweilzeit ist geringer als die entsprechender Werte in Versuchen mit Propen, daher ist ein Vergleich nur mit berechneten, nicht mit experimentellen Daten möglich.

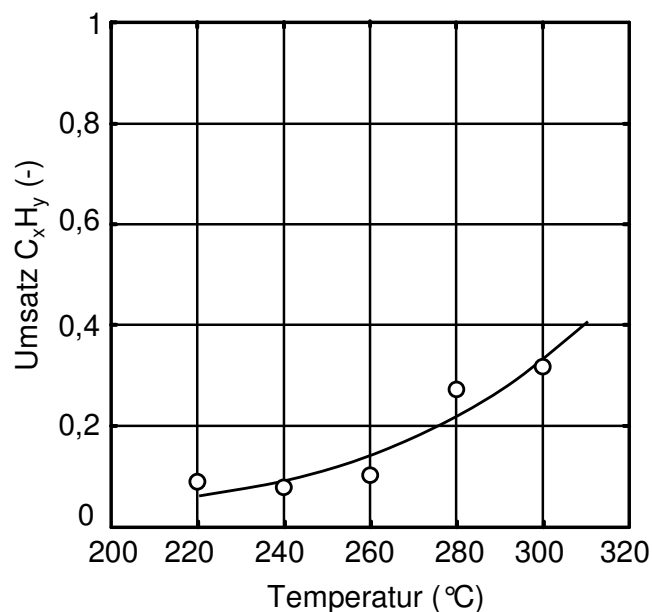


Abb. 6.10: Umsätze von (o) Toluol und Propen (Kurve) an einem V₂O₅-WO₃-TiO₂-Katalysator (Schwamm Festbett). Toluol experimentelle, Propen berechnete Daten (nach PFR Modell, Tabelle 6.3), $\tau_{mod} = 0,02 \text{ g·s/cm}^3$, $y_{C_7H_8,ein} = y_{C_3H_6,ein} = 100 \text{ ppmv}$.

Toluol wird in nahezu identischem Maße wie Propen umgesetzt. Unter der Annahme, die unterschiedlichen Reaktionen beeinflussen sich nicht gegenseitig und die Oxidation höherer Kohlenwasserstoffe verläuft analog der Propenoxidation, ist eine

kombinierte Reinigung nur bei sehr hohen Temperaturen denkbar. Eine geringe Selektivität zur Totaloxidation wäre analog zur Propenumsetzung weiterhin vorhanden.

Als Alternative wurde die Oxidation von Toluol an einem Pt-TiO₂-Katalysator untersucht. Als Träger dienten zylindrische Schwämme in Festbettanordnung, um die kinetischen Parameter eines vereinfachten Reaktionsmodells zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

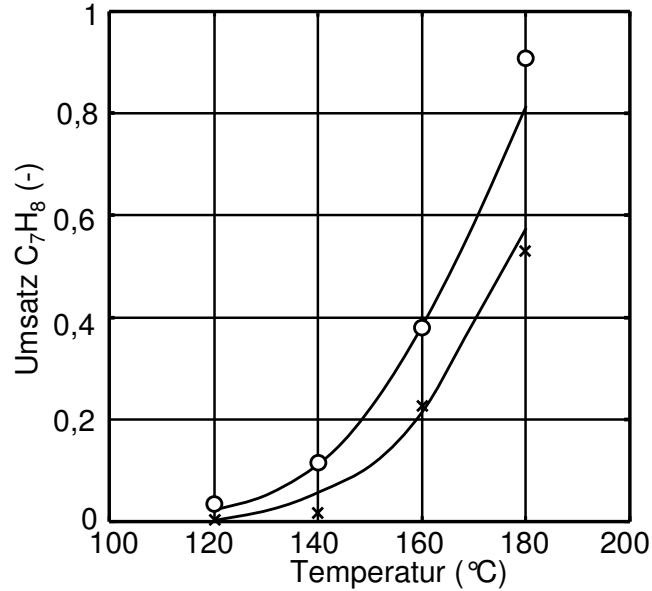


Abb. 6.11: Experimentelle und gerechnete Umsätze von Toluol an Pt-TiO₂-Katalysator in Festbettanordnung (Schwamm axial). $\tau_{mod} = (x) 0,005$ (o) $0,01 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ (Symbole jeweils aus 2 Messungen gemittelte Daten, Kurven mit PFR Modell berechnet, Parameter siehe Tab. 6.4).

Die Aktivität des Pt-TiO₂-Katalysators ist gegenüber dem V₂O₅-WO₃-TiO₂-Katalysator deutlich höher, so dass schon bei weniger als 200 °C hohe Umsätze von über 0,8 erzielt werden. Die Berechnung basierend auf einer Anpassung kinetischer Parameter zeigt in Anbetracht der Messungenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Toluol reagiert mit hoher Selektivität zu CO₂ und H₂O, daher scheint der Einsatz des Pt-TiO₂-Katalysators zur kombinierten Gasreinigung prinzipiell möglich und wird im Folgenden anhand der in Serie platzierten Schwämme in Festbettanordnung untersucht.

Tab. 6.4: Kinetische Parameter der Toluol Oxidation an Pt-TiO₂, ermittelt durch Anpassung an Daten aus Festbettexperimenten.

| $k_{0,C7H8}(\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s}))$ | $E_{A,C7H8}(\text{kJ}/\text{mol})$ | $\xi(\%)$ |
|---|------------------------------------|-----------|
| $1,31\cdot 10^{12}$ | 109,8 | 4,45 |

6.4 Messergebnisse der kombinierten Umsetzung von NO und Toluol in Serie

Zur Untersuchung des Anwendungspotentials einer kombinierten katalytischen Gasreinigung bestehend aus einem mit Pt-TiO₂-Katalysator beschichteten Schwamm im Inneren einer für die SCR katalytisch aktiven Filterkerze wurden Versuche in Festbettanordnung durchgeführt. Dazu wurden zwei imprägnierte Schwämme übereinander in der Festbettanordnung platziert. Oberhalb eines mit Pt-TiO₂-Katalysator beschichteten Schwamms wurde ein mit V₂O₅-WO₃-TiO₂-Katalysator beschichteter Schwamm im Rohrreaktor eingefügt, um den konzentrisch angeordneten Aufbau eines Filterreaktors abzubilden (vgl. Abbildung 6.12). Diese Reihenfolge wurde gewählt, da das Oxidationspotential des Pt-TiO₂-Katalysators so hoch ist, dass NH₃ zu NO_x oxidieren würde und daher nicht mehr für die Reduktion zur Verfügung stehen würde.

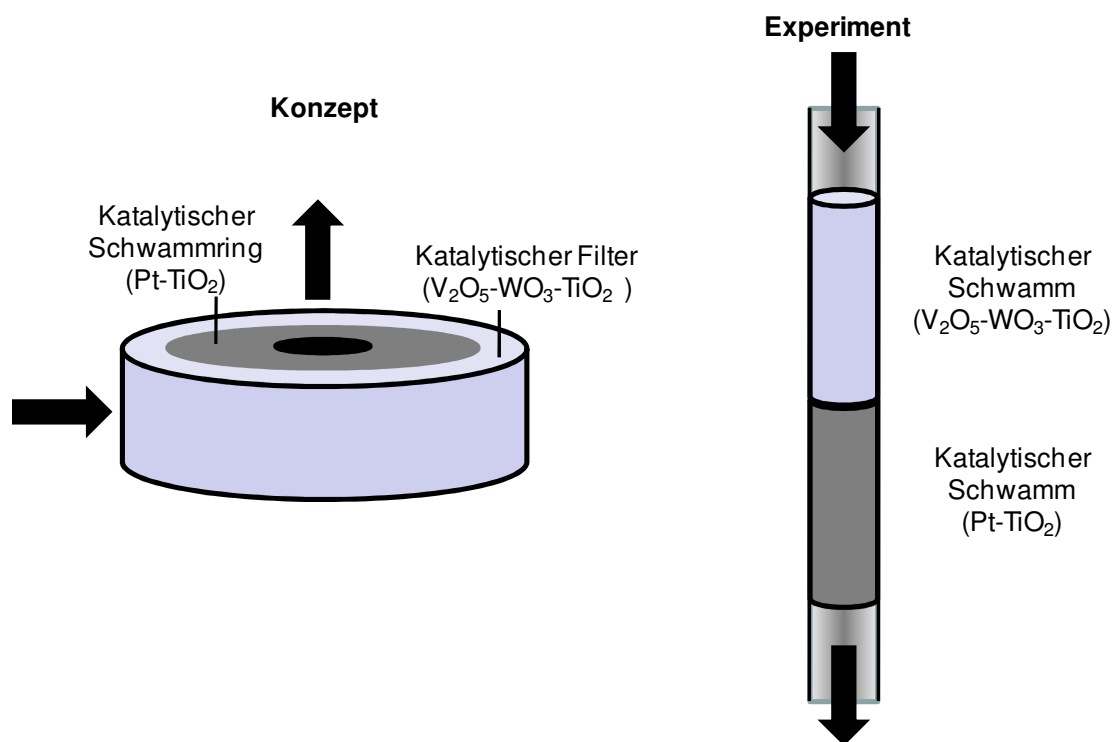


Abb. 6.12: Schematische Darstellung des untersuchten Konzepts (links) und der experimentellen Anordnung (rechts).

Zusätzlich wurde die Umsetzung an beiden Katalysatoren einzeln untersucht, um die Einflüsse der Komponenten NO, NH₃ und Toluol und deren Abreaktion aufeinander differenzieren zu können. In den Versuchen wurden die eintretenden Gaskomponenten sowie die Temperatur variiert. Andere Bedingungen, wie die modifizierte Verweilzeit, die Konzentrationen der eintretenden Gaskomponenten und das Verhältnis der Katalysatormassen wurden nicht verändert. Die Ergebnisse sollen zeigen, ob Versuche an einzelnen Schwämmen zur Vorausberechnung der

Vorgänge in der kombinierten Anordnung herangezogen werden können. Die experimentellen Ergebnisse von ausgesuchten Versuchsreihen sind in Abbildung 6.13 im Vergleich mit berechneten Daten der SCR an $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ dargestellt. Tabelle 6.5 listet die Zugehörigkeit der Symbole zu den einzelnen Versuchen auf.

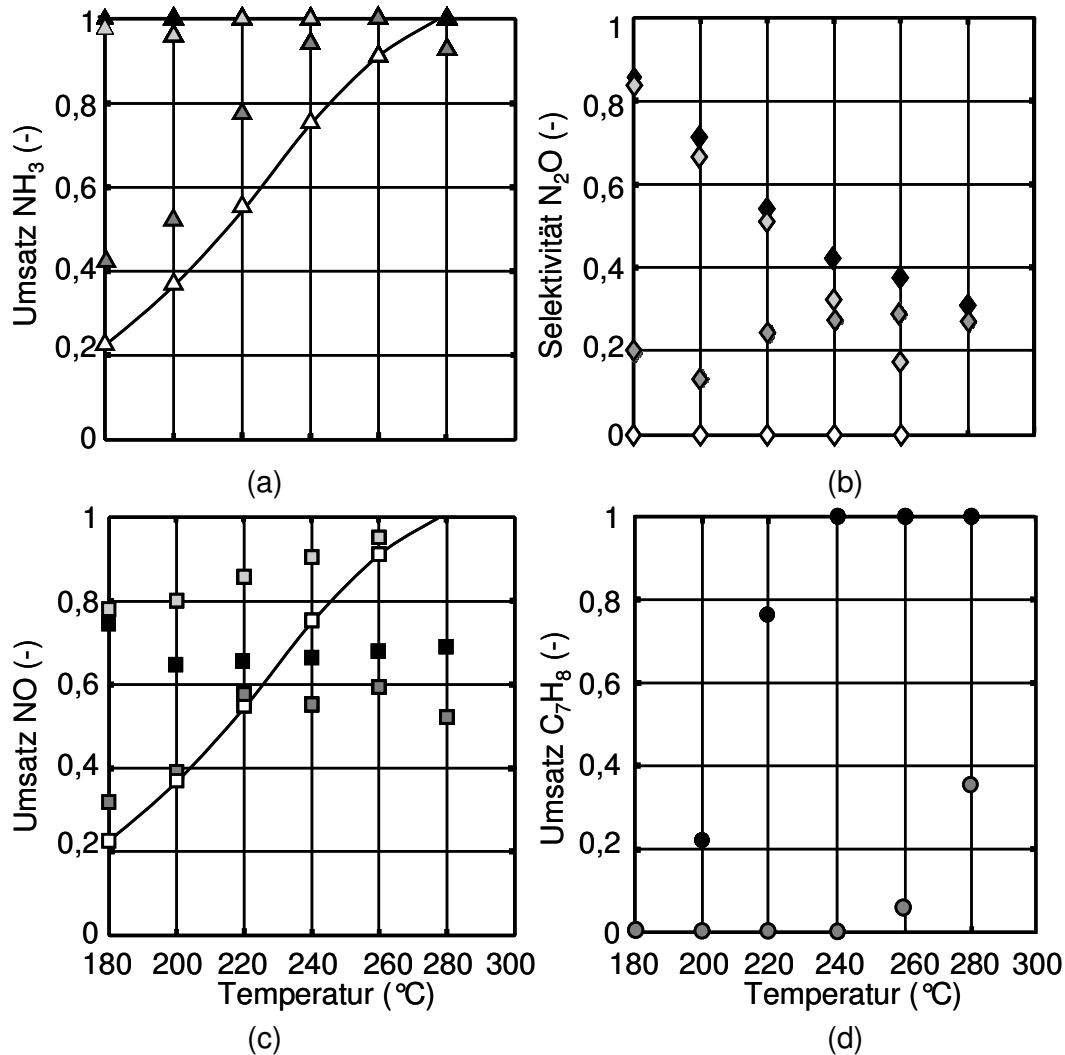


Abb. 6.13: Gemessene Umsätze und N_2O -Selektivität der separaten und simultanen Umsetzung von NO , NH_3 und Toluol an $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ und $Pt-TiO_2$ bzw. beiden Katalysatoren in Serie. $\tau_{mod, V_2O_5-WO_3-TiO_2} = 0,02$ $g \cdot s/cm^3$, $m_{kat, V_2O_5-WO_3-TiO_2} = 0,397$ g , $m_{kat, Pt-TiO_2} = 0,129$ g $y_{C_7H_8, ein} = 100$ $ppmv$, $y_{NO, NH_3, ein} = 400$ $ppmv$, Symbolerklärung siehe Tab. 6.5.

Dosierung von NO/NH_3 an $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ (vgl. Kapitel 6.1, Weiße Symbole):

Die Berechnung der Umsätze von NO und NH_3 zeigt den Verlauf der Abreaktion, wie sie im Kapitel 6.1 beschrieben ist. Dabei entsteht nach dem Modell kein N_2O . Dies gilt im Vergleich zu den folgenden Versuchsergebnissen als Grundlage für die Interpretation.

Tab. 6.5: Liste der in Abbildung 6.13 verwendeten Symbole für unterschiedliche Versuchsreihen.

| | Komponenten | Katalysatoren |
|----------------------------------|------------------------------|--|
| Kurve, weiße Symbole (berechnet) | NO, NH ₃ | V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ |
| Hellgraue Symbole | NO, NH ₃ | V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ + Pt-TiO ₂ |
| Dunkelgraue Symbole | NO, NH ₃ , Toluol | V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ |
| Schwarze Symbole | NO, NH ₃ , Toluol | V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ + Pt-TiO ₂ |

Dosierung von NO/NH₃ an V₂O₅-WO₃-TiO₂ und Pt-TiO₂ (Hellgraue Symbole):

Durchläuft die Gasmischung zusätzlich den Pt-TiO₂-Katalysator erhöhen sich die Umsätze von NO und NH₃ deutlich. NH₃ reagiert bei allen gemessenen Temperaturen vollständig ab, während der NO-Umsatz mit der Temperatur von 0,8 bei 180 °C bis über 0,95 bei 260 °C steigt. Oberhalb 260 °C sind keine Abweichungen von der Berechnung zu erwarten, da die SCR vollständig abgelaufen ist und daher beim Durchströmen des zweiten Schwamms kein reaktionsfähiges Gemisch mehr vorliegt. Dementsprechend nähert sich die Kurve mit zunehmender Temperatur den experimentellen Messwerten an. Bei der Abreaktion der beiden Komponenten an Pt-TiO₂ entsteht zu großen Teilen das unerwünschte N₂O. Dies wird vermutlich bei der Oxidation von NH₃ erzeugt. Die mögliche Oxidation von NH₃ an Pt ist hinreichend bekannt und wird unter anderem bei hohen Temperaturen und erhöhtem Druck bei der Salpetersäure-Herstellung verwendet. Da ein beträchtlicher Teil des NO ebenfalls reagiert, könnte die Reaktion von NH₃ und NO zu N₂O zusätzlich beteiligt sein (Gl. (3.5)).

NO/NH₃ und Toluol an V₂O₅-WO₃-TiO₂ und Pt-TiO₂ (Schwarze Symbole):

Bei der gemeinsamen Dosierung von NO, NH₃ und Toluol an beiden Katalysatoren, ändern sich die Umsätze wiederum deutlich. Die Anwesenheit des Toluol bzw. seine Abreaktion an den Katalysatoren, verändert das Reaktionsschema. Toluol reagiert mit steigender Temperatur schneller ab, bis es bei 220 °C vollständig umgesetzt ist. Der Umsatz ist jedoch geringer als nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.3 zu vermuten. Abbildung 6.11 zeigt, dass Toluol ohne NO und NH₃ bei halber Verweilzeit bereits bei Temperaturen von 180 °C einen Umsatz von ca. 0,8 erzielt, während dieser Wert in der kombinierten Anordnung erst über 200 °C erreicht wird. Dementsprechend haben NO und NH₃ einen Einfluss auf die Oxidation, vermutlich durch weitere Reaktionen, die die aktiven Zentren des Platins beanspruchen. NH₃ wird bei allen Temperaturen vollständig umgesetzt. Der Umsatz von NO liegt nahezu konstant bei 0,65 und damit niedriger als ohne Toluol. Bis 230 °C ist er höher als im Fall der SCR an V₂O₅-WO₃-TiO₂ berechnet, darüber wird die Abreaktion des NO zu N₂O oder N₂ über die SCR durch Toluol gemindert. Dies geschieht vermutlich aufgrund einer konkurrierenden Adsorption des Toluol an die aktiven Zentren des

Katalysators, die dadurch für das NO unzugänglich sind. Die Menge des entstehenden N₂O ist nahezu identisch zu dem vorher diskutierten Versuch ohne Toluol. Dies deutet darauf hin, dass das N₂O zu großen Teilen aus NH₃ entsteht, das in beiden Versuchen vollständig abreagiert (Gl. (3.6)).

NO/NH₃ und Toluol an V₂O₅-WO₃-TiO₂ (Dunkelgraue Symbole):

Der Einfluss von Toluol auf die SCR an dem V₂O₅-WO₃-TiO₂-Katalysator wird bei den Umsätzen deutlich. Eine Oxidation des Toluol tritt hier praktisch nicht auf. Erst ab einer Temperatur von 260 °C ist eine deutliche Abreaktion messbar. Dies lässt vermuten, dass NH₃ schneller an die aktiven Zentren des Katalysators adsorbiert und für die SCR zur Verfügung steht. Bis zu einer Temperatur von 220 °C verläuft der Umsatz des NO scheinbar ungestört wie mit dem Modell der separaten SCR berechnet. Bei höheren Temperaturen bleibt der NO-Umsatz jedoch konstant bei 0,6, während die berechneten Werte weiter ansteigen. NH₃ wird gegenüber der Rechnung stärker verbraucht, was zu einer Erhöhung des Umsatzes um 0,2 führt. Da die N₂O Selektivität über den gesamten Temperaturbereich um die 0,2 liegt, kann davon ausgegangen werden, dass dieses aus der Oxidation von NH₃ entsteht.

Dosierung von NO/NH₃ an Pt-TiO₂ (Abbildung 6.14):

Experimente an Pt-TiO₂-Katalysator für den Fall, dass NO und NH₃ vorhanden sind, sollen Rückschlüsse auf die dort ablaufenden Reaktionen geben. Während der simultanen Entfernung von NO und VOC ist dies zumindest der Fall, wenn die Temperatur nicht genügend hoch ist, um einen Vollumsatz an dem vorher durchströmten V₂O₅-WO₃-TiO₂-Katalysator zu erreichen. In den bereits dargestellten Experimenten konnte gezeigt werden, dass NH₃ bei genügend hohen Temperaturen im Überschuss abreagiert, daher für die SCR nicht mehr zur Verfügung steht, und signifikante Mengen N₂O entstehen.

In Abbildung 6.14 sind die Ergebnisse der Abreaktion von NO und NH₃ an Pt-TiO₂ dargestellt. Die Ergebnisse lassen auf drei Reaktionen schließen: a) Platin wurde zu Beginn der industriellen Anwendung der SCR als Katalysator verwendet und ist daher dafür bekannt, NO mit NH₃ zu reduzieren. b) Des Weiteren wurde an Platin die Selektive Katalytische Oxidation (SCO) von NH₃ zu N₂ und H₂O beobachtet, die unter anderem zur Entfernung des NH₃ in verschiedenen Prozessen verwendet wird (Gl. (3.3)). Diese Reaktion wird genauer bei Li und Armor (1997) beschrieben. Die dritte Möglichkeit, c) eine Oxidation zu N₂O bei Anwesenheit von NO an PtO-Al₂O₃, wurde ebenfalls bei diesen Untersuchungen beobachtet. Da bei den Experimenten mit NO und NH₃ an Pt-TiO₂ mehr NH₃ als NO abreagiert, wobei abhängig vom Anteil im Eintritt mehr oder weniger N₂O entsteht, ist eine Kombination aller drei Reaktionen wahrscheinlich. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen kann aus Mangel an speziell ausgerichteten Experimenten

hier nicht detaillierter herausgearbeitet werden und stellt eine interessante Fortsetzung der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche dar. Bei den bereits vorgestellten Ergebnissen ist bei Anwesenheit aller Komponenten an dem V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -Katalysator ebenfalls eine Bildung von N_2O zu beobachten, die bei der Bewertung nicht vernachlässigt werden darf.

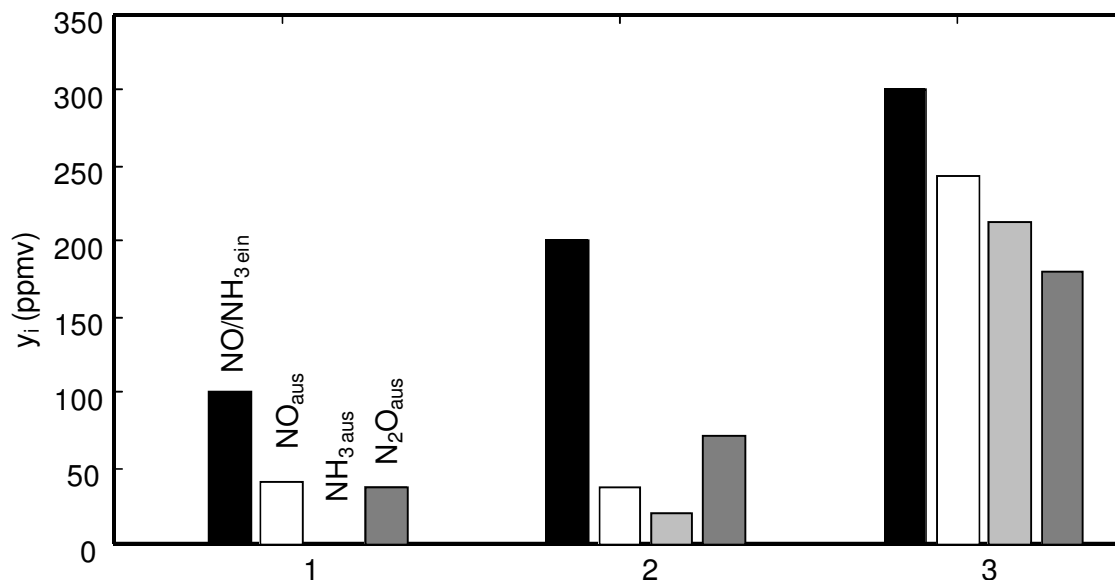


Abb. 6.14: Experimentelle Ergebnisse der Umsetzung von NO und NH_3 im Verhältnis 1:1 an $Pt-TiO_2$ -Katalysator mit unterschiedlichen Volumenanteilen im Eintritt ($v_{NO, NH_3, \text{ein}} = 1: 100 \text{ ppmv}, 2: 200 \text{ ppmv}, 3: 300 \text{ ppmv}$) in zylindrischen Schwammpackungen. $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{mod}, Pt-TiO_2} = 0,01 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $m_{\text{Kat}} = 0,129 \text{ g}$.

Zusammenfassende Diskussion:

In Abbildung 6.15 sind zur besseren Übersicht erneut die Umsätze für eine simultane Dosierung von NO , NH_3 und Toluol dargestellt (vgl. schwarze Symbole, Abbildung 6.13). Durch die bisher aufgeführten Ergebnisse lassen sich die Verläufe weitgehend interpretieren. NH_3 wird über den gesamten Temperaturbereich vollständig umgesetzt. Da dies bei Versuchen ohne Toluol ebenfalls zu beobachten ist, kann von einer Oxidationsreaktion zu N_2O ausgegangen werden. In welchem Maße NH_3 und NO gemeinsam zu N_2O reagieren und wie viel des zu Beginn dosierten NO mittels der SCR mit NH_3 zu N_2 reduziert wird, ist auf Basis der vorliegenden Ergebnisse jedoch nicht erklärbar.

Bis 230°C deutet die Zunahme des NO -Umsatzes darauf hin, dass ein Teil des N_2O tatsächlich aus NO entsteht. Ob durch direkte Oxidation oder durch Reaktion mit NH_3 , lässt sich hierbei nicht klären. Allgemein sind der überhöhte NH_3 Umsatz und die bei allen Temperaturen auftretende Entstehung von N_2O Merkmale der simultanen Gasreinigung, die eine industrielle Anwendung der Kombination der hier untersuchten Katalysatoren nicht einsetzbar erscheinen lassen.

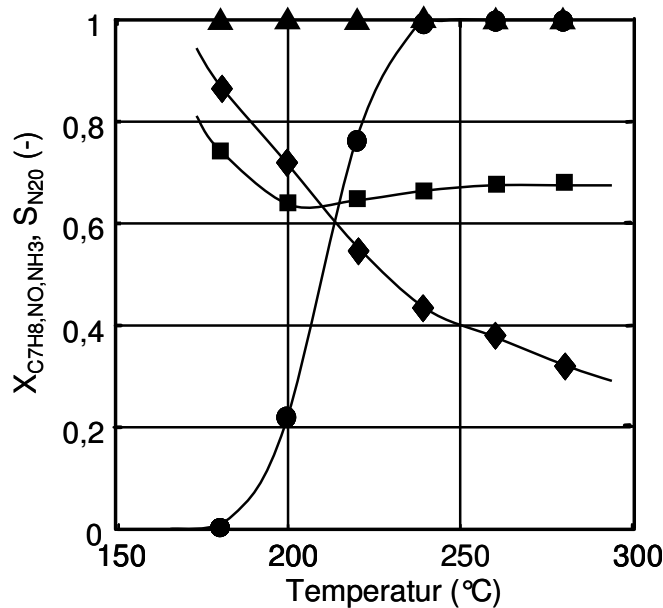


Abb. 6.15: Gemessene Umsätze und N_2O -Selektivität der kombinierten SCR und Toluoloxidation in Folge. $\tau_{mod, V_{2O_5-WO_3-TiO_2}} = 0,02 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$, $m_{kat, V_{2O_5-WO_3-TiO_2}} = 0,397 \text{ g}$, $m_{kat, Pt-TiO_2} = 0,129 \text{ g}$, $y_{C_7H_8, ein} = 100 \text{ ppmv}$, $y_{NO, NH_3, ein} = 400 \text{ ppmv}$. (■) X_{NO} , (▲) X_{NH_3} , (●) $X_{C_7H_8}$, (◆) S_{N_2O} , Kurven: Trend.

6.5 Ergebnisse der Messung der Verweilzeitverteilung

Die in den vorigen Kapiteln gezeigten Effekte, die beim Vergleich unterschiedlicher Katalysatorstrukturen und -anordnungen zu erkennen sind, können möglicherweise auf die Rückvermischung in Hauptströmungsrichtung zurückzuführen sein. Deshalb wurden zur quantitativen Beurteilung der Rückvermischung in verschiedenen Katalysatorstrukturen spezielle Versuche in einem Rohrreaktor durchgeführt, deren Ausführung und Auswertung in Kapitel 4.3 beschrieben sind. Anhand von Modellrechnungen mit den ermittelten Dispersionskoeffizienten kann abschließend der Anteil der durch die Struktur erzeugten Rückvermischung in die Bilanzierung des Flanschreaktors mit einbezogen werden.

Zur Entwicklung der Messmethode und zur Bereitstellung von Vergleichsdaten wurden zunächst die Verweilzeitverteilungen in Glaskugelschüttungen bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten gemessen und mit Daten aus der Literatur verglichen. Die experimentellen Ergebnisse sind im folgenden Kapitel dargestellt.

6.5.1 Glaskugelschüttungen

In einem Rohrreaktor werden Glaskugeln einheitlichen Durchmessers in einer Festbettanordnung platziert. Die Größenordnung der eingestellten Gasgeschwindigkeiten sind an den Versuchen zur Messung der katalytischen Umsetzung von Modellkomponenten orientiert ($u_{leer} = 0,8 - 25 \text{ cm/s}$). Die Temperatur wurde nicht über Raumtemperatur erhöht, um einen möglichst einfachen Aufbau der Versuchsanlage zu gewährleisten und die nötige Messzeit zu verkürzen. Die

Messgröße ist die Tracerkonzentration nach Durchströmen der Festbettschüttung in Folge eines Stoßsignals. Als Ergebnis resultiert die Änderung der statistischen Verteilung um einen Mittelwert der Verweilzeit, die sogenannte E-Kurve. Die aus Experimenten ermittelten E-Kurven sind in Abbildung 6.16 exemplarisch für eine Glaskugelschüttung mit einem mittleren Kugeldurchmesser von 1,4 mm dargestellt.

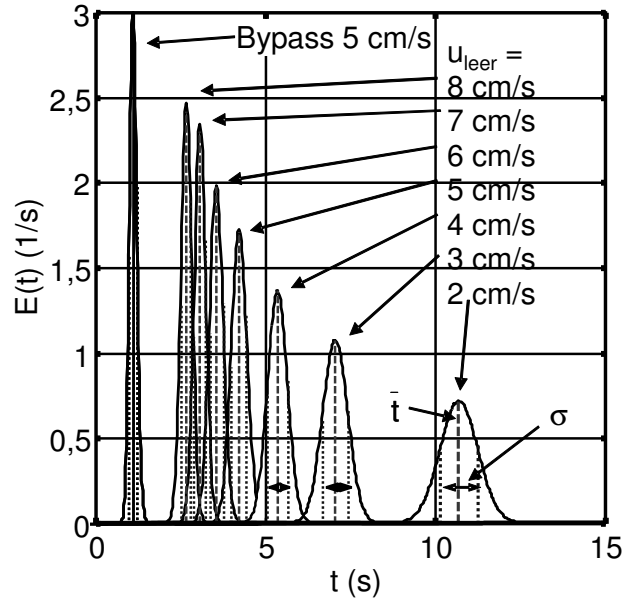


Abb. 6.16: Experimentell ermittelte Verweilzeitverteilungskurven einer Glaskugelschüttung ($d_p = 1,4 \text{ mm}$, $L = 400 \text{ mm}$) bei unterschiedlichen Leerrohrgeschwindigkeiten. (---) mittlere Verweilzeit, (...) Standardabweichung.

Die abgebildeten Kurven entsprechen je einer eingestellten Leerrohrgeschwindigkeit. Bei höherer Geschwindigkeit sinkt die Verweilzeit und die Abweichung von dem Mittelwert nimmt ab, zu erkennen an den schmaleren Verteilungskurven. Die Standardabweichung gibt an, in welchem Zeitabstand vom Mittelwert 68 % der eingegebenen Stoffmenge des Tracers den Detektor erreichen. Mit steigender Geschwindigkeit nähert sich das Antwortsignal dem Eingangssignal an. Über den Verlauf der Differenz zum Eingangssignal im Verhältnis zur Leerrohrgeschwindigkeit lässt sich die Verbreiterung der Verteilung und somit die Rückvermischung bestimmen. Auf Grund der Symmetrie der Verweilzeitverteilungskurven lassen sich des Weiteren Toträume, Kanalbildung oder Kurzschlussströmung ausschließen, da weder ausgeprägtes Tailing noch sekundäre Peaks zu erkennen sind. Die Messmethode ist daher geeignet, die Rückvermischung zu beurteilen, die ausschließlich auf die hydrodynamischen Effekte der Durchströmung unterschiedlicher Festbettstrukturen zurückzuführen ist.

Wie in Kapitel 4.3.4 vorgestellt wird die Verweilzeit im Messvolumen durch die Differenzbildung aus den Verweilzeiten der Bypass- und der Reaktormessung erhalten. Im Vergleich mit hydrodynamischen Verweilzeiten ist es möglich die Methodik auf ihre Plausibilität zu prüfen. In Abbildung 6.17 sind die gemessenen

mittleren Verweilzeiten im Vergleich mit der Berechnung hydrodynamischer Verweilzeiten aufgetragen.

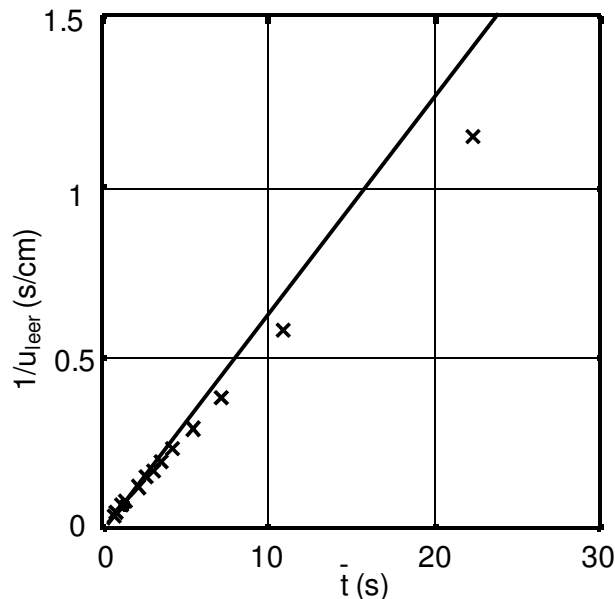


Abb. 6.17: Experimentell ermittelte mittlere Verweilzeiten einer (x) Kugelschüttung ($d_p = 1,4$ mm) in Abhängigkeit der reziproken Leerrohrgeschwindigkeit im Vergleich mit berechneten Kurven der hydrodynamischen Verweilzeit (-).

Die experimentellen Daten stimmen mit der Berechnung weitgehend überein. Die gemessenen mittleren Verweilzeiten sind 10 - 20 % größer als ihre Berechnungen. Dies ist auf den Labyrinthfaktor zurückzuführen, der den Molekülen einen längeren Weg durch die Schüttung als kürzest möglich aufzwingt. Die Streuung der Messwerte ist jedoch zu groß, um einen genauen Wert zu ermitteln. Besonders bei sehr geringen Gasgeschwindigkeiten kann als Fehlerquelle die Auswertungsmethode bei sehr breiten Verweilzeitkurven auftreten, bei denen die flache Steigung an den Enden der glockenförmigen Kurve eine gleiche Bearbeitung erschwert. Die Differenz zwischen der gemessenen und der hydrodynamischen Verweilzeit wird für die Ermittlung des Dispersionskoeffizienten nicht berücksichtigt, da speziell die Verteilung um die mittlere Verweilzeit verwendet wird.

Zur Darstellung der aus den Messungen resultierenden Dispersionskoeffizienten wird nachfolgend zusätzlich die Reynolds-Zahl verwendet. Dadurch können für eine Struktur einheitliche, von dem charakteristischen Durchmesser unabhängige Größen dargestellt werden. Da die Reynolds-Zahl auf die Leerrohrgeschwindigkeit bezogen ist, kann sie zum Vergleich von unterschiedlichen Strukturen dienen.

In Abbildung 6.18 ist der Dispersionskoeffizient für die experimentell untersuchten Kugelschüttungen dargestellt. Außer über die Leerrohrgeschwindigkeit ist über die Reynolds-Zahl aufgetragen, da nach der Berechnung von Wen und Fan (1975) (Gl. (3.39)) der Einfluss des charakteristischen Durchmessers entfällt und für alle

Durchmesser eine einzige berechnete Kurve entsteht. Dies vereinfacht den Vergleich von allen Kugelschüttungen.

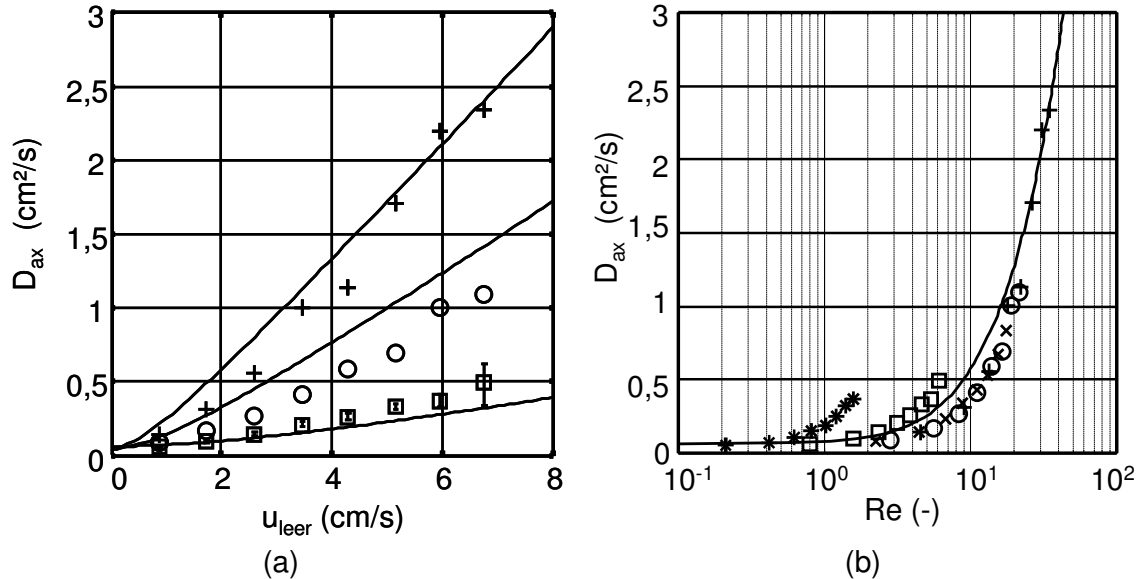


Abb. 6.18: Experimentelle Ergebnisse und Modellrechnung aus Verweilzeitverteilungsmessungen mit Glaskugelschüttungen ($d_p = 0,4 - 8$ mm) bei unterschiedlichen Leerrohrgeschwindigkeiten, Dispersionskoeffizient in Abhängigkeit der (a) Leerrohrgeschwindigkeit und (b) der Reynoldszahl. (+) 8 mm, (o) 5 mm, (x) 4 mm, (□) 1,4 mm, (*x) 0,4 mm, Kurven: Berechnung nach Wen und Fan (1975).

Anhand der Ergebnisse in Abbildung 6.18 (a) wird deutlich, dass sowohl die experimentell ermittelten als auch die nach dem Modell von Wen und Fan berechneten Dispersionskoeffizienten mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit zunehmen. Außerdem wird mit steigendem Kugeldurchmesser die Rückvermischung größer. Die teilweise signifikante Abweichung der experimentellen von den berechneten Dispersionskoeffizienten weist im untersuchten Bereich der Leerrohrgeschwindigkeit und des Kugeldurchmessers keinen eindeutigen Trend auf. Der Effekt des Kugeldurchmessers ist auf die bei größeren Kugeln geringere Anzahl von Zwickelvolumina im Bezug auf die durchströmte Länge der Kugelschüttung zurückzuführen. Das einzelne Zwickelvolumen lässt sich durch einen idealen Rührkessel beschreiben, sodass mit fallender Anzahl dieser Volumina die Rückvermischung und somit der Dispersionskoeffizient zunimmt. Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten ($u < 1$ cm/s) erfolgt Rückvermischung nur noch durch molekulare Diffusion, wodurch die Einflüsse des Kugeldurchmesser verschwinden.

Die Ergebnisse des Dispersionskoeffizienten der Kugelschüttungen in Abbildung 6.18 (b) zeigen im Verlauf nur geringe Abweichungen von der berechneten Kurve. Diese zeigt einen konstanten Anteil bei niedrigen Reynolds-Zahlen, wobei der Wert des Dispersionskoeffizienten ungefähr einem Drittel des binären Diffusionskoeffizienten entspricht. Es folgt ein Übergangsbereich, bis die Berechnung bei höheren Reynolds-Zahlen einen linearen Bereich zeigt, der im Zusammenhang

mit konvektiven Vorgängen entsteht. Die Werte für die mittlere Kugelgröße von 0,4 mm weichen von der Kurve ab. Dieses Phänomen eines frühen Anstiegs des Dispersionskoeffizienten bei sehr kleinen Kugeldurchmessern, im Gegensatz zum Verlauf des Modells nach Wen und Fan (1975), wurde bereits von Edwards und Richardson (1967) beobachtet. Edwards und Richardson führten den Effekt auf Kanalbildung in der Schüttung zurück, da bei einer breiten Partikelgrößenverteilung kleinere Partikel bzw. Kugeln leicht aus Zwickelräumen ausgespült werden können. Die experimentellen Werte der Kugelschüttungen mit größerem Durchmesser folgen dagegen dem Verlauf des Modells nach Wen und Fan (1975).

Nach dieser Überprüfung der Messmethode und auf der dabei entstandenen Datengrundlage kann die Rückvermischung in Schwämmen mit den Ergebnissen der Kugelschüttungen verglichen und diskutiert werden.

6.5.2 Schwämme

Analog zu Abbildung 6.17 ist in Abbildung 6.19 der Verlauf der mittleren Verweilzeit in Abhängigkeit der reziproken Gasgeschwindigkeit dargestellt. Die berechneten mittleren Verweilzeiten steigen mit sinkender Geschwindigkeit und unterscheiden sich deutlich von denen der Kugelschüttungen. Da Schwämme eine nahezu doppelt so hohe Porosität besitzen wie Kugelschüttungen, ist die Verweilzeit bei gleicher Leerrohrgeschwindigkeit ebenfalls nahezu doppelt so hoch. Der Labyrinthfaktor scheint niedriger als bei Kugelschüttungen, was auf Grund der Größe der Poren im Vergleich zu den Kugelzwischenräumen sinnvoll erscheint.

In Abbildung 6.20 sind die arithmetisch gemittelten experimentellen Ergebnisse des Dispersionskoeffizienten für unterschiedliche Schwammpackungen in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit und der Reynolds-Zahl analog zu Abbildung 6.18 dargestellt. Zur Mittelung werden jeweils drei Versuchsreihen verwendet, die sich wiederum aus jeweils drei Einzelmessungen zusammensetzen. Des Weiteren sind die experimentellen Ergebnisse des Dispersionskoeffizienten für eine Kugelschüttung mit einem mittleren Kugeldurchmesser von 1,4 mm dargestellt, da sich dieser charakteristische Durchmesser am ehesten mit denen der unterschiedlichen Schwammstrukturen vergleichen lässt und die anderen vermessenen Kugelschüttungen nach Kapitel 6.5.1 repräsentiert.

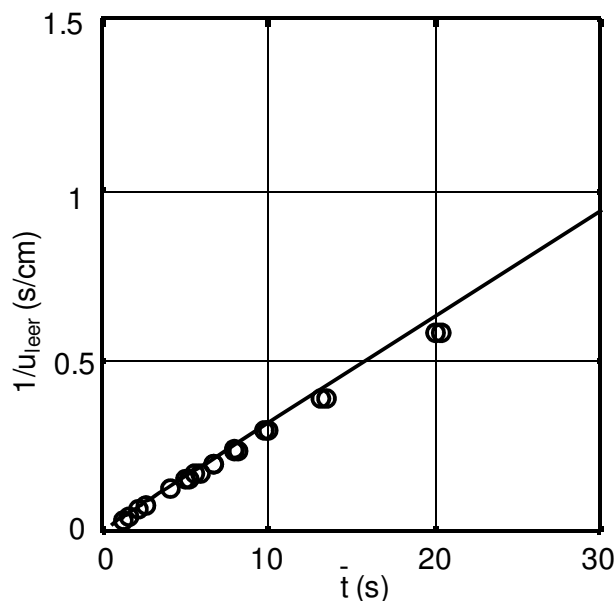


Abb. 6.19: Experimentell ermittelte mittlere Verweilzeiten von (o) Schwämmen (30 ppi) in Abhängigkeit der reziproken Leerrohrgeschwindigkeit im Vergleich mit berechneten Kurven der hydrodynamischen Verweilzeit (-).

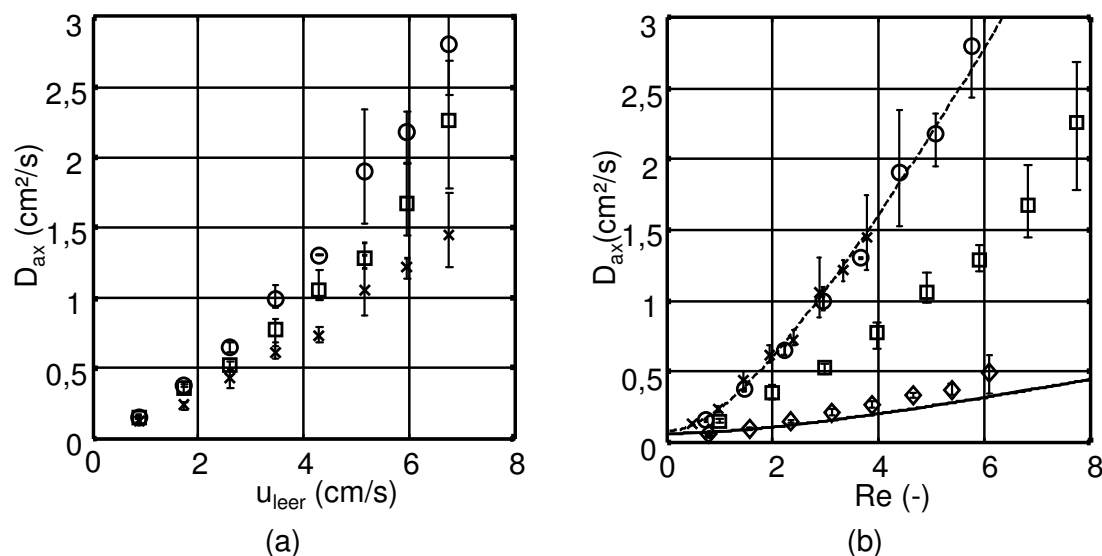


Abb. 6.20: Experimentelle Dispersionskoeffizienten von Schwämmen unterschiedlicher Porendichte in Abhängigkeit (a) der Leerrohrgeschwindigkeit und (b) der dimensionslosen Reynolds-Zahl im Vergleich mit einer Kugelschüttung und Modellrechnungen. (□) 20 ppi, (o) 30 ppi, (x) 45 ppi, (◇) Kugelschüttung $d_p = 1,4$ mm, Kurven berechnet nach Wen und Fan (1975) (—) Kugelschüttungen, (---) Schwämme angepasst, Parameter siehe Gl. (6.1).

Die niedrigste axiale Dispersion wird in den Schwämmen mit 45 ppi und einem charakteristischen Durchmesser d_{char} von 0,868 mm über den gesamten Geschwindigkeitsbereich gemessen. In den Schwammpackungen mit 20 ppi ($d_{\text{char}} =$

1,777 mm) ist die axiale Dispersion größer als in denen mit 45 ppi. Die größten axialen Dispersionskoeffizienten weist die Packung aus Schwämmen mit 30 ppi auf ($d_{\text{char}} = 1,323$ mm). Die Reihenfolge der 45 ppi und 30 ppi Schwämme erscheint sinnvoll, da hier, analog zum Modell für Kugelschüttungen, die axiale Dispersion mit dem charakteristischen Durchmesser zunimmt. Die Schwämme mit 20 ppi und dem größten charakteristischen Durchmesser passen nicht in dieses Schema. Durch die sehr grobporige Struktur der 20 ppi Schwämme könnten Kanaleffekte mit wenig gestörter Strömung in axialer Richtung dafür verantwortlich sein, da nur 4-5 Poren über den Durchmesser des Messvolumens auftreten.

Wie bei den Kugelschüttungen nimmt die Differenz des axialen Dispersionskoeffizienten zwischen den unterschiedlichen Schwämmen mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit zu. Bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten (1 cm/s) sind keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Schwammpackungen messbar. Wie bei den Kugelschüttungen ist in diesem Bereich die Rückvermischung nur noch auf molekulare Diffusion zurückzuführen.

Weiterhin zeigt sich, dass die Streuung zwischen den einzelnen Versuchsreihen mit zunehmender Geschwindigkeit größer wird (dargestellt als Fehlerbalken in Abbildung 6.20). Der relative Fehler bezogen auf den arithmetischen Mittelwert liegt insgesamt zwischen 10 und 40 %. Die starke Streuung ist vermutlich auf die nicht exakt reproduzierbare Fertigung und die übereinander gestapelte Anordnung der Schwämme zurückzuführen. Die von Schwamm zu Schwamm variierende Struktur mit teilweise geschlossenen Bereichen (Zellen) kann unterschiedliche Ergebnisse erzeugen, je nachdem wie die Kontaktflächen der Schwammproben aufeinander liegen.

Die in Abbildung 6.20 (b) über der Reynolds-Zahl dargestellten Dispersionskoeffizienten machen deutlich, dass die axiale Dispersion in Schwammpackungen größer ist als in einer Kugelschüttung, deren Partikeldurchmesser in etwa dem charakteristischen Durchmesser der Schwämme entspricht. Der Unterschied im Dispersionskoeffizienten wird dabei mit steigender Reynolds-Zahl größer. Ursache hierfür liegt zum einem in der höheren Porosität der Schwämme, durch welche höhere Verweilzeiten im System vorliegen (siehe Abbildung 6.17) und somit mehr Zeit für Dispersion zur Verfügung steht. Ein weiterer Grund könnte die stärker unregelmäßige Struktur der Schwammpackung gegenüber den relativ regelmäßiger geordneten Kugelpackungen sein. Diese führt möglicherweise zu ungleichmäßiger Durchströmung des Schwamms durch die Ausbildung einer Kernströmung und verursacht so größere axiale Dispersion.

Da für sehr kleine Reynolds-Zahlen nur die molekulare Diffusion Rückvermischung verursacht, verhalten sich in diesem Bereich Kugelschüttungen und Schwämme bezüglich der Dispersion identisch.

Bei dieser Art der Auftragung wird deutlich, dass sich die Dispersionskoeffizienten für den 30 und 45 ppi-Schwamm durch eine Kurve beschreiben lassen, ähnlich wie bei dem Modell für Kugelschüttungen. Der 20 ppi-Schwamm zeigt geringere axiale

Dispersion und liegt mit seinen Werten zwischen denen der Schwämme und der Kugelpackung. Um eine Korrelation für den axialen Dispersionskoeffizienten anzupassen, werden im Folgenden nur die experimentellen Daten der Schwämme mit 30 und 45 ppi verwendet.

In Abbildung 6.21 sind die bisher gezeigten Daten mit Ergebnissen aus Versuchen mit höheren Leerrohrgeschwindigkeiten ergänzt. In diesen zusätzlichen Versuchen wurden lediglich Schwämme mit 30 ppi und Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1,4 mm verwendet.

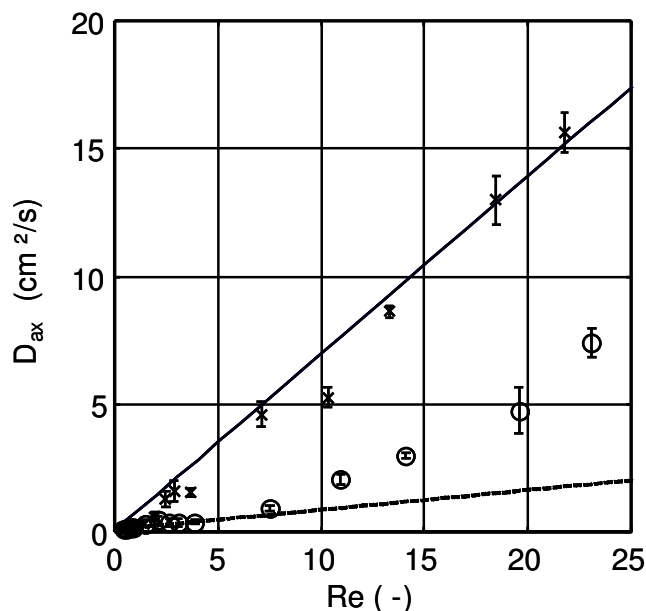


Abb. 6.21: Vergleich zwischen den experimentell ermittelten axialen Dispersionskoeffizienten von (x) Schwämmen (30 ppi) und einer (o) Kugelschüttung ($d_p = 1,4$ mm). Kurven berechnet nach Wen und Fan (1975) mit für Schwämme modifizierten Parameter siehe Gl. (6.1).

Sowohl Glaskugeln als auch Schwämme zeigen nach dem Modell von Wen und Fan (1975) bis $Re = 25$ einen linearen Zusammenhang zwischen dem Dispersionskoeffizienten und der Reynolds-Zahl. Die experimentellen Ergebnisse der Kugelschüttungen weichen im Gegensatz zu vorher gezeigten Ergebnissen ab $Re = 10$ von der Korrelation ab. Experimentell ergeben sich höhere Dispersionskoeffizienten als berechnet. Für den Fall der Schwämme ist es möglich, durch eine Anpassung der Parameterwerte das Modell von Wen und Fan (1975) für den gesamten angewendeten Re -Bereich zu verwenden. Für weitere Berechnungen wird das Modell mit diesen angepassten Parameterwerten verwendet, um den Einfluss der Rückvermischung in den verwendeten Reaktoren zur Messung der katalytischen Umsetzung zu bestimmen. Daher sind die Methode und das Ergebnis dieser Anpassung im Folgenden genauer beschrieben.

Als Grundlage zur Erstellung einer mathematischen Korrelation zur Beschreibung des Dispersionskoeffizienten in Schwämmen wurde eine Abhängigkeit angenommen,

wie sie im Modell von Wen und Fan (1975) für Kugelschüttungen berücksichtigt ist. Da Schwammpackungen oftmals ähnliches Verhalten wie strukturierte Packungen zeigen und schon erfolgreich mit analogen Modellgleichungen in Verbindung gebracht wurden (Kapitel 3.4.2), scheint die Annahme gerechtfertigt. Da sich Schwämme und Kugelschüttungen für kleine Reynolds-Zahlen im vorliegenden Fall nicht unterscheiden, wird für die Korrelation der gleiche Achsenabschnitt wie bei einer Kugelschüttung verwendet. Für die Abhängigkeit des axialen Dispersionskoeffizienten von der Geschwindigkeit und von dem charakteristischen Durchmesser wird folgender Ansatz analog zur Partikelschüttung verwendet:

$$D_{ax} = 0,3 \cdot D_m + \frac{a \cdot u \cdot d_{char}}{1 + b \cdot \frac{D_m}{u \cdot d_{char}}} \quad (6.1)$$

| | Partikel ⁽¹⁾ | Schwamm |
|---|-------------------------|---------|
| a | 0,5 | 4,48 |
| b | 3,8 | 2,40 |

(1 Wen und Fan(1975))

Die Faktoren a und b dienen als Parameter zur Anpassung der Gleichung an experimentelle Daten. Die Kurvenanpassung erfolgt mittels eines vorhandenen MatLab-Programms (sog. „cftool“) und ergibt für die Parameter bei Schwämmen die in Gleichung (6.1) angegebenen Werte. Die Leerrohrgeschwindigkeit und die charakteristische Länge sind dabei in der Reynolds-Zahl zusammengefasst. Die Genauigkeit, mit der die auf diese Weise ermittelten axialen Dispersionskoeffizienten mit den experimentellen Werten übereinstimmen (für Schwämme 30 und 45 ppi, s. o.), zeigt das Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,993$. Dies bedeutet, dass wegen der Varianz der experimentellen Daten über 99 % der Abweichung von der angepassten Kurve auf die Schwankung der Messwerte zurückzuführen ist.

6.6 Diskussion zur Rückvermischung und Modellierung teilweise rückvermischter Systeme

Basierend auf die in den vorigen Kapiteln gezeigten Ergebnisse der Anpassung kinetischer Parameter und der Messung der Verweilzeitverteilung in Schwämmen ist es möglich, die chemische Umsetzung in Filterreaktoren zu berechnen. Dafür werden die in Kapitel 3.5.3 beschriebenen Modelle verwendet.

Bei Reaktionen, deren Geschwindigkeit mit einem Potenzansatz erster Ordnung beschrieben werden kann, bietet sich das Dispersionsmodell an, das bereits zur Auswertung der Verweilzeitverteilungsmessungen benutzt wird. Reaktionen mit komplexeren Geschwindigkeitsansätzen lassen sich meist mit genügender Genauigkeit mit dem Zellenmodell beschreiben. Zur Interpretation der gemessenen Umsatzminderung bei durchströmten Schwammringen ist speziell die Rückvermischung für diese Geometrie von Interesse. Zu beachten ist, dass für eine Berechnung einige Annahmen getroffen werden müssen. Die Modelle sind für Systeme ausgelegt, die mit konstanter Geschwindigkeit durchströmt werden. Bei konstantem Volumenstrom ist das für Rohrreaktoren zutreffend. Bei ringförmigen Schwämmen, radial von außen nach innen durchströmt, erhöht sich dagegen die

Gasgeschwindigkeit in Hauptströmungsrichtung. In diesem Fall muss eine mittlere Geschwindigkeit ermittelt werden, wenn ein konstanter Wert für den Dispersionskoeffizienten verwendet werden soll. Die Methode, dies mittels eines virtuellen, zylindrischen Schwamms zu erreichen ist in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Zur Diskussion der folgenden Berechnungen ist es notwendig zu unterscheiden, dass die in den Verweilzeitverteilungsmessungen ermittelten Dispersionskoeffizienten und die daraus resultierte Anpassung die Abweichung der charakteristischen Durchströmung von zylindrischen Schwämmen von der von Partikel-, bzw. Glaskugelschüttungen beschreibt. Daher ist sie in der vorliegenden Arbeit nur für die Änderung der Struktur gültig, nicht jedoch für die unterschiedliche Anordnung (vgl. Abbildung 4.4). Experimentelle Messungen der Verweilzeitverteilung in den beiden verwendeten Reaktoren sind auf Grund ihrer Geometrie bei der hier verwendeten Methode nicht möglich, da der Filterreaktor im Vergleich ein deutlich größeres Leervolumen aufweist als der Rohrreaktor und das Verhältnis zum Volumen der Katalysatorstruktur keinen direkten Vergleich ermöglicht. Es ist anzunehmen, dass bei der Umlenkung der Strömung in Schwammringen Dispersion auftritt. Da bei der Umlenkung und beim Austritt in die Innenbohrung die geringsten Konzentrationen und gleichzeitig die höchsten Strömungsgeschwindigkeiten vorliegen, ist der Einfluss auf die chemische Umsetzung vermutlich als gering einzuschätzen. Demnach gilt für die Berechnung der teilweise rückvermischten Systeme eine ungestörte Durchströmung, mit Vernachlässigung der Dispersion außerhalb der Katalysatorstruktur, wie sie schematisch in Abbildung 6.22 dargestellt ist.

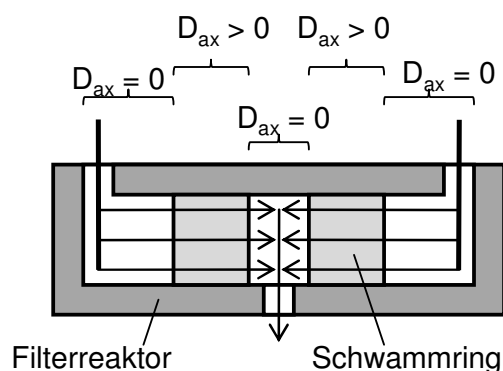


Abb. 6.22: Schematische Darstellung der für die Berechnung teilweiser Rückvermischung im Filterreaktor geltenden Beziehung zur Dispersion.

Für die Berechnung der Umsätze bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsbedingungen wird im Fall der Propenoxidation das Dispersionsmodell, für die SCR aufgrund der komplexen Kinetik das Zellenmodell verwendet. Für das Zellenmodell wird für die Anzahl der in Serie angenommenen Rührkessel der Zusammenhang aus Gleichung (3.38) verwendet. Die Dispersionskoeffizienten ergeben sich aus der im vorigen Kapitel angenäherten Korrelation (Gl. (6.1)). Da die eigenen Verweilzeitverteilungsversuche bei 20 °C durchgeführt wurden, muss der

errechnete Dispersionskoeffizient noch bezüglich der Temperatur umgerechnet werden, entsprechend einer Zunahme mit steigender Temperatur. Durch die Verwendung der Fuller-Gleichung (Gl. (6.2)) ist der Dispersionskoeffizient für andere Temperaturen bestimmbar. In Gleichung (6.3) ist die Berechnung des Dispersionskoeffizienten für eine vorgegebene Temperatur dargestellt (nach Einsetzen von Gleichung (6.2) in Gleichung (6.1)).

$$D_m(T) = D_m(T_0) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,75} \quad (6.2)$$

$$D_{ax} = 0,3 \cdot D_m(T_0) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,75} + \frac{4,48 \cdot u_{leer} \cdot d_{char.}}{D_m(T_0) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,75}} \cdot \frac{1}{1 + 2,4 \cdot \frac{u_{leer} \cdot d_{char.}}{D_m(T_0) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,75}}} \quad (6.3)$$

Die zur Berechnung der Bodensteinzahl verwendeten Größen sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Sie entsprechen den Bedingungen der Versuche zur Bestimmung des Umsatzes von Modellkomponenten bei 300 °C.

Die errechneten Bodensteinzahlen für die Partikelschüttung und den Schwammring unterscheiden sich stark. Dies ist vor allem auf die durchströmte Länge, aber auch auf die unterschiedliche Gasgeschwindigkeit zurückzuführen. Deren Effekt auf die Bodensteinzahl ist aufgrund ihres Einflusses auf den Dispersionskoeffizienten jedoch teilweise reduziert (Gl. 3.32 und Gl. 3.39).

Tab. 6.6: Zahlenwerte zur Bestimmung der Bodensteinzahl bei 300 °C und 1 bar.

| | | Partikel (axial) | Schwammring |
|-----------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| $d_{char}^{1)}$ | µm | 500 | 1323 |
| L | cm | 5 | 1.5 |
| D_m | m ² /s | $7,5 \cdot 10^{-5}$ | $7,5 \cdot 10^{-5}$ |
| u | m/s | 0,22 | $8,12 \cdot 10^{-3}$ |
| D_{ax} | m ² /s | $3,782 \cdot 10^{-5}$ | $2,521 \cdot 10^{-5}$ |
| Bo | - | 291 | 4,83 |

1) Für Schwämme gilt $d_{char} = dF + t$ (siehe Gl. (3.8))

Für die Partikelschüttung wird eine Bodensteinzahl von weit über 100 berechnet. Dies bedeutet nach gängigen Kriterien, dass die Rückvermischung vernachlässigt und der Reaktor wie ein idealer PFR modelliert werden kann. Die niedrige Bodensteinzahl für den Schwammring zeigt dagegen, dass dies dort nicht gilt.

Eine Berechnung der Umsätze von NO bzw. Propen unter Einbeziehung der Rückvermischung in Form des Dispersions- bzw. Zellenmodells kann im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten zeigen, ob sich die gemessene Umsatzminderung im Schwammring durch die Rückvermischung erklären lässt. In Abbildung 6.23 ist das Ergebnis dieser Berechnung dargestellt. Für die Ermittlung des NO-Umsatzes mittels der SCR wird eine Kaskade von 3 Rührkesseln

angenommen, während für die Umsatzberechnung für Propen die Bodensteinzahl aus Tabelle 6.6 in der analytischen Lösung von Wehner und Wilhelm (1956) verwendet wird. Zum Vergleich sind neben den experimentellen Daten die Umsatzkurven für die Modelle eines idealen PFR und eines Rührkessels dargestellt.

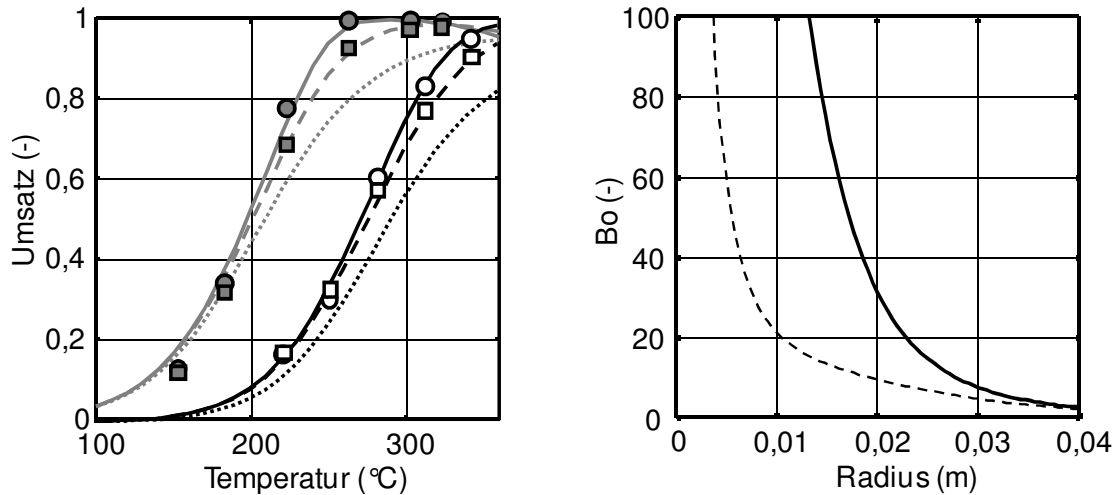


Abb. 6.23: Links: Experimentelle und berechnete Umsätze von NO und Propen (grau: NO, schwarz: C₃H₆, Symbole experimentell in Schwämmen: (o) zylindrisch, (□) ringförmig, Kurven mit Modellen berechnet: (-) Modell PFR ($Bo \rightarrow \infty$), (--) Dispersionsmodell auf Basis gemessener D_{ax} -Werte, (···) Modell idealer Rückvermischung ($Bo \rightarrow 0$)). Rechts: Fallbeispiel für konstanten Volumenstrom und konstantes Schwammvolumen d. h. quadratisch zunehmende Länge bei sinkendem Radius ((-) Kugelschüttung, (--) Schwammring).

Das Ergebnis der Berechnung zeigt, dass unter Einbeziehung der Rückvermischung die gemessenen Umsätze gut wiedergegeben werden. Die berechneten Kurven für das teilweise rückvermischte System liegen unabhängig von dem gewählten Modell zwischen den idealen Reaktormodellen. Der Einfluss der Modellauswahl wird in Kapitel 4.2.2 diskutiert und wird als geringer als die Messgenauigkeit angenommen. Demnach können die niedrigeren Umsätze in Schwammringen tatsächlich durch die Rückvermischung gedeutet werden. Da die Verweilzeitverteilungsmessungen bei Raumtemperatur und in einem Rohrreaktor durchgeführt wurden, ist nicht nachvollziehbar, ob die Rückvermischung nur durch die Diffusion und lineare Durchströmung entsteht, oder ob andere Effekte, besonders die erzwungene Richtungsänderung der Strömung zusätzlich eine Rolle spielen. Das Verhalten im Laborreaktor ist durch die dargestellten Methoden zumindest im Bereich der durchgeführten Experimente mathematisch beschreibbar.

Das Ausmaß der Rückvermischung von zylindrischen Schwamm packungen im Vergleich zu Partikelschüttungen ist über die Bodensteinzahl für Reaktorfüllungen identischen Volumens beschreibbar. Die Porosität ist dabei nicht berücksichtigt, d. h. Einflüsse von Katalysatordichte auf die Reaktionstechnik o. ä. sind nicht in die Betrachtung integriert. Bei konstanten Werten von Volumen und Volumenstrom

ändert sich mit dem Durchmesser die Querschnittsfläche und dazu reziprok die Durchströmungsgeschwindigkeit. Das Ergebnis dieser rechnerischen Betrachtung für die Bodensteinzahl ist in Abbildung 6.23 (rechts) dargestellt.

Im Vergleich zylindrischer Schwammpackungen mit einer Schüttung aus Partikeln kann der Verlauf der Rückvermischungsgrade in drei Bereiche unterteilt werden.

- Große Radien ($> 0,04$ m), bzw. kleine Gasgeschwindigkeiten: Beide Reaktorstrukturen sind ähnlich stark rückvermischt. Die Umsatzverläufe sind nahezu identisch.
- Mittlere Radien ($0,01 - 0,04$ m): Die beiden Reaktorstrukturen ergeben unterschiedliche Rückvermischung. In Schwämmen tritt eine höhere Rückvermischung auf, so dass geringere Umsätze als im Festbett erreicht werden.
- Kleine Radien ($< 0,01$ m): Bei hohen Gasgeschwindigkeiten sind beide Systeme kaum rückvermischt und als Rohrreaktor mit Kolbenströmung beschreibbar.

Der Einfluss der Struktur (Schwamm-Partikelschüttung) ist gering gegenüber dem Einfluss der Anordnung (zylindrisch-ringförmig). Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit ringförmigen Schwämmen entsprechen nach dem Modell des virtuellen Schwamms mit Gasgeschwindigkeit und durchströmter Länge den Verhältnissen analog dem ersten obengenannten Bereich ($> 0,04$ m). Deshalb hätte der Einsatz von Partikeln in einer ringförmigen Anordnung eine ähnliche Umsatzminderung gegenüber der axialen Anordnung zur Folge. Abbildung 6.23 eignet sich demnach zur Ermittlung der geeigneten Geometrie im Hinblick auf die Vermeidung von Rückvermischung.

7 Betrachtungen zum Einsatz keramischer Schwämme in einem Filterreaktor

In Laborversuchen konnte gezeigt wurde, dass der Einsatz keramischer Schwämme zur Entfernung gasförmiger Komponenten in Gas-Partikel-Filtern möglich ist. Unter Berücksichtigung der Rückvermischung in Hauptströmungsrichtung konnten Ansätze formuliert werden, welche die Vorgänge näherungsweise mathematisch beschreiben. Anders als mit katalytisch imprägnierten Filterkerzen wurden jedoch bislang keine Untersuchungen unter Bedingungen realer schadstoffhaltiger Gase durchgeführt. Derartige Untersuchungen mit katalytisch imprägnierten Filterkerzen, z. B. von Hackel (2007) und Bonte et al. (2002), zeigen die Einsetzbarkeit des Konzeptes eines multifunktionellen Reaktors in der Rauchgasreinigung. Die Verwendung von keramischen Schwämmen allgemein sowie die simultane Umsetzung von VOC neben NO_x in der Rauchgasreinigung im Speziellen werden im Folgenden anhand von Berechnungen und Abschätzungen diskutiert.

Im Mittelpunkt stehen dabei die folgenden Aspekte:

- Anwendbarkeit hinsichtlich hoher Umsätze für die Einhaltung geforderter Emissionsgrenzwerte,
- Höhe des zusätzlichen Druckverlustes durch Schwämme zu dem der Filterkerzen,
- mechanische Stabilität bei einem Druckstoß in entgegengesetzter Strömungsrichtung, wie er zur Abreinigung des Filterkuchens benutzt wird,
- Mögliche weitere Anwendungen von katalytischen Schwämmen im Bereich der Gasreinigung und -konditionierung.

Die in Kapitel 6.4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass eine kombinierte Reinigung von NO_x und VOC mit den hier verwendeten Katalysatoren nicht sinnvoll erscheint, da signifikante Mengen des zu vermeidenden N_2O entstehen, während gleichzeitig größere Mengen Ammoniak verbraucht werden. Der Einsatz eines entweder mit $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ oder mit Pt-TiO_2 katalytisch imprägnierten Schwamms für die Entfernung nur einer der beiden Komponenten ist denkbar. Für diese getrennten Fälle sind in Abbildung 7.1 die Umsätze über die Temperatur anhand der in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Parameter dargestellt, wobei die Katalysatormengen für eine reale Filtrationsgeschwindigkeit von 4 cm/s und einen Betriebsbereich von 260 – 300 °C angepasst wurden.

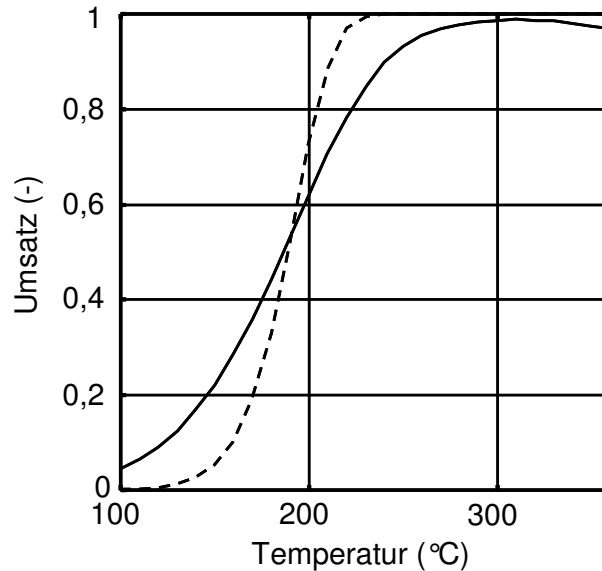


Abb. 7.1: Berechnete Umsätze von (-) NO und (--) Toluol als Modellkomponenten jeweils separat für einen multifunktionellen Filterreaktor. $y_{NO,NH_3,ein} = 500$ ppmv, $y_{C_7H_8,ein} = 100$ ppmv, $y_{O_2,ein} = 3$ Vol.-%, $\tau_{mod,SCR} = 0,05$ g·s/cm³, $\tau_{mod,VOC} = 0,0025$ g·s/cm³. Katalysator $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ für NO und $Pt-TiO_2$ für Toluol.

Als einzelne katalytische Stufe zur Entfernung einer der Komponenten alleine erweist sich nach den Berechnungen der Einsatz keramischer Schwämme als möglich. Für die dargestellte Umsetzung von 100 ppm Toluol bzw. 500 ppm NO sind bei den hier verwendeten Katalysatoren jedoch unterschiedliche Mengen nötig. Die Oxidation der VOC benötigt nur ca. den zwanzigsten Teil der Menge $Pt-TiO_2$, die an $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ für die SCR zur Verfügung stehen müsste.

Da keramische Schwämme selbst einen geringen spezifischen Druckverlust besitzen und außerdem bei der Filtration typischerweise geringe Gasgeschwindigkeiten vorliegen, sind die bei der Anwendung zu erwartenden Druckverluste nicht absolut hoch zu erwarten, müssen jedoch im Vergleich zu monolithischen Wabenkörpern betrachtet werden. Die Höhe des gesamten Druckverlustes ist ein Kriterium, was sich über den Energiebedarf direkt auf die Betriebskosten auswirkt und daher für eine mögliche technische Anwendung relevant ist.

In Abbildung 7.2 sind Messwerte aus Experimenten mit durchströmten Schwammringen dargestellt. Zur Ermittlung des Druckverlustes bei Reaktionstemperatur (300 °C) wurden nichtimprägnierte Schwämme unterschiedlicher Porendichte verwendet. Beispielhaft sind Messdaten eines Experimentes mit einem imprägnierten Schwamm einer Porendichte von 30 ppi ebenfalls dargestellt, unter der Annahme, dass die Porendichte keinen Einfluss auf die Umsetzung hat, was nach Kapitel 6.1 gerechtfertigt scheint.

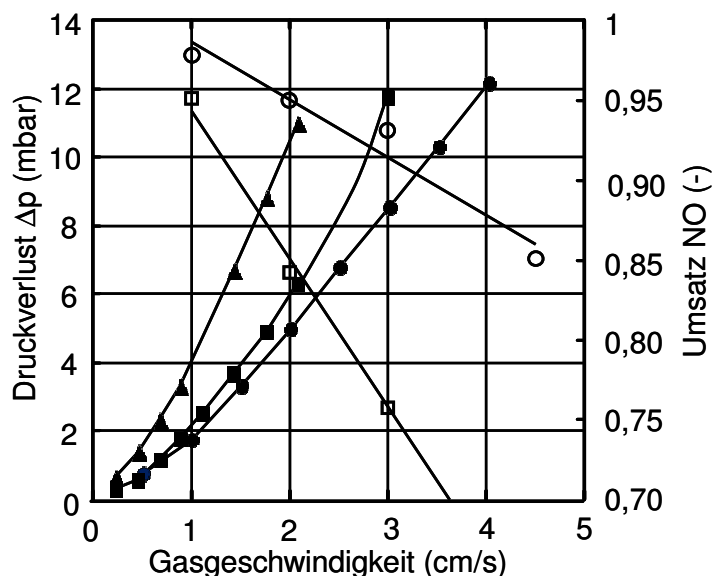


Abb. 7.2: Gemessene NO-Umsätze ((□) 260 °C (○) 300 °C, 30 ppi, $m_{Kat} = 0,9$ g, $\tau_{mod} = 0,015-0,037$ g·s/cm³, $y_{NO,NH_3,ein} = 500$ ppmv, $y_{O_2} = 3$ Vol.-%) und Druckverluste (bei 300 °C, (▲) 45 ppi (■) 30 ppi (●) 20 ppi) in einer Anordnung als Schwammring bei unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten an der Schwammaußenfläche. Symbole: Messergebnisse, Kurven: Trend.

Die Messergebnisse beschreiben einen Betriebsbereich, der von dem geforderten Umsatz, dem Druckverlust und der Gasgeschwindigkeit begrenzt wird. Sie zeigen, dass hohe Gasvolumenströme eingestellt werden können, dabei der Druckverlust steigt, während der Umsatz deutlich abnimmt. Letzteres ist besonders bei geringeren Temperaturen zu beobachten. Das Optimum, bei geringen Druckverlusten hohe Umsätze zu erzielen, verlangt demnach geringe Gasgeschwindigkeiten, höhere Katalysatormassen bzw. eine größere Anzahl von Filterkerzen. Diese beiden dargestellten Beispiele zeigen, dass eine Abschätzung von Kosten aufgrund Katalysatormenge und Anzahl der Filterkerzen gegenüber den Betriebskosten durch den entstehenden Druckverlust möglich sein sollte, wie sie schon bei der Filtration alleine üblich ist.

Der Zusammenhang von Druckverlust und NO-Umsatz bei verschiedenen Katalysatoranordnungen wird in Abbildung 7.3 verglichen. Für ringförmige Schwämme liegen Messergebnisse aus der vorliegenden Arbeit vor, für katalytisch imprägnierte Filterkerzensegmente und Partikel in Festbettanordnung aus der Arbeit von Hackel (2007). Der Betriebsbereich einer herkömmlichen Wabenanordnung (Tail-End Anordnung, Kanaldurchmesser 2 - 3 mm) ist abgeschätzt (Schaub et al. 2003, Forzatti 2001).

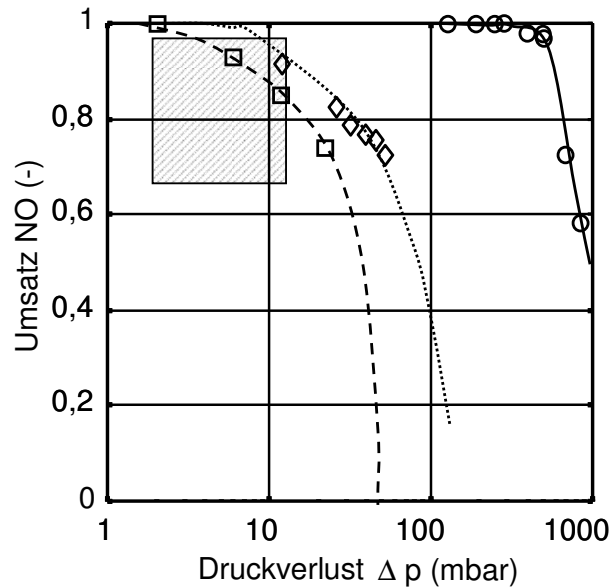


Abb. 7.3: Vergleich des NO-Umsatzes in Abhängigkeit des Druckverlusts für unterschiedliche Katalysatorstrukturen. (□) Schwamm Messdaten der vorliegenden Arbeit, (o) Partikel und (◇) Filterkerze Messungen Hackel (2007) $\tau_{mod} = 0,1 - 1 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, (■) Wabenkörper (Betriebsbereich abgeschätzt). Symbole: Messergebnisse, Kurven: Trends.

Die Festbettanordnung weist bei den notwendigen hohen Umsätzen im Vergleich zu Wabenkörpern und Schwämmen einen vielfach höheren Druckverlust auf. Die Hintergründe basierend auf unterschiedlicher Porosität und Turbulenzverhalten der Strömung sind in Kapitel 3.4.2 erklärt. Katalytisch imprägnierte Schwämme im Innenvolumen einer Filterkerze besitzen hingegen einen mit herkömmlichen Wabenkörpern vergleichbaren Druckverlust. Die Zunahme bei geringeren Umsätzen aufgrund steigender Gasgeschwindigkeit ist bei einem Wabenkörper vermutlich geringer, was einen entsprechend breiteren Betriebsbereich ermöglicht. Der Druckverlust ist beim Schwamm wegen der durchströmten Länge aber maßgeblich vom Durchmesser der Innenbohrung abhängig (s. u.).

Zusätzlich zum Druckverlust ist die mechanische Stabilität des Schwammrings von der Größe der Innenbohrung abhängig. Bei einem kleinen Kanal im Inneren des Schwammrings können sich beim gegenläufigen Druckstoß zur Abreinigung des Filterkuchens lokal hohe Drücke aufbauen und möglicherweise Schäden verursachen. Daher ist eine große Innenbohrung von Vorteil. Ist sie jedoch zu groß, wird nicht nur die Dicke des Rings zu gering um ihn schadfrei einzubauen, sondern auch die nutzbare Oberfläche verringert sich deutlich. Dadurch erhöht sich die Schichtdicke des aufzubringenden Katalysators, möglicherweise bis zu einer Dicke, bei der durch Erschütterungen oder Druckstöße Katalysator abplatzt oder, wie typisch für einen Wabenreaktor, eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport eintritt. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 7.4 der Durchmesser der Innenbohrung und seine Auswirkung auf die Zunahme der Schichtdicke bei

konstanter Katalysatormasse und auf die Katalysatormasse bei konstanter Schichtdicke dargestellt.

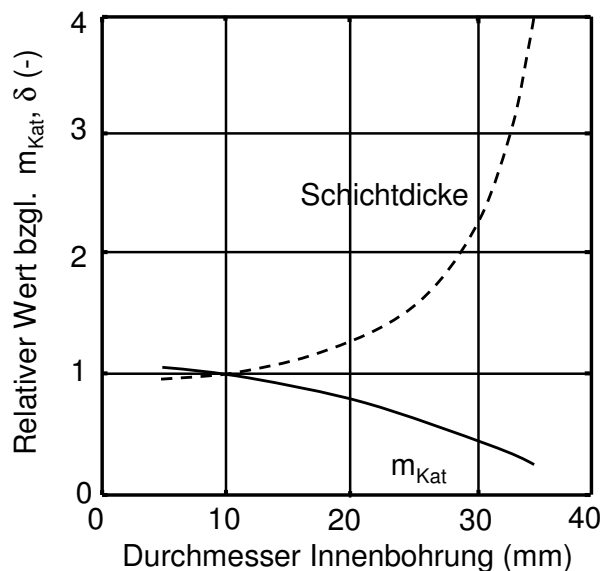


Abb. 7.4: Änderung der (—) Katalysatormasse (bei konstanter Schichtdicke) bzw. der (---) Schichtdicke (bei konstanter Katalysatormasse) in Abhängigkeit des Durchmessers der Innenbohrung, bezogen auf die in den Experimenten verwendete Ringform ($d_i = 10 \text{ mm}$, $d_a = 40 \text{ mm}$).

Mit einer deutlichen Vergrößerung der Innenbohrung verändern sich die Katalysatormasse bzw. die Schichtdicke überproportional. Außerdem sind Ringe mit einem Innendurchmesser von über 20 mm vermutlich zu instabil und verlieren einen großen Teil ihrer für Katalysator zur Verfügung stehenden Oberfläche. Bei einer Vergrößerung des Durchmessers der Innenbohrung auf 15 mm entsteht eine Änderung der Katalysatormasse bzw. der Schichtdicke von ca. 10% im Bezug auf die in den Experimenten verwendeten Proben. Eine solche Veränderung erscheint tolerierbar, zudem die äußere Oberfläche gut über die Porendichte in Grenzen zu steuern ist. Der genaue Zusammenhang zwischen den äußeren Schwammmerkmalen, der nötigen Katalysatormasse bei vorliegenden Gasgeschwindigkeiten und der Stabilität bei Einbau und Betrieb ist bisher nicht überschaubar.

Genauso wie für die technische Auslegung fehlen für weitere Einsatzmöglichkeiten spezifische Untersuchungen und Experimente. Einige mögliche Anwendungen sind in Kapitel 3.3 bereits aufgeführt. Der Einsatz keramischer Schwämme kann in diesem Zusammenhang nicht allgemein als Alternative gelten, es bieten sich aber besonders für die Gasreinigung in kleineren Anlagen Möglichkeiten zur Prozessintensivierung. Zum Beispiel in Krematorien, bei Katalysatorherstellern oder der energetischen Verwertung organischer Abfälle aus Schlachtereien und Sägewerken kann in Zukunft eine Nachfrage entstehen. Bei der dezentralen Energiegewinnung aus Biomasse (z. B. Vergasung) erweitert sich das Anwendungsgebiet von Reinigungs- zu Konditionierungsverfahren. Auf der Basis der

in dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse können Reaktionen wie die Ammoniak- oder Teerzersetzung in Synthesegasen und die bevorzugte Oxidation zur Entfernung von CO für weitere technische Anwendungen in Betracht gezogen werden.

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Aus den vorgestellten experimentellen und rechnerischen Ergebnissen können in Anbetracht der Zielsetzung folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Umsetzung von Komponenten in Gasmischungen:

- Keramische Schwämme können erfolgreich mit katalytisch aktivem Material für die Gasreinigung beschichtet werden.
- Ergebnisse in Schwammringen zeigen, dass die Anordnung eines katalytisch imprägnierten Schwamms im Inneren einer keramischen Filterkerze eine ausreichende katalytische Aktivität bereitstellt. Daher erscheint es möglich, geringe Konzentrationen von Schadstoffen (NO, Propen, Toluol) im Rauchgas bei typischen Bedingungen der Filtration nahezu vollständig und bei geringem zusätzlichem Druckverlust umzusetzen.
- Die durchgeführten Experimente in Festbettanordnungen eignen sich zur Bestimmung der Parameter einer intrinsischen Kinetik unter Verwendung eines vereinfachten PFR-Modells und Ansätzen der Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Literatur.

Im Einzelnen konnte experimentell festgestellt werden:

- Bei gleicher Verweilzeit weisen axial durchströmte katalytische Partikel und Schwämme denselben Umsatz auf und können damit beide zur Ermittlung kinetischer Parameter verwendet werden.
- In Schwammringen treten geringere Umsätze als in Festbettanordnung auf, was vermutlich auf Rückvermischung zurückzuführen ist. Mögliche Ursachen hierfür sind die für die Filtration typisch niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten und als Folge nicht vernachlässigbare Diffusion entlang des Konzentrationsgradienten sowie die erzwungene Änderung der Strömungsrichtung.
- Eine simultane Minderung von NO und flüchtigen organischen Komponenten (VOC) erscheint wegen der Erzeugung von N_2O bei Verwendung eines Pt-TiO₂-Katalysators zusätzlich zum V₂O₅-WO₃-TiO₂-Katalysator nicht sinnvoll, obwohl die Modellkohlenwasserstoffe separat mit ausreichend hoher Geschwindigkeit und Selektivität zu CO₂ und H₂O umgesetzt werden. Eine Kombination von zwei geeigneten Katalysatoren, im Filtermaterial einerseits und auf einem Schwamm im Innenvolumen andererseits, scheint aber prinzipiell möglich.

Bestimmung der Verweilzeitverteilung in Schwämmen:

- Die entwickelte Methode zur Messung der Verweilzeitverteilung eignet sich zur Untersuchung der Rückvermischung in unterschiedlichen Strukturen in einem rohrförmigen Messvolumen bei geringen Gasgeschwindigkeiten, bei Raumtemperatur und nahe atmosphärischem Druck. Referenzmessungen mit

Glaskugelschüttungen zeigen bei höheren Geschwindigkeiten ($u > 10$ cm/s) tendenziell höhere Werte des Dispersionskoeffizienten als nach Korrelationen in der Literatur zu erwarten.

- Die Strömung in keramischen Schwämmen ist generell stärker rückvermischt als in Kugelschüttungen. Bezogen auf die charakteristischen Längen (Partikeldurchmesser d_p bzw. Summe aus Fenster- und Stegdurchmesser $d_F + t$) besitzen die untersuchten Strukturen jeweils einen charakteristischen Zusammenhang. Schwämme mit der niedrigsten Porendichte von 20 ppi fallen dabei heraus. Sie weisen eine für Schwämme geringere Rückvermischung auf, was vermutlich auf die geringe Anzahl von Poren über den durchströmten Querschnitt zurückzuführen ist.
- Es ist möglich, durch Anpassung von zwei Parametern die experimentellen Daten aus Messungen der Verweilzeitverteilung von Schwämmen (30 und 45 ppi) mit einer Korrelation wiederzugeben, die analog für Kugelschüttungen in der Literatur vorhanden ist.

Modellentwicklung für rückvermischte Systeme und Rechnungen zum Einfluss der Rückvermischung auf die katalytische Umsetzung:

- Im nicht-rückvermischtem System können mit einem vereinfachten PFR-Modell kinetische Parameter ermittelt werden, mit deren Hilfe der Reaktionsfortschritt für variierte Reaktionsbedingungen und verschiedene Modellkomponenten errechnet werden kann. Die Kinetiken aus vorangegangenen Arbeiten und aus der Literatur können damit bestätigt werden.
- Bei Auftreten von Rückvermischung ist eine Berechnung der Konzentrationsänderung mittels geeigneter Modelle möglich. Die Beschreibung der Rückvermischung als axiale Dispersion eignet sich für einfache Potenzansätze der Reaktionsgeschwindigkeit, während das Zellenmodell für kompliziertere Ansätze wie für die Reduktion von NO zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.
- Für die kombinierte katalytische Entfernung von NO und Toluol als Modellkomponenten für VOC an in Serie platzierten katalytischen Schwämmen kann derzeit kein Modell erstellt werden, da Nebenreaktionen auftreten, für die zunächst ein Reaktionsnetzwerk erstellt werden muss.
- Aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen mit dem Reaktormodell ist es möglich, andere Anwendungen des multifunktionellen Filterreaktors bei bekannter intrinsischer Kinetik rechnerisch zu behandeln.

An weiterführenden Fragestellungen sind aus der vorliegenden Arbeit entstanden:

- Aus Mangel an geeigneten Schwammproben und angesichts begrenzter experimenteller Variationsmöglichkeiten war es nicht möglich, den Einfluss der Rückvermischung in axial durchströmten Schwämmen nachzuweisen. Dazu

- sind Proben mit hoher Querschnittsfläche notwendig, um die langsamen Gasgeschwindigkeiten bei kurzer durchströmter Länge zu realisieren.
- Andere mathematische Methoden und computergestützte Rechnungen können verwendet werden, um eine einheitliche Beschreibung teilweise rückvermischter Reaktorsysteme zu ermöglichen. Dabei ist ein höherer Detaillierungsgrad denkbar, oder der Einsatz von Programmen mit vorgefertigten Rechenmethoden. Dazu ist eine breite Modelldiskriminierung anhand Relevanz- und Fehlerkriterien nötig.

Ein Teil dieser Fragestellungen kann möglicherweise in laufenden Teilprojekten der Forschergruppe „Feste Schwämme“ (FOR 583) geklärt werden.

9 Zusammenfassung

Keramische Schwämme, in der Literatur auch offenzellige Schäume genannt, sind hochporöse, monolithische Strukturen, deren feste und fluide Phase sich kontinuierlich durchdringen. Ihre charakteristischen Eigenschaften, darunter geringer spezifischer Druckverlust, hohe Stoff- und Wärmeübergangseigenschaften und eine Permeabilität in alle Richtungen, prädestinieren den Einsatz fester Schwämme für verschiedene Anwendungen in der Verfahrenstechnik. Besonders Reaktionen mit der Forderung nach niedrigem Druckverlust (z. B. kurze Kontaktzeiten, hoher Volumenstrom), bedeutender Wärmetönung oder katalysierte Mehrphasenprozesse können bei Verwendung von Schwämmen möglicherweise effizienter durchgeführt werden.

Zur Etablierung keramischer Schwämme in der Reaktionstechnik fehlen derzeit wichtige Berechnungsgrundlagen und Erfahrungen. Daher ist es nötig, für verschiedene Gebiete der Reaktionstechnik Schwämme zu charakterisieren und reaktionstechnische Kenngrößen zu formulieren. Um eine umfassende Untersuchung durchzuführen wurde an der Universität Karlsruhe (TH) die DFG-Forschergruppe FOR 583 gegründet, die in separaten Gruppen spezielle Eigenschaften der Schwämme erforscht.

Die in dieser Dissertation dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf eine Anwendung keramischer Schwämme im Inneren eines Gas-Partikel-Filters zur katalytischen Entfernung von gasförmigen Schadstoffen aus Rauchgasen. Als Beispielreaktion dient die selektive katalytische Reduktion (Selective Catalytic Reduction, SCR), die aus früheren Untersuchungen auf dem Gebiet gut bekannt ist (Hackel 2007). Des Weiteren wird die Oxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) untersucht. Zur mathematischen Modellierung der Reaktorsysteme wird zusätzlich die Propen-Oxidation genutzt, die üblicherweise mit einfachen Ansätzen beschrieben werden kann. Die Besonderheiten der Anwendung sind geringe Strömungsgeschwindigkeiten ($< 5 \text{ cm/s}$), niedrige Konzentrationen ($< 500 \text{ ppmv}$) bei gleichzeitig möglichst geringen Druckverlusten. Die Anwendung von Schwämmen verspricht eine Einsparung von Raum und Investitionen, was speziell bei kleinen und mittleren Anlagen, z. B. bei der dezentralen Verbrennung oder Vergasung von Biomasse, als lohnend erscheint.

Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit waren sowohl wissensbasierte Untersuchungen charakteristischer Schwämmeigenschaften im Rahmen einer DFG-Forschergruppe (FOR 583), speziell der Rückvermischung, als auch das Abschätzen des Potentials zur technischen Anwendung.

Dazu sollten Experimente an unterschiedlichen Katalysatorträgern (Partikel und Schwämme) und unterschiedlicher Anordnung (zylindrisch Festbett, ringförmig Schwamm) durchgeführt werden. Außerdem sollten Messungen der Verweilzeitverteilung zur Quantifizierung der Rückvermischung durchgeführt werden.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen sollte eine mathematische Modellierung weitere Erkenntnisse zur Anwendbarkeit und zu Schwammeigenschaften liefern.

Literaturübersicht und theoretische Grundlagen

In der Literatur ist vergleichbar wenig über feste Schwämme zu finden. Die meisten Untersuchungen erfolgten in den letzten beiden Jahrzehnten. Speziell die eingerichtete DFG-Forschergruppe an der Universität Karlsruhe (TH) hat Arbeiten u. a. zu Stofftransporteigenschaften (Incera et al. 2008a), zum Wärmetransport (Schabel et al. 2006), zur rechnergestützten Simulation (Habisreuther et al. 2008) und zur Charakterisierung (Große et al. 2008, Incera et al. 2008a) veröffentlicht. Daraus geht hervor, dass keramische Schwämme für die Reaktionstechnik interessante Eigenschaften, wie geringen Druckverlust, relativ hohe volumenspezifische Oberfläche, guten Wärmetransport und günstige Stofftransporteigenschaften besitzen.

Der erfolgreiche Einsatz von katalytischen Filtern z. B. zur simultanen Dioxinentfernung (Bonte et al. 2002) oder Teerentfernung (Ma et al. 2005) wurde ebenfalls erst in jüngerer Vergangenheit veröffentlicht. Die Einbindung der SCR wird bei Hackel et al. (2008) und Fino et al. (2004) als vielversprechend beschrieben. Einsatzfähige Produkte zur katalytischen Filtration wurden bereits von Pall Corp. und von Madison Filter Ltd. angeboten, sowie von der Fa. Gore entwickelt.

Zur Beschreibung teilweise rückvermischter Reaktoren existieren verschiedene Modelle, die im Allgemeinen als Mischung eines idealen PFR und eines idealen CSTR wirken (Hofmann 1979). Das Zellenmodell und das Dispersionsmodell ermöglichen in Kombination mit der Stoffbilanz des realen Reaktors eine gute Berechnung der Stoffumwandlung. Der Dispersionskoeffizient als Größe, die die Rückvermischung analog zur molekularen Diffusion beschreibt, kann durch Messungen der Verweilzeitverteilung für verschiedene Strukturen erlangt werden (Levenspiel 1956, Van der Laan 1958). Empirische Korrelationen für den Dispersionskoeffizienten werden unter anderem bei Wen und Fan (1975) gefunden.

Vorgehensweise: Experimentelle und mathematische Methoden

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Kombination aus experimentellen und rechnerischen Methoden verwendet, um Messungen zur Reaktionskinetik und zur Verweilzeitverteilung durchzuführen und auszuwerten. Nach orientierenden Versuchen zur allgemeinen Einsetzbarkeit der Schwämme im Innern von Filtern wurden systematisch Partikelschüttungen, sowie zylindrische und ringförmige Schwämme vermessen. Die NO-Reduktion und die Propenoxidation wurden an einem V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -Katalysator (11/23/66 Gew.-%) untersucht. Für die Messungen der Oxidation von Toluol und für die Kombination mit der NO-Reduktion kam ein Pt- TiO_2 -Katalysator (33/67 Gew.-%) zum Einsatz. Zur mathematischen Beschreibung wurden Geschwindigkeitsansätze aus der Literatur verwendet, deren

Parameterwerte durch eine Fehlerquadratminimierung aus experimentellen Daten ermittelt wurden.

Zur Ermittlung einer gültigen Beschreibung des Dispersionskoeffizienten wurden Glaskugelschüttungen und zylindrische Schwämme gleichermaßen untersucht. Als Grundlage für den mathematischen Zusammenhang wurde die empirische Korrelation von Wen und Fan (1979) herangezogen, die für Kugelschüttungen gültig ist. Durch ein Anpassungsverfahren wurden zwei Parameterwerte in dieser Korrelation angepasst, so dass eine Berechnung von Dispersionskoeffizienten in dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Geschwindigkeitsbereich für Schwämme möglich ist.

Die erlangten Ergebnisse wurden für die Berechnung von teilweise rückvermischten Reaktoren genutzt. Die Vorgehensweise ermöglichte Studien zur Einsetzbarkeit von Schwämmen in der Gasreinigung und allgemein zur Rückvermischung in Schwämmen.

Charakterisierung der Schwämme

Da reaktionstechnische Kenngrößen oft direkt von geometrischen Abmaßen abhängen und von den Herstellern gewöhnlich nur Porendichte und Porosität des Polymertemplats angegeben werden, wurde die Struktur der Schwämme aufwändig charakterisiert. Die Stegdicke und der Fensterdurchmesser wurden durch statistische Auswertung lichtmikroskopischer Bilder dünner Schwammscheiben ermittelt. Mit Hg-Porosimetrie wurde die Porosität und Porengrößenverteilung bestimmt. Nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (Brunauer et al. 1938) wurde die spezifische Oberfläche untersucht. Durch bildgebende Kernspintomographie wurde die Struktur der Schwämme untersucht. Zusätzlich wurde aus den Daten ein weiterer Wert für die spezifische Oberfläche erhalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die einzelnen Schwammproben eine hohe Abweichung von ihren gemittelten geometrischen Maßen aufweisen. Die Porosität ist niedriger als vom Hersteller angegeben. Bei den Messungen konnten sowohl die Hohlräume in den Stegen, als auch kleine Poren quantifiziert werden. Die spezifische Oberfläche ist sehr gering, was durch das Sintern der Keramik beim Herstellungsprozess zu vermuten war.

Katalytische NO-Reduktion

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass bei typischen Gasgeschwindigkeiten der Filtration ($< 5\text{cm/s}$) an imprägnierten Schwammringen für die Gasreinigung genügend hohe Umsätze erzielt werden können. Bei Eintrittskonzentrationen von $y_{\text{NO},\text{NH}_3,\text{ein}} = 500\text{ ppmv}$ wurde im Temperaturbereich von $260 - 300\text{ °C}$ nahezu vollständiger Umsatz erreicht. Weiterhin ergab sich kein Einfluss der Porendichte (20, 30, 45 ppi) oder des Trägermaterials (Al_2O_3 , Mullit). Bei der Variation der Innenbohrung der Schwammringe ergaben sich geringe Abweichungen, die jedoch nicht mit reaktionstechnischen Effekten in Einklang gebracht werden konnten. Der

dabei gemessene zusätzliche Druckverlust beträgt ca. 15 mbar und ist damit mit dem eines herkömmlichen Wabenreaktors vergleichbar. Die Vergrößerung der Innenbohrung hat einen deutlichen Einfluss auf den zusätzlichen Druckverlust aufgrund der geringeren durchströmten Länge.

Zur Ermittlung reaktionskinetischer Parameterwerte wurden Partikelschüttungen in Festbettanordnung bei systematisch variiertem Temperatur (150 – 320 °C) und modifizierter Verweilzeit (0,02 – 0,05 g·s/cm³) vermessen. Parameterwerte des aus der Literatur stammenden Ansatzes für die Reaktionsgeschwindigkeit (Lintz und Turek 1992), der von Hackel (2007) modifiziert wurde, konnten durch eine Anpassung berechneter an gemessene Umsätze ermittelt werden (Gleichung (9.1)).

$$r_{\text{NO}} = -k_{\text{NO}}(T) \cdot C_{\text{NO}}^{0,67} \cdot \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,22} \quad (9.1)$$

Im Vergleich mit berechneten Geschwindigkeiten weiterer Literaturquellen ergibt sich eine übereinstimmende Größenordnung. Ähnliche Versuche wurden mit zylindrischen Schwämmen durchgeführt. Die Messergebnisse sind mit denen mit Partikelschüttungen nahezu identisch (vgl. Abbildung 9.1 (a)).

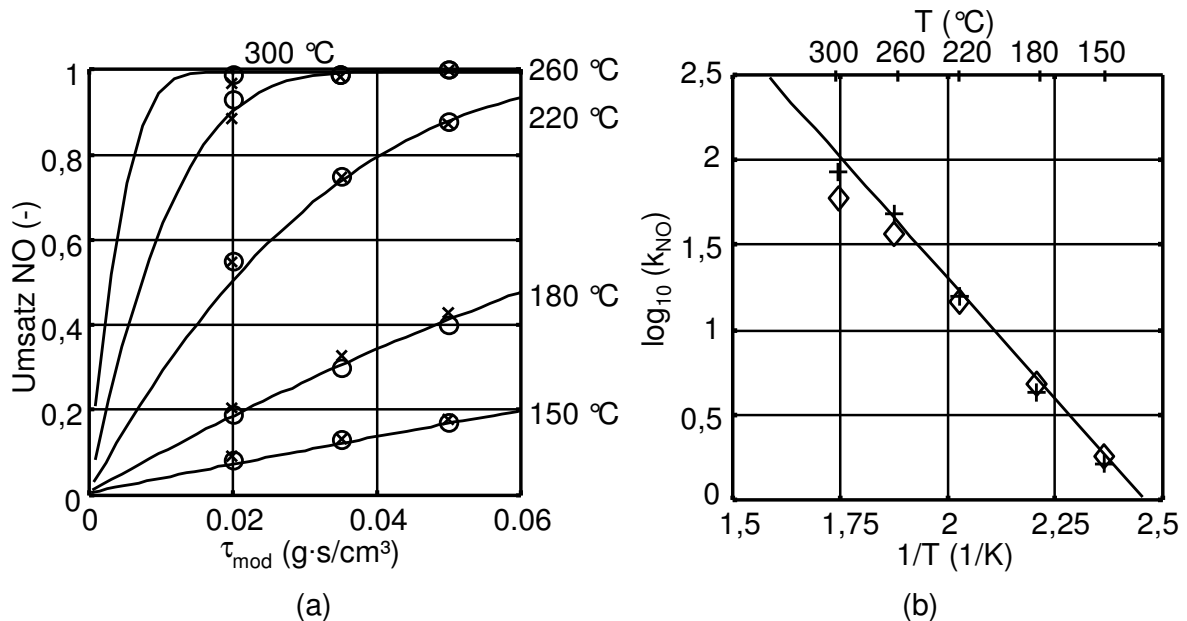


Abb. 9.1: (a) Vergleich experimenteller NO-Umsätze in axial durchströmter Anordnung ((x) Schwamm, (o) Partikel) bei unterschiedlichen Temperaturen (Symbole: Experimentelle Daten, Kurven: Berechnet mit PFR Modell, kinetische Parameter s. Tabelle 6.1). (b) Logarithmische Auftragung der für jeweilige Temperaturen einzeln angepassten Geschwindigkeitskonstanten: (+) Zylindrische und (◇) ringförmige Schwämme.

Bei der systematischen Vermessung katalytischer Schwammringe ergaben sich geringere NO-Umsätze bei hohen Temperaturen. Durch Anpassung der Parameterwerte basierend auf dem PFR-Modell resultieren

Geschwindigkeitskonstanten, die direkt mit denen aus der Anpassung an Ergebnisse bei zylindrischer Anordnung (Partikel, Schwamm) verglichen werden können. Die in Abbildung 9.1 (b) dargestellte Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten wird üblicherweise mit der Limitierung durch Stofftransport in Verbindung gebracht. Dies kann hier jedoch nach experimentellen und rechnerischen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Aufgrund ähnlicher Resultate in katalytisch aktiven Filtersegmenten wird die Erklärung von Hackel (2007) in Betracht gezogen, dass Rückvermischung in Hauptströmungsrichtung die Ursache ist.

Katalytische Propenoxidation

Um die bei der NO-Reduktion aufgetretene Umsatzminderung bei Schwammringen näher zu untersuchen, wurde die Oxidation von Propen als Modellreaktion ausgewählt. Sie wird häufig als Beispielreaktion herangezogen, da die Reaktion in der Literatur häufig beschrieben ist und die Geschwindigkeit der Abreaktion mit einem einfachen Ansatz erster Ordnung repräsentiert werden kann. Die Versuche wurden wie vorher bei der NO-Reduktion bei systematisch variiert modifizierter Verweilzeit (0,035 – 0,07 g·s/cm³) und Temperatur (220 – 340 °C) durchgeführt.

Die Umsätze von Propen verlaufen ähnlich wie die von NO. Nahezu vollständiger Umsatz wird jedoch erst oberhalb 340 °C erreicht. Die in der Analyse detektierten Mengen CO und CO₂ zeigen, dass Propen an V₂O₅-WO₃-TiO₂ nur unvollständig oxidiert wird (Selektivität(CO_x) < 0,8) und daher im Austritt verschiedene nicht detektierte partiell oxidierte Produkte vorliegen müssen. Wie in vorherigen Versuchen mit NO und NH₃ sinken auch bei der Propenoxidation die Umsätze bei Messungen mit ringförmigen Schwämmen. Bei der Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich erneut niedrigere Werte bei hohen Temperaturen. Dieser von Reaktionsart, -geschwindigkeit und Substanz unabhängige Effekt kann daher mit hoher Wahrscheinlichkeit der Rückvermischung zugeordnet werden.

Ergebnisse der katalytischen Toluoloxidation separat an V₂O₅-WO₃-TiO₂ bzw. Pt-TiO₂ und in Kombination mit der NO-Reduktion

Um eine weitere Möglichkeit der simultanen Entfernung gasförmiger Schadstoffe zu untersuchen, wurde die Oxidation von Toluol als Modellsubstanz für flüchtige organische Komponenten (VOC) am bisher verwendeten V₂O₅-WO₃-TiO₂ und an einem Pt-TiO₂-Katalysator gemessen. Letzterer wurde aufgrund der unvollständigen Reaktion von Propen zu CO₂ und H₂O eingeführt, da Edelmetalle für ihr hohes Potential zur Totaloxidation bekannt sind.

Die Ergebnisse zeigen, dass Toluol mit nahezu identischen Umsätzen an V₂O₅-WO₃-TiO₂ abreagiert wie Propen und dabei ebenfalls unvollständig oxidiert wird. An Pt-TiO₂ werden weitaus höhere Umsätze bei niedrigeren Temperaturen beobachtet. Daher ist für eine Kombination ein Pt-Katalysator in serieller Anordnung vorstellbar, das heißt als katalytischer Schwamm im Inneren einer katalytisch imprägnierten Filterkerze.

Um diese Kombination zu untersuchen, wurden zwei imprägnierte, zylindrische Schwämme übereinander in einem Rohrreaktor platziert und vermessen. Zuerst wurde der Schwamm mit $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ durchströmt, danach strömte das Gasgemisch durch den Schwamm mit $Pt-TiO_2$.

Im Wesentlichen wurde festgestellt, dass die SCR effektiv langsamer abläuft und signifikante Mengen des zu vermeidenden N_2O durch die Oxidation von NH_3 an Pt und durch unterschiedliche Mechanismen an $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ entstehen. Aus diesem Grund erscheint eine Kombination für die hier untersuchten Katalysatoren nicht sinnvoll.

Ergebnisse der Messung der Verweilzeitverteilung

Bei der systematischen Vermessung keramischer Schwämme wurden die Ergebnisse mit denen von Glaskugelschüttungen verglichen um bestehende, empirische Korrelationen als Berechnungsgrundlage zu nutzen. In Abbildung 9.2 (a) sind die experimentellen Ergebnisse dargestellt.

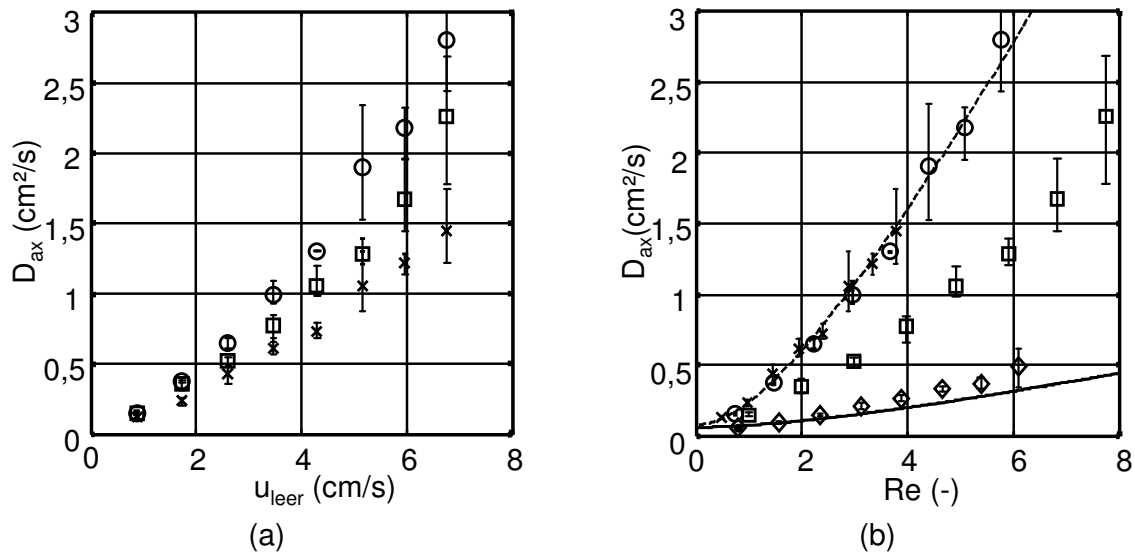


Abb. 9.2: Experimentelle Dispersionskoeffizienten in Schwämmen unterschiedlicher Porendichte in Abhängigkeit (a) der Leerrohrgeschwindigkeit und (b) der Reynolds-Zahl im Vergleich mit einer Kugelschüttung und Modellrechnungen. (□) 20 ppi, (o) 30 ppi, (x) 45 ppi, (◇) Kugelschüttung $d_p = 1,4$ mm, Kurven berechnet nach Wen und Fan (1975): (—) Kugelschüttungen, (---) Schwämme, Parameter siehe Gl. (9.2)

$$D_{ax} = 0,3 \cdot D_m + \frac{a \cdot u \cdot d_{char}}{1 + b \cdot \frac{D_m}{u \cdot d_{char}}}$$

| | Partikel ⁽¹⁾ | Schwamm | |
|---|-------------------------|---------|-------|
| a | 0,5 | 4,48 | (9.2) |
| b | 3,8 | 2,40 | |

(1 Wen und Fan(1975)

Die niedrigste axiale Dispersion wurde in den Schwämmen mit 45 ppi gemessen und nahm mit 20 ppi und 30 ppi zu. Die Reihenfolge der 45 ppi und 30 ppi Schwämme scheint sinnvoll, da hier, analog zum Modell für Kugelschüttungen, die axiale Dispersion mit der charakteristischen Länge zunimmt. Die Schwämme mit 20 ppi und der größten charakteristischen Länge passen nicht in dieses Schema. Bei der Auftragung über die Reynolds-Zahl (Abbildung 9.2 (b)) sind Schwämme mit 45 und 30 ppi mit einer gemeinsamen Kurve beschreibbar. Diese wird durch die Anpassung von zwei Parametern in der Modellgleichung von Wen und Fan (1975) erhalten (Gleichung (9.2)). Die Schwämme mit 20 ppi sind dabei nicht berücksichtigt. Aus diesem Vergleich wird das Ergebnis erhalten, dass Schwämme stärker rückvermischt sind als Kugelschüttungen.

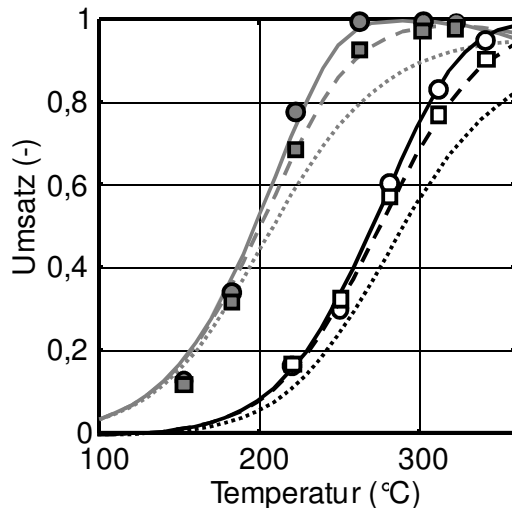


Abb. 9.3: Experimentelle und berechnete Umsätze von NO und Propen (grau: NO, schwarz: C_3H_6 , Symbole experimentell in Schwämmen: (o) zylindrisch, (□) ringförmig, Kurven mit Modellen berechnet: (-) Modell PFR ($Bo \rightarrow \infty$), (--) Dispersionsmodell, (···) Modell idealer Rückvermischung ($Bo \rightarrow 0$)).

Basierend auf den erhaltenen Dispersionskoeffizienten ergeben die Berechnungen der teilweise rückvermischten Reaktoren neue Umsatzverläufe. Mit den in zylindrischer Anordnung angepassten Werten der kinetischen Parameter folgen die berechneten Umsätze in ringförmiger Anordnung unter Berücksichtigung der Dispersion den experimentellen Messergebnissen. In Abbildung 9.3 ist neben den experimentellen und berechneten Umsätzen zylindrischer und ringförmiger Schwämme die Berechnung eines idealen Rührkessels dargestellt.

Für unterschiedliche Reaktionen (Reduktion, Oxidation) bei verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen und Geschwindigkeitsansätzen ist hier die Rückvermischung in ringförmiger Anordnung eine passende Erklärung für den beobachteten Effekt. Bei der Berechnung konnte festgestellt werden, dass die Änderung der Anordnung den maßgeblichen Anteil hat, die Struktur im Bereich der hier durchgeführten Messungen kaum beteiligt ist. Um den Einfluss der Struktur experimentell zu untersuchen, wären andere Schwamm- und Reaktorgeometrien notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht verfügbar waren.

Betrachtungen zur technischen Anwendung keramischer Schwämme

Nach den durchgeführten experimentellen und rechnerischen Untersuchungen können verschiedene Aspekte zum Einsatz keramischer Schwämme neu beurteilt werden. Die gemessenen Umsätze von NO und Toluol an den jeweils günstigsten Katalysatoren bei minimalen zusätzlichen Druckverlusten lassen prinzipiell den Einsatz in der Gasreinigung möglich erscheinen. Die hier angewendeten Methoden erlauben erste Abschätzungen, die zur Prüfung des Potentials notwendig sind. Noch nicht ausreichend beleuchtet sind Problemstellungen wie Einbau, Wechsel und Herstellung der Schwämme im technischen Maßstab. Die Größe der Innenbohrung, die mit der mechanische Stabilität, der Katalysatorschichtdicke und dem Druckverlust zusammenhängt, birgt weiteres Potential zur Anpassung. In Anbetracht der Ergebnisse sind weitere Anwendungsgebiete wie die Konditionierung oder Teerentfernung von aus Verbrennung bzw. Vergasung von Biomasse entstehenden Gasen denkbar.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit den in dieser Arbeit angewendeten Methoden kann die Eignung keramischer Schwämme als Katalysatorträger für besondere Bedingungen wie bei der Gasreinigung vorliegend untersucht werden. Die im Vergleich mit einer Festbettanordnung geringeren Umsätze in ringförmigen Schwämmen können mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Rückvermischung zurückgeführt werden. Eine empirische Korrelation, die basierend auf Messungen der Verweilzeitverteilung in Schwämmen und Glaskugelschüttungen ermittelt wurde, ermöglicht die Berechnung von Dispersionskoeffizienten unter den in Experimenten eingestellten Bedingungen. Diese erlauben durch die Verwendung des Dispersions- und Zellenmodells Berechnungen der möglichen Umsätze in einem multifunktionellen Filterreaktor.

Weiterführende Fragestellungen können eine experimentelle Bestätigung der auftretenden Rückvermischung in zylindrischen Schwämmen zur Basis haben. Der Einsatz für weitere Anwendungen ist ebenfalls von Interesse. Dabei ist eine detailliertere Modellierung mit Hilfe von speziellen Rechnerprogrammen denkbar (z. B. Comsol, Open Foam). Mit solchen fortführenden Untersuchungen können einheitliche Berechnungs- und Beurteilungsgrundlagen geschaffen werden, die das Anwendungsgebiet fester Schwämme in der Verfahrenstechnik verbreitern.

10 Summary

Ceramic sponges, are highly porous, monolithic structures, whose solid and fluid phase penetrate each other continuously. In the open literature they are sometimes called open cell foams. Because of their low specific pressure drop, good performance regarding mass and heat transfer and a permeability in all flow directions the application in process engineering seems promising. Especially reactions with the demand for low pressure drops (e. g. short contact times, high volume flow), considerable heat production or catalytic multiphase processes may be performed more efficiently using sponges.

The establishment of ceramic foams in reaction engineering requires more experience and a base for calculations. Therefore it is necessary to characterize sponges and design indicators for different fields of process engineering. The research group FOR 583 was founded by the DFG (Deutsche Forschungsgesellschaft) to conduct an extensive investigation and to study the special properties of sponges in separate units.

This thesis deals with the application of ceramic sponges in the inside of a gas particle filter for the catalytic removal of gaseous pollutants in flue gases. The selective catalytic reduction of NO (SCR) is used as model reaction, which was well characterized during former studies. Furthermore, the oxidation of volatile organic compounds is investigated. For the mathematical modelling of the reactors the oxidation of propene is used, which can commonly be described with a simple ansatz. The distinctive features of processes in flue gas cleaning are low gas velocities (< 5 cm/s), low concentrations (< 500 ppmv) and preferably a low pressure drop. The application of sponges may provide a reduction of space and investment which seems rewarding especially for small and medium plants, such as local combustion and gasification of biomass.

Objective of the study

The objective of this study was firstly to investigate the sponges characteristic properties, in particular backmixing, as part of the DFG research group (FOR 583) Secondly, the potential of a technical application should be assessed. For that purpose experiments with variable catalyst carriers (particles and sponges) and variable configuration (cylindrical fixed bed and ringshaped foams) should be performed. Furthermore, measurements of the residence time distribution should be conducted for the quantification of the backmixing. Based on experimental results mathematic modeling should provide further insight into the properties and the possible application of sponges.

Literature survey and theoretical background

Few information about solid sponges can be found in the open literature. Most investigations were conducted during last two decades. Especially the established research group at the University of Karlsruhe (TH) published several studies

regarding mass (Incera et al. 2008a) and heat transport (Schabel et al. 2006), computational simulation (Habisreuther et al. 2008) and physical characterization (Große et al. 2008, Incera et al. 2008a) amongst others. Those studies show that sponges offer interesting properties for reaction engineering like low pressure drop, relatively high volume specific surface, good heat and mass transfer. The successful application of catalytic filters e. g. for the simultaneous removal of dioxins (Bonte et al. 2002) or the tar removal (Ma et al. 2005) likewise were published in the recent past. The introduction of the SCR is described as promising by Hackel et al. (2008) and Fino et al. (2004). Operational products for catalytical filtration are already offered by the Pall Corp., Madison Filter Ltd. and are in development at Gore.

There are several models for the description of partially backmixed reactors, which in general work as a mixture of an ideal PFR and an ideal CSTR (Hofmann 1979). The tanks-in-series model and the dispersion model in combination with the mass balance of the real reactor allow a good calculation of the mass conversion. The dispersion coefficient is used as indicator to describe the backmixing analogue the molecular diffusion. It may be achieved by measuring the residence time distribution of variable structures (Levenspiel 1956, Van der Laan 1958). Empirical correlations for the dispersion coefficients amongst others can be found by Wen und Fan (1975).

Procedure: Experimental und mathematical Methods

In this work a combination of experimental and calculative methods was used to perform and interpret measurements of the reaction kinetics and residence time distribution. Several preliminary experiments were performed dealing with the general application of sponges in the inside of filters. Subsequently, measurements were conducted systematically in particle fixed beds, as well as in cylindrical and ring shaped sponges. The reduction of NO and the oxidation of propene were investigated over a V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 catalyst (11/23/66 % in weight). For the investigation of the oxidation of toluene and for the combination with the reduction of NO, a Pt- TiO_2 catalyst (33/67 % in weight) was used. For the reaction rate an ansatz from the literature was employed, whilst the kinetic parameters were determined from experimental data using least square minimization.

Glass beads and cylindrical sponges were measured to find a valid expression for the dispersion coefficients. As a base for the mathematical relation the empirical correlation of Wen und Fan (1979) was used. Two parameters in this correlation were fitted using a regression method to develop a calculation of the dispersion coefficient in the velocity range applied in the present work.

The results were used to calculate partially backmixed reactors. This approach allowed the assessment of the application of sponges in gas cleaning and the backmixing in particular.

Characterization of sponges

Because indicators in reaction engineering are mostly dependent of geometric values and the manufacturer usually only announces the pore density and porosity of the

polymer template the sponge's structure was characterized intensively. The strut thickness and window diameter were determined by statistical evaluation of pictures from light microscopy of thin sponge slices. Using porosimetry (Hg) the porosity and the pore size distribution were analyzed. The volume specific surface was measured using the method of Brunauer, Emmet and Teller (Brunauer et al. 1938). The structure of the sponge was investigated using magnetic resonance imaging. In addition a further value for the volume specific surface was achieved.

The results show that the sponge's geometrical values deviate strongly. The porosity is generally lower than announced by the manufacturer. Using the methods above the voids inside the struts as well as the small pores could be quantified. The volume specific surface is rather low, which was anticipated due to sintering of the ceramic during the production process.

Catalytic reduction of NO

It was shown in preliminary experiments that at typical filtration velocities (< 5 cm/s) sufficiently high conversions were achieved over catalytically impregnated sponge rings. At inlet concentrations of $y_{\text{NO},\text{NH}_3,\text{ein}} = 500$ ppmv and a temperature range in between 260 – 300 °C almost total conversion was achieved. Furthermore, no influence of the pore density (20, 30, 45 ppi) and the sponge material (Al_2O_3 , mullite) was detected. Variation of the inner diameter of the sponge ring showed slight changes, but could not be attributed to any effect of reaction engineering. The pressure drop added up to 15 mbar and therefore was comparable with that from a common honeycomb reactor. The size of the inner diameter had a strong effect on the additional pressure drop due to the shorter length to be streamed through.

For the evaluation of the kinetic parameters particle fixed beds were measured at systematically varied temperature (150 – 320 °C) and modified residence time (0,02 – 0,05 g·s/cm³). Parameter values of the ansatz of the reaction rate, which was taken from literature (Lintz und Turek 1992) and was modified by Hackel (2007), were determined by a fitting procedure of calculated to experimental conversions (Eq. (10.1)).

$$r_{\text{NO}} = -k_{\text{NO}}(T) \cdot C_{\text{NO}}^{0,67} \cdot \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,22} \quad (10.1)$$

In a comparison with different reaction rates from the literature the fitted rates show the same dimension. Similar experiments were performed with cylindrical sponges. The results were nearly identical to those with particles (Figure 10.1 (a)).

The systematic investigation of ringshaped catalytic sponges shows lower conversions of NO at high temperatures. Rate constants were achieved by fitting parameter values based on the PFR model, which can be directly compared with those from the cylindrical configuration (particles, sponge). The deviation of the rate constants shown in Figure 10.1 (b) is usually associated with the limitation of mass transport. However, this may be excluded after experimental and calculative testing.

Because of similar results in catalytically activated filter segments the conclusion drawn by Hackel (2007) is considered, backmixing being the cause.

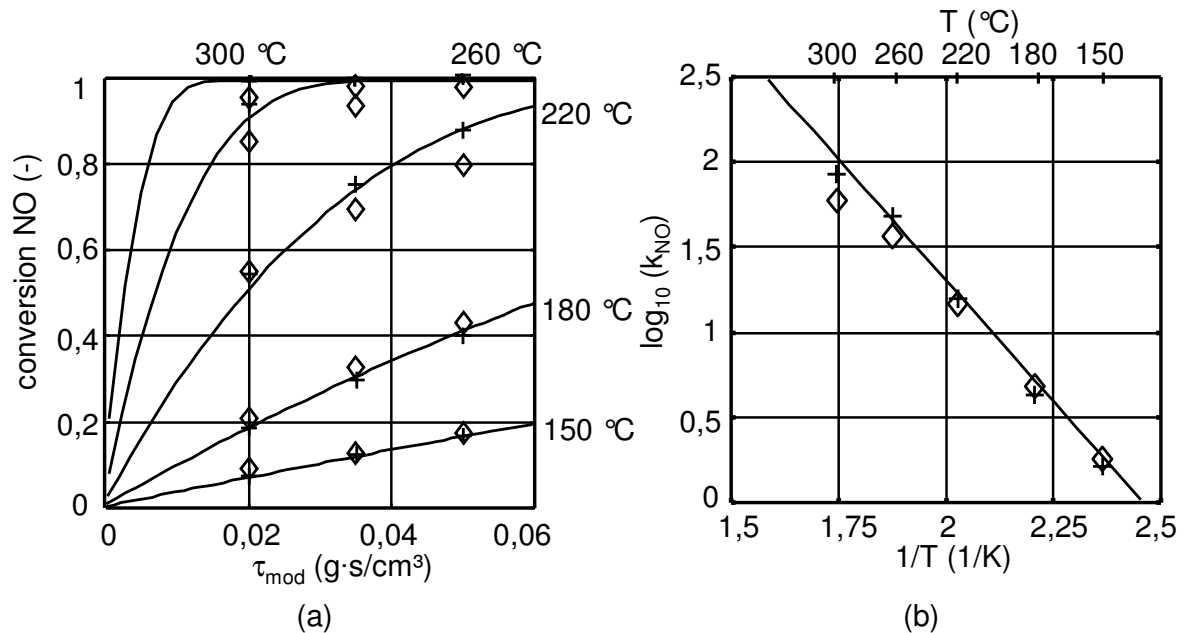


Fig. 10.1: (a) Comparison of NO conversions in cylindrical configuration ((x) sponge, (o) particles) at varied temperatures (symbols: Experimental data, curves: Calculated using PFR model, kinetic parameters Table 6.1). (b) Logarithmic scaling of rate constants fitted for every single temperature: (+) cylindrical and (◇) ringshaped sponges.

Catalytic propene oxidation

To thoroughly investigate the decrease of NO conversion over ringshaped sponges the oxidation of propene was chosen as another model reaction, because it is frequently described in the literature and its reaction rate can be represented by a simpler first order ansatz. As before the experiments were performed at systematically varied modified residence time (0,035 – 0,07 g·s/cm³) and temperature (220 – 340 °C).

The conversion of propene proceeds similarly to that of NO. However, almost total conversion is obtained only above 340 °C. The measured amount of CO and CO₂ indicate that propene is not completely oxidized over V₂O₅-WO₃-TiO₂ (selectivity(CO_x) < 0,8) and therefore several non detectable partially oxidized products are present at the outlet. As in former experiments with NO and NH₃ the propene conversion decreases in measurements over ringshaped sponges. Again lower values of the rate constants at high temperatures are evaluated after the fitting procedure. Thus, this effect, independent from the kind of reaction, its rate and substances, can be most probably assigned to backmixing.

Results of the catalytic oxidation of toluene over V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 and Pt - TiO_2 in combination with NO reduction, respectively

A further possible application for the removal of gaseous pollutants is the oxidation of volatile organic compounds (VOC). Therefore, the oxidation of toluene as model substance was investigated over V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 and Pt - TiO_2 catalysts. The latter was introduced because of the incomplete reaction of propene to CO_2 and H_2O as mentioned above, since precious metals are well known for their high potential regarding the total oxidation.

The results show that toluene is converted over V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 with almost identical rate as propene while it is also not completely oxidized. Over Pt - TiO_2 far higher conversions at lower temperatures can be achieved. Thus, a serial combination of the catalysts is imaginable, meaning a catalytical sponge in the inside of a catalytical filter. To investigate this combination two cylindrical sponges placed on top of each other were measured in a tube reactor. At first the sponge impregnated with V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 was streamed through. Afterwards the gas mixture streamed through the sponge with Pt - TiO_2 . Essentially it was found, that the SCR runs effectively slower and significant amounts of N_2O are produced by the oxidation of NH_3 over Pt and by several mechanisms over V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 . Because of this a combination of the catalysts used in the present work seems not to be reasonable.

Results of the residence time distribution measurements

The results of the systematic measurement of ceramic sponges were compared to those of glass beads to use existing empiric correlations as a basis for calculations. The experimental results are shown in figure 10.2 (a).

The lowest axial dispersion was found using sponges with 45 ppi and increased along with 20 ppi and 30 ppi. The order of 45 ppi and 30 ppi seems reasonable, because axial dispersion increases with the characteristic length analog to the model for fixed beds of beads. Sponges with 20 ppi and, hence, with the highest characteristic length do not fit in this order. Scaled as a function of the Reynolds number (figure 10.3 (b)) sponges with 30 and 45 ppi can be described with one single curve, which is obtained by a regression method using two parameters of the model equation of Wen und Fan (1975) (Eq. 10.2). There the sponges with 20 ppi are not taken into account. From this comparison it is concluded that sponges show more characteristic backmixing than fixed beds.

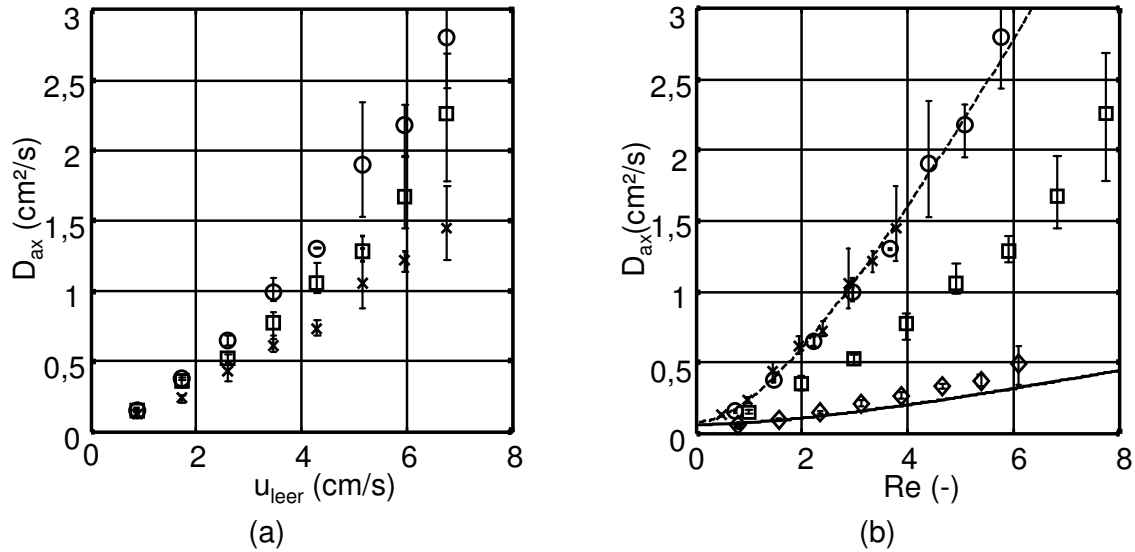


Fig. 10.2: Experimental dispersion coefficients in sponges of varied pore density as function of (a) the velocity in an empty tube and (b) the Reynolds number compared with a fixed bed of glass beads and model calculations. (\square) 20 ppi, (\circ) 30 ppi, (\times) 45 ppi, (\diamond) fixed bed $d_p = 1,4$ mm, curves calculated according to Wen und Fan (1975): (—) glass beads, (---) sponges, parameters eq. (10.2).

$$D_{ax} = 0,3 \cdot D_m + \frac{a \cdot u \cdot d_{char}}{1 + b \cdot \frac{D_m}{u \cdot d_{char}}}$$

| | particles ⁽¹⁾ | sponges | |
|---|--------------------------|---------|--------|
| a | 0,5 | 4,48 | (10.2) |
| b | 3,8 | 2,40 | |

(¹ Wen und Fan(1975))

New calculated conversion curves for partially backmixed reactors are achieved based on the obtained dispersion coefficients. With the parameter values from the cylindrical configuration the calculated conversions of the ringshaped sponges follow the experimental results well if the dispersion included. In addition to experimental and calculated data of cylindrical and ringshaped sponges the calculation of a perfectly mixed reactor is shown in figure 10.3.

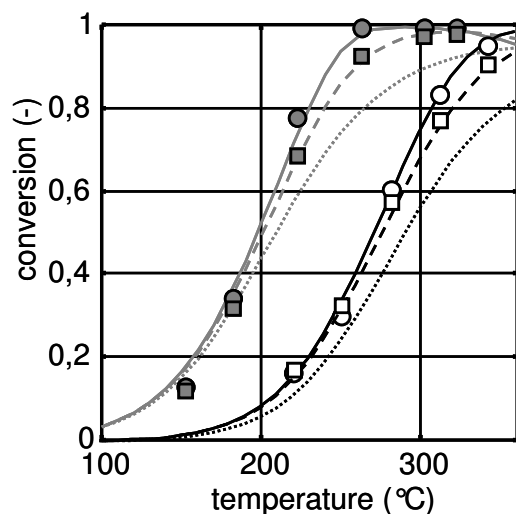


Fig. 10.3: Experimental and calculated conversions of NO and propene (gray: NO, black: C_3H_6 , symbols experimental in sponges: (o) cylindrical, (\square) ringshaped, curves calculated with model: (-) PFR ($Bo \rightarrow \infty$), (--) dispersion model, (···) model of ideal backmixing ($Bo \rightarrow 0$)).

For the two different reactions (reduction and oxidation) and the variable concentrations, temperatures and rate equations backmixing in ringshaped configuration can be the adequate explanation of the observed effect. During the calculation it could be discovered that rather the change in configuration than the change of the structure has a major influence. To investigate the influence of the structure experimentally different geometries of sponges and reactors would have been necessary, which were not accessible in the present work.

Consideration regarding the technical application of solid sponges

Based on the performed experiments and the calculative investigations several aspects concerning the technical application can be newly

assessed. Considering the measured low pressure drop and the conversions of NO and toluene each over the according favourable catalyst the application in gas cleaning appears generally feasible. The methods used allow preliminary calculation which are necessary for the evaluation of the potential. The installation, change and production of sponges on a technological scale are features which are yet to be investigated. The size of the inner diameter holds further potential for adjustment, because it is directly related to mechanical stability, catalyst layer thickness and pressure drop. Regarding the presented results other application areas seem possible like conditioning or tar removal of gas from biomass combustion or gasification

Conclusion and outlook

Using the methods applied in this work the potential of ceramic sponges as catalyst carrier at gas cleaning conditions can be investigated. The comparatively lower conversions in ringshaped sponges are most likely caused by backmixing. Based on measurements of the residence time distribution of glass beads and sponges an empiric correlation allows the calculation of dispersion coefficients under the conditions applied in the performed experiments. This offers the possibility to

calculate the conversions in a multifunctional filter reactor using the dispersion and the tanks-in-series model.

Further studies could contain the experimental validation based on the observed backmixing in cylindrical sponges. The application for different operations is of interest as well. Thereby detailed modelling using special computer software is imaginable (e. g. Comsol, Open Foam). With these further investigations a unified basis for calculations and assessments may be created to enlarge the application area of solid sponges in process engineering.

11 Literaturverzeichnis

- Agar D. W., Ruppel W., Multifunktionale Reaktoren für die Heterogene Katalyse, Chemie Ingenieur Technik 60, 1988, 731-741
- Aleman L., Berti F., Busca G., Ramis G., Robba D., Toledo G., Trombetta M., Characterization and composition of commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 10, 1996, 299-311
- Balcells E., Borgmeier F., Grißtede I., Lintz H.-G., Rosowski F., Partial oxidation of propane to acrylic acid at a Mo-V-Te-Nb-oxide catalyst, Applied Catalysis A: General 266, 2004, 211-221
- Baerns M., Hofmann H., Renken A., Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der technischen Chemie, Band 1, 1999, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- Berger R. J., Peréz-Ramiréz J., Kapteijn F., Moulijn J. A., Catalyst performance testing radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors, Applied Catalysis A: General 227, 2002, 321-333
- Bonte J. L., Fritsky K. J., Plinke M. A., Wilken M., Catalytic destruction of PCDD/F in a fabric filter; experience at a waste incinerator in Belgium, Waste Management 22, 2002, 421-426
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society 60, 1938, 309-319
- Buciuman F. C., Kraushaar-Czarnetzki B., Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers: 1. Adjustment and Description of the Morphology, Industrial & Engineering Chemistry Research 42, 2003, 1863-1869
- 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, Applied Catalysis B: Environmental 18, 1998, 1-36
- Busca G., Baldi M., Pistarino C., Gallardo Amores J. M., Sanchez Escibano V., Finocchio E., Romezzano G., Bregani F., Toledo G. P., Evaluation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ and alternative SCR catalysts in the abatement of VOC, Catalysis Today 53, 1999, 525-533
- Buzanowski M. A., Yang R. T., Simple Design of Monolith Reactor for Selective Catalytic Reduction of NO for Power Plant Emission Control, Industrial & Engineering Chemistry Research 29, 1990, 2074-2078
- Cybulski A., Moulijn J. A., Monoliths in heterogeneous catalysis, Catalysis Reviews: Science and Engineering 36, 1994, 179-270
- Danckwerts P.V., Continuous flow systems – Distribution of residence times, Chemistry Engineering Science 2 (1), 1953, 1-13
- Darcy H., Détermination des lois d'écoulement de l'eau à travers le sable, 1856, Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon. Victor Dalmont, Paris
- Döring N., Meyer J., Kasper G., Effect of filtration velocity variations on the NO_x conversion of catalytically impregnated filter elements, Powder Technology 180, 2008, 203-209

- Donsi F., Cimino S., Di Benedetto A., Pirone R., Russo G., The effect of support morphology on the reaction of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene at short contact times, *Catalysis Today* 105, 2005, 551-559
- Dwivedi P. N., Upadhyay S. N., Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 16, 1977, 157
- Edouard D., Lacroix M., Cuon Pham Huu, Luck F., Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation, *Chemical Engineering Journal* 144, 2008, 299-311
- Edwards M. F., Richardson J. F., Gas dispersion in packed beds, *Chemical Engineering Science* 23, 1967, 109-123
- Efstathiou A. M., Fliatoura K., Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over V_2O_5/TiO_2 catalyst: A steady-state and transient kinetic study, *Applied Catalysis B: Environmental* 6, 1995, 35-59
- Ergun S., Fluid flow through packed columns, *Chemical Engineering Progress* 48, (1952), 89-94
- Fino D., Russo N., Saracco G., Specchia V., A multifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NO_x from incinerator flue gases, *Chemical Engineering Science* 59, 2004, 5329-5336
- Fino D., Russo N., Saracco G., Specchia V., Multifunctional Filter for Treatment of the Flue Gases from Municipal Waste Incinerators, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 2005, 9542-9548
- 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, *Catalysis Today* 59, 2000, 261-268
- Forchheimer, P., *Hydraulik*, Teubner, Leipzig and Berlin, 1914
- Forzatti P., Lietti L., Tronconi E., Nitrogen oxides removal – industrial, *Encyclopedia of Catalysis* Vol. 5, 2003, Wiley, 298-343
- Forzatti P., Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis, *Applied Catalysis A: General* 222, 2001, 221-236
- Fourie J. G., Du Plessis J. P., Pressure drop modelling in cellular metallic foams, *Chem. Eng. Sci.* 57(14), 2002, 2781-2789
- Freitag C., Besselmann S., Löffler E., Grünert W., Rosowski F., Muhler M., On the role of monomeric vanadyl species in toluene oxidation over V_2O_5/TiO_2 catalysts, *Catalysis Today* 91-92, 2004, 143-147
- Giani L., Groppi G., Tronconi E., Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 2005a, 4993-5002
- Giani L., Groppi G., Tronconi E., Heat Transfer Characterization of Metallic Foams, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 2005b, 9078-9085
- Goemans M., Clarysse P., Joannes J., De Clerq P., Lenaerts S., Matthys K., Boels K., Catalytic NO_x reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation, *Chemosphere* 54, 2004, 1357-1365

- Groppi G., Giani L., Tronconi E., Generalized Correlation for Gas/Solid Mass-Transfer Coefficients in Metallic and Ceramic Foams, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 2007, 3955-3958
- Große J., Dietrich B., Martin H., Kind M., Volume Image Analysis of Ceramic Sponges, *Chemical Engineering & Technology* 31, 2008, 307-314
- Habisreuther P., Djordjevic N., Zarzalis N., Numerische Simulation der Mikroströmung in porösen inerten Strukturen, *Chemie Ingenieur Technik* 80, 2008, 327-341
- Hartmann I., Mäurer H., Mrokwa S., Einicke W.-D., Totaloxidation von Luftschadstoffen mit Mikrowellenaktiven Katalysatoren, *Chemie Ingenieur Technik* 77 (10), 2005, 1609-1617
- Hackel M., Katalytische Umsetzung von Rauchgaskomponenten in imprägnierten Kornkeramischen Filterelementen – Experimentelle und rechnerische Modelluntersuchungen, 2007, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), Universitätsverlag Karlsruhe
- Hackel M., Schaub G., Nacken M., Heidenreich S., Kinetics of reduction and oxidation reactions for application in catalytic gas-particle-filters, *Powder Technology* 180, 2008, 239-244
- Hardy E. H., Magnetic resonance imaging in chemical engineering: basics and practical aspects, *Chemical Engineering and Technology* 29, 2006, 785-795
- Heidenreich S., Nacken M., Hackel M., Schaub G., Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams, *Powder Technology* 180, 2008, 86-90
- Hofmann H., Der derzeitige Stand bei der Vorausberechnung der Verweilzeitverteilung in technischen Reaktoren, *Chemie Ingenieur Technik* 51, 1979, 193-208
- Incera Garrido G., Patcas F. C., Lang S., Kraushaar-Czarnetzki B., Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description of different pore sizes and porosities, *Chemical Engineering Science* 63, 2008a, 5202-5217
- Incera Garrido G., Patcas F. C., Upper G., Türk M., Yilmaz S., Kraushaar-Czarnetzki B., Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: Phase behavior and catalytic performance, *Applied Catalysis A: General* 338, 2008b, 58-65
- Inomata M., Miyamoto A., Murakami Y., Mechanism of the Reaction of NO and NH₃ on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas Condition, *Journal of Catalysis* 62, 1980, 140-148
- International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook*, 2004
- Jang B. W.-L., Spivey J. J., Kung M. C., Kung H. H., Low-Temperature NO_x Removal for Flue Gas Cleanup, *Energy & Fuels* 11, 1997, 299-306
- Jansen J., Niemeyer B., Automated high-pressure plant for a continuous flow through a fixed bed - investigation of hydrodynamic behaviour, *Journal of Supercritical Fluids* 33, 2005, 283-291

- Janssen F. J., Environmental Catalysis – Stationary Sources, Handbook of Heterogeneous Catalysis Vol 4., 1997, Wiley-VCH, Weinheim
- Kelvin Lord W. (Sir William Thomson), On the Division of Space with Minimum Partitional Area, *Acta Mathematica* 11 (1-4), 1887, 121-134
- Kim M. H., Nam I.-S., Water Tolerance of DeNO_x SCR Catalysts Using Hydrocarbons: Findings, Improvements and Challenges, *Korean Journal of Chemical Engineering* 18 (5), 2001, 725-740
- Koch D. L., Brady J. F., Dispersion in Fixed Beds, *Journal of Fluid Mechanics* 154, 1985, 399-427
- Koebel M., Madia G., Elsner M., Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures, *Catalysis Today* 73, 2002, 239-247
- Kreutzer M. T., Kapteijn F., Moulijn J. A., Heiszwolf J. J., Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chemical Engineering Science* 60, 2005, 5895-5916
- Kudlac G. A., Farthing G. A., Szymanski T., Corbett R., SNRB Catalytic Baghouse Laboratory Pilot Testing, *Environmental Progress* 11 (1), 1992, 33-38
- Langmuir I., The velocity of reactions in gases moving through heated vessels and the effect of convection and diffusion, *Journal of the American Society* 30, 1908, 1742
- Lee T. T., Wang F. Y., Newell R. B., On the Evaluation of the Exit Boundary Condition for the Axial Dispersion Bioreactor System, *Chemical Engineering & Technology* 21(11), 1998, 901-910
- Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, 1999, John Wiley & Sons
- Levenspiel O., Smith W. K., Notes on the Diffusion-Type Model for the Longitudinal Mixing of Fluids in Flow, *Chemical Engineering Science* 6, 1956, 227-233
- Li Y., Armor J. N., Selective NH₃ oxidation to N₂ in a wet stream, *Applied Catalysis A: General* 13, 1997, 131-139
- Lintz H. G., Turek T., Intrinsic Kinetics of Nitric Oxide Reduction by Ammonia on a Vanadia-Titania Catalyst, *Applied Catalysis A: General* 85, 1992, 13-25
- Lu T. J., Stone H. A., Ashby M. F., Heat Transfer in Metal Foams, *Acta mater.* 46 (10), 1998, 3619-3635
- Lu W. Zhao C. Y., Tassou S. A., Thermal analysis on metal-foam filled heat exchangers. Part I: Metalfoam filled pipes, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49, 2006, 2751-2761
- Ma L., Verelst H., Baron G. V., Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter, *Catalysis Today* 105, 2005, 729-734
- Maestri M., Beretta A., Groppi G., Tronconi E., Forzatti P., Comparison among structured and packed-bed reactors for the catalytic partial oxidation of CH₄ at short contact times, *Catalysis Today* 105, 2005, 709-717
- Mars P., van Krevelen D. W., Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chemical Engineering Science* 3, 1954 (Special Suppl.), 41

- Matralis H.K., Papadopoulou Ch., Kordulis Ch., Elguezabal A., Cortes Corberan V., Selective oxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties, *Applied Catalysis A: General* 126, 1995, 365-380
- Moreira E. A., Innocentini M. D. M., Coury J. R., Permeability Of Ceramic Foams To Compressible And Incompressible Flow, *Journal Of The European Ceramic Society* 24, 2004, 3209-3218
- Moulijn J. A., Cybulski A., *Structured catalysts and reactors*, 2006, CRC Taylor & Francis
- 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, *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 2007, 370-376
- Nigrovski B., Scholz P., Ondruschka B., Tsend-Ayush T., Hoffmann J., Rost M., Wegner R., Katalysatoren zur Totaloxidation von flüchtigen organischen Komponenten, *Chemie Ingenieur Technik* 79 (12), 2007, 2083-2088
- Nova I., Ciardelli I., Tronconi E., Chatterjee D., Bandl-Konrad B., NO_3 -NO/ NO_2 chemistry over V-based catalyst and its role in the mechanism of the fast SCR reaction, *Catalysis Today* 114, 2006, 3-12
- Nussbaumer T., *Dioxin und PAK Emissionen bei der privaten Abfallverbrennung*, 2004, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern
- Ochser J., Mücklich F., *Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science*, 2000, John Wiley & Sons, Chichester, UK
- Ordóñez S., Bello L., Sastre H., Rosal R., Díez F. V., Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ -alumina catalyst, *Applied Catalyst B: Environmental* 38, 2002, 139-149
- Patcas F. C., Incera Garrido G., Kraushaar-Czarnetzki B., CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads, *Chemical Engineering Science* 62, 2007, 3984-3990
- Peng Y., Richardson J. T., Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations, *Applied Catalysis A: General* 266, 2004, 235-244
- Pereira J. C. F., Malico I. Hayashi T. C., Raposo J., Experimental and numerical characterization of the transverse dispersion at the exit of a short ceramic foam inside a pipe, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48, 2005, 1-14
- Ramis G., Busca G., Yi L., Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x and the selective catalytic oxidation of NH_3 . An FT-IR study, *Catalysis Today* 28, 1996, 373-380
- Reitzmann A., Patcas F. C., Kraushaar-Czarnetzki B., *Keramische Schwämme – Anwendungspotential monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen*, *Chemie Ingenieur Technik* 78, 2006, 885-898

- Richardson J. T., Peng Y., Remue D., Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop, *Applied Catalysis A: General* 204, 2000, 19-32
- Richardson J. T., Garrait M., Hung J.-K., Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports, *Applied catalysis A: General* 255, 2003, 69-82
- Roduit B., Wokaun A., Baiker A., Global Kinetic Modeling of Reactions Occuring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia/Titania-Based Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, 1998, 4577-4590
- Roy S., Hegde M. S., Madras G., Catalysis for NO_x abatement, *Applied Energy* 86 (11), 2009, 2283-2297
- Salmi T., Romanainen J. J., A novel exit boundary condition for the axial dispersion model, *Chemical Engineering and Processing* 34, 1995, 359-366
- Saracco G., Specchia S., Specchia V., Catalytically modified fly-ash filters for NO_x reduction with NH₃, *Chemical Engineering Science* 51(24), 1996, 5289-5297
- Saracco G., Specchia V., Simultaneous Removal of Nitrogen Oxides and flyash from coal based power plant flue gases, *Applied Thermal Engineering* 18, 1998, 1025-1035
- Saracco G., Specchia V., Catalytic filters for the abatement of volatile organic compounds, *Chemical Engineering Science* 55, 2000, 897-908
- Schabel W., Abu-Khader M., Dietrich B., Martin H., Heat and Momentum Transfer in Solid Sponges – Reevaluation and Review of Literature Data, *International Heat Transfer Conference, Sydney 2006*
- Schaub G., Unruh D., Wang J., Turek T., Kinetic analysis of selective catalytic NO_x reduction (SCR) in a catalytic filter, *Chemical Engineering and Processing* 42, 2003, 365-371
- Schimmoeller B., Schulz H., Pratsinis S. E., Bareiss A., Reitzmann A., Kraushaar-Czarnetzki B., Ceramic foams directly-coated with flame-made V₂O₅/TiO₂ for synthesis of phtalyc anhydrite, *Journal of Catalysis* 243, 2006, 82-92
- Schwartzwalder K., Somers A. V., Method of making porous ceramic articles, U.S. Patent 3.090.034, 1963
- Spivey J. J., Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26, 1987, 2165-2180
- Sybon G., Leuckel W., Reduzierung der NO_x-Emissionen aus Brennstoff-Stickstoff durch dreistufige Verbrennung, *Chemie Ingenieur Technik* 67(6), 1995, 749-752
- Topsøe N. Y., Dumesic J. H., Topsøe H., Vanadia/Titania catalysyts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia, *Journal of Catalysis* 151, 1995, 241-252
- Twigg M. V., Richardson J. T., Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 2007, 4166-4177

- Van der Laan E. T., Notes on the Diffusion-Type Model for the Longitudinal Mixing of Fluids in Flow, *Chemical Engineering Science* 7, 1958, 187
- Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 1984, GVC (Hrsg.), VDI Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Vierte, neubearbeitete Auflage
- Wehner J. F., Wilhelm R. H., Boundary conditions of flow reactor, *Chemistry Engineering Science* 6, 1956, 89-93
- Wen C. Y., Fan L. T., *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*, 1975, Marcel Dekker, New York
- Weaire D., Phelan R., The Physics of a Foam, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8(47), 1996, 9519-9524
- Westerterp K. R., Multifunctional reactors, *Chemical Engineering Science* 47, 1992, 2195-2206

12 Symbolverzeichnis

12.1 Lateinische Symbole

| Bezeichnung | Erklärung | Definition/Berechnung | Einheit |
|-------------|---|--|-------------------------|
| a | Beschleunigung | $\frac{d^2z}{dt^2}$ | $\frac{m}{s^2}$ |
| A | Absorption | (13.2), (13.3) | - |
| A | (angeströmte) Fläche | L^2 , (4.18), (4.19), (4.20) | m^2 |
| Bo | Bodensteinzahl | (3.32) | - |
| c_p | Wärmekapazität | $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ | $\frac{J}{mol \cdot K}$ |
| C_i | Konzentration der Komponente i | $\frac{N_i}{V}$ | $\frac{mol}{m^3}$ |
| Ca | Carberry-Zahl | $(C_{i,bulk} - C_{i,s})/C_{i,bulk}$ | - |
| d | Durchmesser | | m |
| d | optische Weglänge | | m |
| d_F | Fensterdurchmesser | | m |
| d_C | Zellendurchmesser | | m |
| d_p | Porendurchmesser Schwamm | d_{F+t} | m |
| D_{12} | binärer molekularer Diffusionskoeffizient | $-\frac{J_{12}}{\left(\frac{dC_i}{dz}\right)}$ (13.23) | $\frac{cm^2}{s}$ |
| D_{ax} | axialer Dispersionskoeffizient | $-\frac{J_{ax}}{\left(\frac{dC_i}{dz}\right)}$ (6.1) | $\frac{cm^2}{s}$ |
| D_{eff} | effektiver Diffusionskoeffizient | $-\frac{J_{eff}}{\left(\frac{dC_i}{dz}\right)}$ (13.33) | $\frac{cm^2}{s}$ |
| D_K | Knudsen-Diffusionskoeffizient | $-\frac{J_K}{\left(\frac{dC_i}{dz}\right)}$ (13.35) | $\frac{cm^2}{s}$ |
| D_{Pore} | Diffusionskoeffizient in einer Einzelpore | $-\frac{J_{Pore}}{\left(\frac{dC_i}{dz}\right)}$ (13.34) | $\frac{cm^2}{s}$ |
| E | Verweilzeitverteilung | (3.20) | $\frac{1}{s}$, - |
| E | Energie von Lichtquanten | $h \cdot f$ | J |
| $E_{A,j}$ | Aktivierungsenergie der Reaktion j | $R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial k_j}{\partial T}\right)$ | $\frac{kJ}{mol}$ |

| | | | |
|------------------|--|---|----------------------------------|
| f | Frequenz | $\frac{u}{\lambda}$ | $\frac{1}{s}$ |
| F(t) | normierte Antwortkurve auf eine Sprungfunktion | $\frac{C_i(t)}{C_{i0}}$ | - |
| F | Kraft | $m \cdot a$ | N |
| GHSV | Raumgeschwindigkeit (engl. Gas Hourly Space Velocity) | $\frac{\dot{V}}{V}$ | $\frac{1}{h}$ |
| h | Planck'sches Wirkungsquantum | $6,626 \cdot 10^{-34}$ | Js |
| H | Enthalpie | $U + p \cdot V$ | J |
| H | Höhe des Radialschwammes | | m |
| $\Delta_R H$ | Reaktionsenthalpie | $\sum_j^{\text{Produkt}} (v_{ij} \Delta_B H_i) - \sum_j^{\text{Edukt}} (v_{ij} \Delta_B H_i)$ | kJ/mol |
| I | Intensität | $\frac{E}{A \cdot t}$ | $\frac{J}{m^2 \cdot s}$ |
| J | Stoffmengenstromdichte | $\frac{\dot{N}}{A}$ | $\frac{\text{mol}}{m^2 \cdot s}$ |
| k_1 | Permeabilitätskonstante | | m^2 |
| k_2 | Permeabilitätskonstante | | m |
| k_B | Boltzmann-Konstante | $1,38 \cdot 10^{-23}$ | J/K |
| $k_j(T)$ | Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j | (4.14) | variabel |
| $k_{0,j}$ | Frequenzfaktor der Reaktion j | $\lim_{T \rightarrow \infty} k_j$ | variabel |
| K_i | Hemmkonstante der Komponente i | | variabel |
| l | Steglänge | | m |
| L | zu durchströmende Länge der Schüttung/des Schwammes | | m |
| L_R | Länge des Reaktors | | m |
| m | Masse | | kg |
| m_{Kat} | Aktivmasse Katalysator | $m_{\text{TiO}_2} + m_{\text{V}_2\text{O}_5} + m_{\text{WO}_3}$ | g |
| M_i | Molmasse der Komponente i | $\frac{m}{N}$ | $\frac{g}{\text{mol}}$ |
| N | Anzahl der CSTRs in einer Kaskade | | - |
| n_{exp} | Anzahl der zur Anpassung herangezogenen experimentellen Punkte | | - |
| N_A | Avogadro-Konstante | $6,022 \cdot 10^{23}$ | mol^{-1} |
| N_i | Stoffmenge der Komponente i | | mol |

| | | | |
|------------------------|---|---|--|
| \dot{N}_i | Stoffmengenstrom der Komponente i | $\frac{dN_i}{dt}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$ |
| \dot{n}_i | Flächenspezifischer Stoffmengenstrom der Komponente i | $\frac{\dot{N}_i}{A}$ | $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ |
| p | Druck | $\frac{F}{A}$ | Pa, bar, atm |
| Pe | Péclet-Zahl | $\frac{u \cdot d_{\text{char}}}{D_{\text{ax}}}$ | - |
| q | Quellterm | | $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$ |
| r | Radius | | m |
| r_j | Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion j | (4.15) | variabel |
| R | ideale Gaskonstante | $k_B \cdot N_A = 8,314$ | $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ |
| Re | Reynolds-Zahl | (4.29) | - |
| $S_{i,A}$ | Selektivität der Komponente i bzgl. A | $\frac{(N_i - N_{i0}) \cdot v_A}{(N_{A0} - N_A) \cdot v_i}$ | - |
| S_V | spezifische Oberfläche | $\frac{A}{V}$ | $\frac{1}{\text{m}}$ |
| Sc | Schmidt-Zahl | (13.22) | - |
| Sh | Sherwood-Zahl | $k_m \cdot d_p / D_{1,2}$ | - |
| t | Stegdicke | | m |
| t | Zeit | | s |
| \bar{t} | mittlere Verweilzeit | (4.15) | s |
| Δt_i | Messintervall | | s |
| T | Temperatur | | K, °C |
| T | Transmission | (13.1) | - |
| ΔT_{ad} | adiabate Temperaturerhöhung | $\frac{y_i \cdot \Delta_R H }{c_p}$ | K |
| u | Geschwindigkeit | $\frac{dz}{dt}$ | $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ |
| U | innere Energie | | J |
| V | Volumen | L^3 | m^3 |
| V_i | Diffusionsvolumen des Stoffes i | | - |
| \dot{V} | Volumenstrom | $\frac{dV}{dt}$ | $\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ |
| w_i | Massenanteil des Stoffes i | $\frac{m_i}{m_{\text{ges}}}$ | Gew.-% |

| | | | |
|-------|------------------------------|--|---|
| x | Ortskonstante | | m |
| X_i | Umsatz der Komponente i | $\frac{C_{i,\text{ein}} - C_{i,\text{aus}}}{C_{i,\text{ein}}} (V = \text{konst.})$ | - |
| y_i | Stoffanteil der Komponente i | $\frac{N_i}{N_{\text{ges}}}$ | - |
| z | Ortskoordinate | | m |
| Z | Normierte Ortskoordinate | $\frac{z}{L}$ | - |

12.2 Griechische Symbole

| Bezeichnung | Erklärung | Definition/Berechnung | Einheit |
|---------------------|--|--|---------------------------------|
| β | Stoffübergangskoeffizient | (13.29) | $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ |
| Γ | normierte Antwortkurve auf eine Stossfunktion | $\frac{C_i(t)}{C_{i0}}$ | - |
| δ | Schichtdicke des Katalysators | | μm |
| Δ | Differenz | | variabel |
| ε | Extinktionskoeffizient | | $\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$ |
| ε | Porosität | $1 - \frac{V_{\text{fest}}}{V_{\text{ges}}}$ | - |
| λ | Wellenlänge | | m |
| η | dynamische Viskosität | $\frac{\tau}{\left(\frac{du}{dz}\right)}$ | Pa · s |
| η | Porennutzungsgrad | $\frac{r_{i,\text{eff}}}{r_i}$ | - |
| Θ | dimensionslose Zeit | (3.4), (3.16) | - |
| ν | kinematische Viskosität | $\frac{\eta}{\rho}$ | $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ |
| ν_{ij} | stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in Reaktion j | | - |
| ξ | mittlerer relativer Fehler | (4.16) | - |
| ρ | Dichte | $\frac{m}{V}$ | $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ |
| ρ_{Kat} | Katalysatordichte | $\frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{Kat}}}$ | $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ |
| σ | Standardabweichung | | s |
| σ^2 | Varianz | (4.16) | s^2 |

| | | | |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|--|
| τ | hydrodynamische Verweilzeit | $\frac{V}{\dot{V}}$ | s |
| τ | Schubspannung | $\frac{F}{A}$ | Pa |
| τ_{mod} | modifizierte Verweilzeit | (4.17) | $\frac{\text{g} \cdot \text{s}}{\text{m}^3}$ |
| Ψ | Weisz-Zahl | (13.32) | - |

12.3 Abkürzungen und Indizes

| Bezeichnung | Erklärung |
|-------------|--|
| 0 | Startwert |
| 12 | Binäres Gemisch |
| a | aussen |
| aus | Ausgang, den Bilanzraum verlassend |
| ax | axial |
| BImSchV | Bundesimmissionsschutzverordnung |
| c | Zelle |
| cps | cells per square inch |
| CSTR | Continuously Stirred Tank Reactor |
| DFG | Deutsche Forschungsgemeinschaft |
| eff | effektiv |
| ein | Eingang, in den Bilanzraum eintretend |
| fest | Feststoff |
| F | Fenster |
| F | Fluid |
| Fa. | Firma |
| FIC | Flow Indication Control |
| FTIR | Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie |
| ges | gesamt |
| i | Komponente i |
| i | bezogen auf Inertmaterial |
| i | innen |
| IR | Infrarot |
| j | Reaktion j |
| K | Knudsen |
| Korn | bezogen auf Einzelkorn/-partikel |
| leer | bezogen auf Leerrohr |
| m | Mittelwert |
| min | minimal |
| MCT | Mercury-Cadmium-Tellur |
| MFC | Mass Flow Controller |
| NTP | Normbedingungen ($p = 1,013 \text{ bar}$, $T = 273,15 \text{ K}$) |

| | |
|------|--------------------------------|
| p | Partikel |
| ppi | pores per inch |
| ppm | parts per million |
| Pore | bezogen auf Einzelpore |
| PFR | Plug Flow Reactor |
| PIR | Pressure Indication Recorder |
| QIR | Quality Indication Recorder |
| R | Reaktor |
| rad | radial |
| s | Steg |
| SCR | Selective Catalytic Reduction |
| TFR | Thermoelementführungsrohr |
| TI | Temperature Indication |
| TIC | Temperature Indication Control |
| VOC | Volatile Organic Compound |
| z | in Strömungsrichtung |

13 Anhang

13.1 Katalysatorherstellung und Charakterisierung

Zu Beginn der Prozedur wird die Masse des Schwammes bestimmt. Aus den gewünschten Massenanteilen der Katalysatorkomponenten (5 Gew-% TiO_2 bezogen auf die Masse des Schwammes, 20 Gew-% V_2O_5 und 40 Gew-% WO_3 bezogen auf TiO_2) berechnen sich die nötigen Einwaagen der einzelnen Stoffe. Die für die Katalysatorherstellung benötigten Stoffe sind in Tab. 13.1 aufgeführt.

Tab. 13.1: Auflistung der verwendeten Stoffe.

| Bezeichnung | Summenformel | Reinheit | Fabrikat |
|---------------------------------|---|----------------|---------------------------------------|
| Mullit | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | k. A. | Schwamm 30 ppi, Fa. Vesuvius |
| Titanoxid | TiO_2 | k. A. | Hombikat, Fluka, Fa. Sigma-Aldrich |
| Ammoniummonovanadat | NH_4VO_3 | $\geq 99 \%$ | Fa. Merck |
| Ammoniummetawolframat Hydrat | $\text{N}_6\text{H}_{24}\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $\geq 66,5 \%$ | Aldrich, Fa. Sigma- Aldrich |
| 2-Propanol | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | $\geq 99,5 \%$ | Fa. Carl Roth |
| Demineralisiertes Wasser | H_2O | | |
| Oxalsäure-Dihydrat | $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\geq 99,5 \%$ | Fluka, Fa. Sigma- Aldrich |

Das in der Anatase-Form vorliegende Titanoxid wird mit Isopropanol zu einer Suspension verrührt (6,8 Gew-% TiO_2). Diese Suspension wird durch eine Bürette radial auf den waagrecht um seine Achse rotierenden Schwamm aufgetropft. Der Schwamm wird danach über Nacht rotierend getrocknet und nach der Trocknung gewogen.

Zur Herstellung der V_2O_5 -Schicht wird als Precursor Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) verwendet. Daraus wird mit demineralisiertem Wasser eine Suspension hergestellt (6,8 Gew-% NH_4VO_3). Die Suspension wird zur besseren Löslichkeit des NH_4VO_3 mit 0,1 molarer Oxalsäurelösung angesäuert. Die daraus erhaltene Lösung wird in gleicher Weise wie die TiO_2 -Suspension auf den rotierenden Schwamm aufgetropft, der anschließend rotierend getrocknet und danach gewogen wird.

Im letzten Imprägnierungsschritt wird aus Ammoniummetawolframat ($\text{N}_6\text{H}_{24}\text{W}_{12}\text{O}_{39}$) und demineralisiertem Wasser eine Lösung mit 6,8 Gew-% $\text{N}_6\text{H}_{24}\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ hergestellt. Danach erfolgen in gleicher Weise das Auftropfen, Trocknen und Wiegen.

Nach dem letzten Imprägnierungsschritt wird der Schwamm kalziniert, um verbleibendes Wasser und andere organische Komponenten zu entfernen. Dazu wird im Ofen ein Temperaturprogramm abgefahren, bei dem in 3 h 20 min auf 500 °C geheizt wird. Diese Temperatur wird eine Stunde gehalten und der Ofen anschließend ungeführt abgekühlt.

Zum Abschluss wird der Schwamm gewogen und daraus die Aktivmasse des Katalysators ebenso wie die tatsächlichen Beladungen der einzelnen Komponenten bestimmt.

Die Imprägnierung der Partikel erfolgt auf die gleiche Weise. In diesem Fall rotiert ein mit den Partikeln gefülltes Becherglas, in das die Suspensionen dazu gegeben werden. Die Rotation wird bis zum Ende der Trocknung aufrecht erhalten. Gegebenenfalls werden leicht feuchte Partikeln auf Filterpapier in Petrischalen abschließend getrocknet, bevor sie kalziniert werden.

13.2 Analysemethoden

13.2.1 FTIR- Spektroskopie

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie findet Anwendung in der qualitativen und quantitativen Analyse. Sie wird zum Beispiel zur Identifizierung organischer Verbindungen oder zur Messung von Verunreinigungen in der Atmosphäre verwendet (Skoog et al. 1996).

Das verwendete FTIR-Spektroskop der Fa. Temet misst infrarotaktive Gase im Wellenzahlbereich von $900 - 4200 \text{ cm}^{-1}$ (dies entspricht Wellenlängen von $2400 \text{ nm} - 14300 \text{ nm}$). Die Analyse von bis zu 30 Komponenten ist gleichzeitig möglich.

Die Analyse erfolgt über Transmissions- bzw. Adsorptionseigenschaften der zu bestimmenden Stoffe bei bestimmten Wellenlängen. Die durch einen elektrisch geheizten SiC-Stift (Globalar) erzeugte IR-Energie wird vom zu analysierenden Gas/Dampf absorbiert und regt interne Schwingungen und Rotationen im Molekül an. Dies ist möglich bei Stoffen, bei denen durch Schwingungen Änderungen ihres Dipolmomentes auftreten. Das so entstehende Feld kann mit dem elektrischen Feld der IR-Strahlung wechselwirken. Stimmt die Strahlungsfrequenz genau mit einer natürlichen Schwingungsfrequenz des Moleküls überein, so wird die Energie übertragen und die Amplitude der Molekülschwingung ändert sich. Die Strahlung dieser Frequenz wird absorbiert. Homonukleare Spezies wie N_2 , O_2 und Cl_2 können nicht detektiert werden, da bei diesen Molekülen bei Schwingungen oder Rotationen keine Gesamtänderung des Dipolmoments auftritt (Skoog et al. 1996).

Detektoren (MCT-Detektor, Mercury-Cadmium-Tellur) messen die durch das System gehende Strahlung. Die Messung erfolgt zum einen in einer mit Nullgas (N_2) durchströmten Zelle (Nullspektrum) und in der mit dem zu analysierenden Gas gefüllten Messzelle. Die Messzelle mit 2 m Weglänge ist beheizt auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Innenoberfläche der Spiegel und Zellen sind komplett goldbeschichtet, so dass sie korrosionsfest und frei von Memoryeffekten sind. Das Gas wird mit einer Messgaspumpe zur Zelle befördert. Diese ist ebenfalls beheizt und entfernt Staub und Partikeln.

Zur Bestimmung der Transmission wird die Intensität I im Messgas auf die Intensität I_0 des Nullspektrums bezogen:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (13.1)$$

Meistens wird jedoch die Absorption (=Extinktion) angegeben, die sich als dekadischer Logarithmus der reziproken Transmission berechnet:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (13.2)$$

Die Absorption ist direkt proportional zur optischen Weglänge und der Konzentration des zu messenden Gases. Diese Beziehung ist als das Lambert-Beersche Gesetz bekannt:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (13.3)$$

Der Extinktionskoeffizient ε ist für ein gegebenes Molekül bei gegebener Wellenlänge konstant. Die optische Weglänge d ist ebenfalls konstant.

Bei einer Mehrkomponentenanalyse wird das gesamte Spektrum der Probe gemessen. Es enthält die Absorption aller Komponenten als Summe. Mit Hilfe von in einer Bibliothek hinterlegten Referenzspektren erfolgt die Analyse. Die Spektren sind nicht für alle Komponenten linear, so dass gegebenenfalls Spektren für verschiedene Bereiche hinterlegt werden müssen, in denen sie sich näherungsweise linear verhalten. Das gemessene Spektrum wird mittels linearer Kombination verschiedener Referenzspektren und der Bestimmung von Multiplikatoren für die einzelnen Anteile nachgebildet. Aus den bekannten Konzentrationen der Referenzspektren und den ermittelten Konzentrationen lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Komponenten berechnen.

Die Erzeugung des Spektrums erfolgt im Karussell-Interferometer. Dieses moduliert den von der IR-Quelle erzeugten Lichtstrahl, indem dieser geteilt wird, die Teilstrahlen unterschiedliche Wegstrecken zurücklegen, wieder zusammengeführt werden und dort interferieren. Sind die Wellen in Phase, entsteht ein Maximum. Entspricht der Weglängenunterschied einer halben Wellenlänge, so löschen sich die beiden Teilstrahlen aus. Aus der Überlagerung aller interferierenden Wellen entsteht das sogenannte Interferogramm. Daraus ergibt sich der erste Vorteil der FTIR-Spektroskopie: Es ist gleichzeitig die Information sämtlicher Wellenlängen vorhanden (Fellgett-/Multiplex-Vorteil). Des Weiteren trifft der gesamte Strahl den Detektor, was in einem hohen Energiedurchsatz resultiert (Jacquinot-/Throughput-Vorteil). Zusätzlich wird aus einem Laserstrahl mit konstanter, bekannter und viel kleinerer Wellenlänge ein Interferogramm erstellt, dessen Maxima mit dem des eigentlichen Spektrums verglichen werden. Dadurch wird eine hohe Wellenlängengenauigkeit und Stabilität des Spektrums erzielt (Connes-Vorteil).

Pro Sekunde werden 10 Interferogramme aufgenommen. Eine Mittelung der Signale führt zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses.

Anschließend wird eine Fouriertransformation zur Berechnung der Anteile der Einzelwellen durchgeführt. Es entsteht im Gegensatz zum vorher vorliegenden frequenzabhängigen Spektrum ein zeitabhängiges Spektrum (Skoog et al 1996).

Weitere Informationen zum verwendeten Gerät und der dazugehörigen verarbeitenden Software finden sich auf den Internetseiten der Herstellerfirma Temet und der Vertriebsfirma Ansyco in Deutschland.

13.2.2 Online Konzentrationsbestimmung mit WLD

Ursprünglich entwickelt wurde der Wärmeleitfähigkeitsdetektor für die CO₂-Detektion in Rauchgasen, er wird heute vor allem in Gaschromatographen eingesetzt.

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Fa. VICI) besteht aus zwei Messzellen in die jeweils ein Heizdraht eingebracht ist. Die Temperaturen der Zellen sowie der Heizdrähte sind separat regelbar, wobei die Temperatur des Drahtes immer 30 °C über der der Zelle liegen sollte. Die Zelltemperatur sollte mindestens 100 °C und auf jeden Fall höher als die der zuvor durchströmten Einheiten sein.

Das Messprinzip beruht darauf, dass Wärme kontinuierlich vom wärmeren Heizdraht über Wärmeleitung in der Gasphase auf die Zellwand übertragen wird. Aufgrund unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten der Gase wird der Heizdraht von variierenden elektrischen Strömen durchflossen, um seine Temperatur konstant zu halten. Dieser Stromfluss dient als Messsignal und kann zur Konzentrationsbestimmung verwendet werden. Das Probegas wird dabei chemisch nicht verändert, was ein Vorteil zu anderen Verfahren ist.

Das Zellvolumen ist klein um hohe Sensibilitäten und kurze Ansprechzeiten des Detektors zu gewährleisten. Für bestmögliche Messergebnisse sollte ein Volumenstrom von 1 - 10 ml/min durch die Messzelle eingestellt werden. Die Temperatur innerhalb der Messzelle wird auf 0,01 °C konstant gehalten, um ein stabiles rauschfreies Signal zu erhalten.

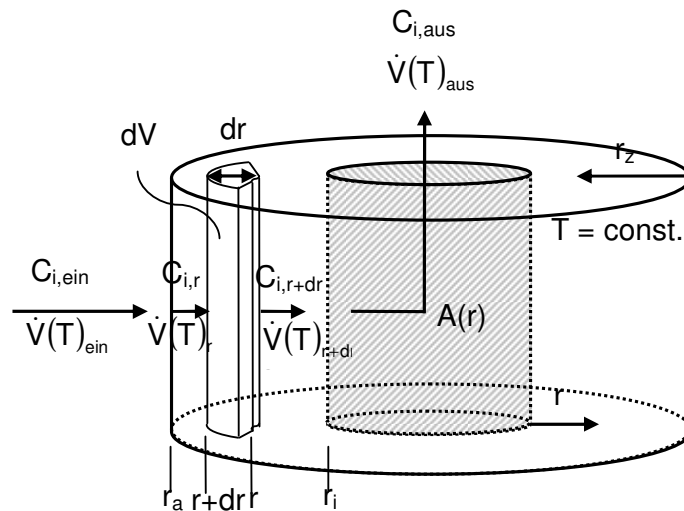
Zur Detektion sehr geringer Mengen einer Komponente ist es von Vorteil, wenn die Differenz der Wärmeleitfähigkeiten von Träger- zu Tracergas möglichst groß ist, wie z.B. bei Helium und Stickstoff (s. Tab. 13.2). Zur Messung hoher Konzentrationen, wie sie bei Verweilzeitmessungen in Form von einer Stossfunktion vorliegen, ist es vorteilhaft, wenn sich die Wärmeleitfähigkeiten der Gase nicht stark unterscheiden.

Tab. 13.2: Wärmeleitfähigkeiten einiger Gase bei 100 °C, die sich gut als Träger- oder Tracergas für Wärmeleitfähigkeitsmessungen eignen (Quelle: VDI-Wärmeatlas 1984).

| Gas | Wärmeleitfähigkeit (W/(m·K)) |
|--------------|------------------------------|
| Wasserstoff | 0,211 |
| Helium | 0,174 |
| Neon | 0,057 |
| Argon | 0,021 |
| Sauerstoff | 0,032 |
| Luft | 0,031 |
| Stickstoff | 0,031 |
| Kohlendioxid | 0,022 |

13.3 Stoffbilanzen der Labor- und Modellreaktoren

13.3.1 Stoffbilanz Filterreaktor



Wie bei der Bilanzierung des Rohrreaktors wird von der allgemeinen Stoffbilanz ausgegangen. Alle dort getroffenen Annahmen werden auch bei der Bilanzierung des Radialflussreaktors angewendet. Es wird in Zylinderkoordinaten gerechnet. Die Strömungsrichtung ist die r -Koordinate, entlang der auch bilanziert wird. Im Unterschied zum Rohrreaktor ist die Geschwindigkeit in Strömungsrichtung nicht konstant. Sie ist am Eintritt am kleinsten und nimmt nach Innen mit sich verkleinerndem Strömungsquerschnitt zu.

$$u = u_a \frac{r_a}{r_a - r_z} = u_a \frac{r_a}{r} \quad (13.4)$$

Die Änderung der Geschwindigkeit lässt sich beschreiben durch:

$$\frac{du}{dr} = -u_a \frac{r_a}{r^2} \quad (13.5)$$

Mit den getroffenen Annahmen und den Rechengesetzen der Zylinderkoordinaten lässt sich die allgemeine Stoffbilanz vereinfachen zu:

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{d(r \cdot u \cdot C_i)}{dr} + \sum_j v_{ij} r_j \rho_{\text{Kat}} \quad (13.6)$$

Der zu differenzierende Term muss mittels der Produktregel abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d(r \cdot u \cdot C_i)}{dr} &= \frac{1}{r} \left(C_i \frac{d(r \cdot u)}{dr} + u \cdot r \frac{dC_i}{dr} \right) = \frac{1}{r} \left(C_i \left(r \frac{du}{dr} + u \frac{dr}{dr} \right) + u \cdot r \frac{dC_i}{dr} \right) \\ &= \frac{1}{r} \left(C_i \left(-u_a \frac{r_a}{r} + u \right) + u \cdot r \frac{dC_i}{dr} \right) = u \frac{dC_i}{dr} \end{aligned} \quad (13.7)$$

Damit vereinfacht sich die Stoffbilanz weiter zu:

$$0 = -u \frac{dC_i}{dr} + \sum_j v_{ij} r_j \rho_{Kat} \quad (13.8)$$

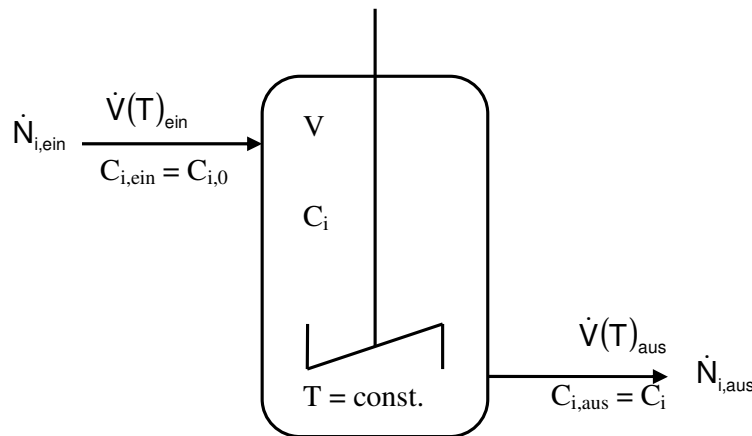
Die daraus resultierende Differentialgleichung beschreibt die Konzentrationsänderung der Komponente i entlang der Koordinate r:

$$\frac{dC_i}{dr} = \frac{1}{u} \sum_j v_{ij} r_j \rho_{Kat} = \frac{1}{u_a} \frac{r}{r_a} \sum_j v_{ij} r_j \rho_{Kat} \quad (13.9)$$

Die Bilanzierungsgrenzen müssen entsprechend der verwendeten Koordinatenrichtung gewählt werden.

$$\int_{r_a}^{r_i} \frac{dC_i}{dr} = \int_0^{r_a - r_i} \frac{dC_i}{dr_z} \quad (13.10)$$

13.3.2 Stoffbilanz ideal durchmischter Reaktor



Im idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessel ist das Fluid ideal rückvermischt und vollständig homogen. Es liegen keine Konzentrationsgradienten im Reaktionsraum vor, die Konzentration der Komponente i an jedem Ort entspricht der Konzentration am Austritt.

Für die Stoffbilanz müssen also zur Akkumulation Ein- und Austrittsstoffströme und Reaktionsterme berücksichtigt werden:

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_{i,ein} - \dot{N}_{i,aus} + V \sum_j v_{ij} r_j \rho_{Kat} \quad (13.11)$$

Bezogen auf Konzentrationen ergibt sich folgende Gleichung:

$$V \frac{dC_i}{dt} = \dot{V}_{ein} C_{i,ein} - \dot{V}_{aus} C_{i,aus} + V \sum_j v_{ij} r_j \rho_{Kat} \quad (13.12)$$

Es wird angenommen, dass keine Volumenänderung stattfindet.

$$\dot{V}_{ein} = \dot{V}_{aus} = \dot{V} \quad (13.13)$$

Daraus ergibt sich die vereinfachte Form der Stoffbilanz, die die Konzentrationsänderung der Komponente i über die Zeit beschreibt:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{\dot{V}}{V} C_{i,0} - \frac{\dot{V}}{V} C_i + \sum_j v_{ij} r_j \rho_{Kat} \quad (13.14)$$

Für die SCR ergeben sich zwei Differentialgleichung für die beiden betrachteten Komponenten.

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{\dot{V}}{V} (C_{NO,0} - C_{NO}) + v_{NO} r_{NO} \rho_{Kat} \quad (13.15)$$

Da die Ammoniak-Konzentration durch beide betrachteten Reaktionen beeinflusst wird, müssen in der Differentialgleichung beide Reaktionen berücksichtigt werden:

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{\dot{V}}{V} (C_{NH_3,0} - C_{NH_3}) + v_{NH_3} r_{NH_3} \rho_{Kat} + v_{NO} r_{NO} \rho_{Kat} \quad (13.16)$$

Die Berechnung erfolgt auf dem gleichen Weg wie das Lösen der Differentialgleichung für den als PFR angenommenen durchströmten Schwamm. Mit dem Differentialgleichungssolver ode23s werden die beiden Gleichungen (13.14) und (13.15) gleichzeitig gelöst. Das Volumen V wird dabei als das Volumen des Schwammes angenommen.

Zur Berechnung der CSTR-Kaskade wird das Volumen eines CSTRs berechnet aus dem Gesamtvolumen des Schwammes durch die Anzahl der Rührkessel in der Kaskade. Die Eingangskonzentration eines Rührkessels entspricht der Ausgangskonzentration des vorhergehenden. Davon abweichend sind der erste Rührkessel in der Kaskade, bei dem die Eingangskonzentration der Konzentration im Gas vor der Reaktion entspricht, und der letzte Rührkessel, dessen Ausgangskonzentration zur Berechnung des integralen Umsatzes verwendet wird.

13.4 Überprüfung auf Kolbenströmung im idealen Reaktionsrohr

Zur Überprüfung der Annahmen bei der Stoffbilanz für den axial durchströmten Schwamm und zur Abschätzung der Rückvermischung in radial durchströmten Schwämmen ist es nötig, unter der Anwendung des Bodenstein-Kriteriums (Baerns et al. 1999) zu überprüfen, ob Kolbenströmung vorliegt oder nicht.

$$Bo = \frac{u_{leer} \cdot L}{D_{ax}} = \frac{Pe_{ax,p} \cdot L}{d_p} > 100 \quad (13.17)$$

Bei Katalysatorschüttungen, in denen durch die Reaktion ein zusätzlicher Konzentrationsgradient entstehen kann, aufgrund dessen Diffusion auftritt, die der Ausbildung einer Pfropfströmung entgegenwirken kann, ist die Anwendung des Mears-Kriteriums sinnvoll (Mears 1971):

$$\frac{H}{d_{p,Kat}} > 20 \cdot \frac{n}{Pe_{ax,p,Kat}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \quad (13.18)$$

Die axiale Péclet-Zahl, die ein Maß für die axiale Dispersion ist, berechnet sich nach:

$$Pe_{ax,p} = \frac{u_{leer} \cdot d_p}{D_{ax}} \quad (13.19)$$

Da der axiale Diffusionskoeffizient mathematisch schlecht zugänglich ist, wird zur Berechnung der Péclet-Zahl bei Gasströmung in Festbettreaktoren Gleichung (13.20) verwendet, die im Bereich $0,008 < Re_p < 400$ und $0,28 < Sc < 2,2$ gilt (Baerns et al. 1999):

$$\frac{1}{Pe_{ax,p}} = \frac{0,3}{Re_p \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_p \cdot Sc}} \quad (13.20)$$

Die Reynolds-Zahl berechnet sich dabei mit:

$$Re_p = \frac{u_{leer} \cdot d_p}{\nu} \quad (13.21)$$

Die Schmidt-Zahl wird berechnet als Quotient aus kinematischer Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (13.22)$$

Der Diffusionskoeffizient nach Fuller, der für Gasgemische bei normalem Druck gültig ist, wird mit Gleichung (13.23) berechnet. Dabei ist die Temperatur in Kelvin und der Druck in bar einzusetzen. Die Molmassen und Diffusionsvolumina sind Tabellen zu entnehmen (VDI-Wärmeatlas 1984).

$$D_{12} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}} \cdot 1,013}{p_R \cdot \left(\sqrt[3]{\sum V_1} + \sqrt[3]{\sum V_2} \right)^2} \quad (13.23)$$

Die kinematische Viskosität berechnet sich als Quotient aus dynamischer Viskosität und Dichte des Gemischs.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (13.24)$$

Die Dichte lässt sich aus dem idealen Gasgesetz ermitteln:

$$\rho = \frac{p_R \cdot M_m}{R \cdot T_R} \quad (13.25)$$

Für die dynamische Viskosität existieren Tabellen, die die Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben. Durch lineare Interpolation dieser Daten und anschließender Bestimmung der Gemischdaten lässt sich daraus ein $\eta_m(T)$ bestimmen.

In Tabelle 13.3 sind die berechneten Ergebnisse für $T = 300 \text{ °C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ dargestellt. Dabei wird angenommen, dass der Gasstrom ein Gemisch aus NO (500 ppm) und Stickstoff ist. Für das Mears-Kriterium wird eine Reaktionsordnung n von 1 und ein Umsatz X von 90 % angenommen.

Tab. 13.3: Ergebnisse der Berechnung der Bodensteinzahl und der minimalen Schütthöhen unter Anwendung des Bodenstein- und Mears-Kriteriums

| | | | | axial | radial |
|-------------------------|-------------|-------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Partikeldurchmesser | inert | $d_{p,i}$ | mm | 1,5 | - |
| | Katalysator | $d_{p,Kat}$ | μm | 500 | 500 |
| Schütthöhe | inert | L | cm | 15 | - |
| | Katalysator | H | cm | 7,8 | 1,5 |
| Diffusionskoeffizient | | D_{12} | cm^2/s | 0,75 | 0,75 |
| kinematische Viskosität | | ν | m^2/s | $4,77 \cdot 10^{-5}$ | $4,77 \cdot 10^{-5}$ |
| Leerrohrgeschwindigkeit | | u_{leer} | m/s | 0,22 | $8,12 \cdot 10^{-3}$ |
| Schmidt | | Sc | - | 0,63 | 0,63 |
| Reynolds | inert | $Re_{p,i}$ | - | 6,98 | - |
| | Katalysator | $Re_{p,Kat}$ | - | 2,33 | 0,09 |
| Péclet | inert | $Pe_{ax,p,i}$ | - | 2,97 | - |
| | Katalysator | $Pe_{ax,p,Kat}$ | - | 2,91 | 0,18 |
| Bodenstein | inert | Bo_i | - | 297 | - |
| | Katalysator | Bo_{Kat} | - | 453 | 5,34 |
| minimale Schütthöhe | inert | L_{min} | cm | 5 | 28 |
| | Katalysator | H_{min} | cm | 0,8 | 13 |

Aussagen über die vorliegenden Strömungsverhältnisse in einem Reaktor sind auch über Verweilzeitmessungen möglich. Dabei wird die Markierungssubstanz als Puls in das System gegeben. Als Ausgangssignal wird eine Konzentrationsverteilung über der Zeit aufgenommen. Aufgrund der Breite dieses Signals lässt sich der Grad der Rückvermischung bestimmen (Baerns et al. 1999).

13.5 Überprüfung auf Stofftransportlimitierung

13.5.1 Äußerer Stofftransport

Die Überprüfung auf äußere Stofftransportlimitierung erfolgt mittels des Carberry-Kriteriums (Kapteijn et al. 1997). Äußere Stofftransportlimitierung ist dann vernachlässigbar, wenn der Stofftransport zur Kornoberfläche so schnell ist, dass immer genug Reaktant für die an der Katalysatoroberfläche stattfindende Reaktion zur Verfügung steht.

$$Ca = \frac{(C_{i,\text{bulk}} - C_{i,s})}{C_{i,\text{bulk}}} = \frac{k_{i,m} \cdot m_{\text{Kat,Korn}}}{\beta \cdot A_{\text{Korn}}} < \frac{0,05}{n} \quad (13.26)$$

Es wird die Reaktion an einem unporösen Katalysatorkorn betrachtet. Die Oberfläche eines solchen kugelförmigen Partikels ergibt sich zu:

$$A_{\text{Korn}} = \pi \cdot d_p^2 \quad (13.27)$$

Die Masse an Katalysator, die auf einem Korn zu finden ist, berechnet sich aus dem Volumen eines Kornes im Verhältnis zum Gesamtfeststoffvolumen und der Gesamtkatalysatormasse.

$$m_{\text{Kat,Korn}} = \frac{\pi}{6} d_p^3 \cdot \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{ges}} \cdot (1-\varepsilon)} \quad (13.28)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β ist proportional zum Quotienten des molekularen Diffusionskoeffizienten und der charakteristischen Länge, dem Partikeldurchmesser d_p .

$$\beta = \text{Sh} \frac{D_{12}}{d_p} \quad (13.29)$$

Die Sherwood-Zahl lässt sich mit einer dimensionslosen Gleichung berechnen, die die Reynolds- und die Schmidt-Zahl beinhaltet (Perry 1997).

$$\text{Sh} = 0,828 \cdot \text{Re}^{0,49} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (13.30)$$

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{i,m}$ gestaltet sich schwieriger. Für NO liegt tatsächlich eine Reaktion mit gebrochener Ordnung vor. Da das Integral dieser Reaktionsgleichung, das zur rechnerischen Bestimmung des Umsatzes nötig wäre, nicht analytisch lösbar ist, wird vereinfachend eine Reaktion 1. Ordnung angenommen. Diese verläuft schneller als die tatsächliche Reaktion mit der Ordnung kleiner 1. Liegt also für eine Reaktion 1. Ordnung keine Stofftransportlimitierung vor, ist diese Annahme für Reaktionen der Ordnung kleiner 1 ebenfalls gerechtfertigt. Der integrale Umsatz einer Reaktion 1. Ordnung berechnet sich wie folgt:

$$\tau_{\text{mod}} \cdot k_{i,m} = -\ln(1 - X_i) \quad (13.31)$$

Mit Hilfe dieses Zusammenhanges kann aus einem Diagramm, in dem der negative Logarithmus von $(1-X_i)$ über der modifizierten Verweilzeit aufgetragen ist, graphisch $k_{i,m}$ bestimmt werden (Steigung der Gerade durch den Nullpunkt und die Messpunkte für eine Temperatur).

Die Berechnung erfolgt immer anhand eine (angenommenen) Partikelschüttung.

Tab. 13.4: Ergebnisse der Berechnung zur äußeren Stofftransportlimitierung (Carberry-Kriterium)

| | | | axial | radial |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Reaktoraußendurchmesser | d_a | mm | 16 | 40 |
| Reaktorinnendurchmesser | d_i | mm | 3 | 10 |
| Reaktorhöhe | H | mm | = L | 20 |
| Schütthöhe | L | cm | 7,8 | 1,5 |
| Porosität | ε | - | 0,4 | 0,4 |
| Partikeldurchmesser | d_p | μm | 500 | 500 |
| Kornoberfläche | A_{Korn} | m^2 | $7,85 \cdot 10^{-7}$ | $7,85 \cdot 10^{-7}$ |
| Gesamtkatalysatormasse | m_{Kat} | g | 1,013 | 0,48 |
| Kornkatalysatormasse | $m_{\text{Kat,Korn}}$ | kg | $7,3 \cdot 10^{-9}$ | $2,22 \cdot 10^{-9}$ |
| Temperatur | T | $^{\circ}\text{C}$ | 300 | 260 |
| Diffusionskoeffizient | D_{12} | cm^2/s | 0,76 | 0,67 |
| kinematische Viskosität | ν | m^2/s | $4,77 \cdot 10^{-5}$ | $4,22 \cdot 10^{-5}$ |

| | | | | |
|---------------------------|-------------------|---|----------------------|----------------------|
| Leerrohrgeschwindigkeit | U_{leer} | m/s | 0,22 | $7,55 \cdot 10^{-3}$ |
| Schmidt | Sc | - | 0,63 | 0,63 |
| Reynolds | Re | - | 2,33 | 0,09 |
| Sherwood | Sh | - | 1,07 | 0,22 |
| Geschwindigkeitskonstante | $k_{\text{NO},m}$ | $\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{s})$ | 0,22 | 0,01 |
| Stoffübergangskoeffizient | β | m/s | $1,63 \cdot 10^{-1}$ | $2,91 \cdot 10^{-2}$ |
| Carberry-Zahl | Ca | - | $1,27 \cdot 10^{-5}$ | $9,31 \cdot 10^{-6}$ |

13.5.2 Innerer Stofftransport (Porendiffusion)

In porösen Katalysatoren kann eine Limitierung durch inneren Stofftransport erfolgen, wenn die Diffusion in den Poren nicht ausreichend schnell ist, um das Vorhandensein der Reaktanden an den Reaktionsort im Inneren des Katalysators zu gewährleisten. Dazu kann das Weisz-Kriterium angewandt werden (Gleichung (13.32)). Je nach vorliegender Reaktionsordnung gelten unterschiedliche Grenzen für dieses Kriterium. Im vorliegenden Fall für eine angenommene Reaktion 1. Ordnung gilt:

$$\Psi = \frac{k_{i,\text{eff}} \cdot \delta^2}{D_{\text{eff}}} < 0,6 \quad (13.32)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient lässt sich aus der Kornporosität und dem Diffusionskoeffizient in einer Einzelpore berechnen:

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{Pore}} \cdot \epsilon_{\text{Korn}} \cdot \frac{1}{\tau} = D_{\text{Pore}} \cdot \epsilon_{\text{Korn}}^{1,5} \quad (13.33)$$

Der Diffusionskoeffizient in einer Einzelpore ist abhängig von dem molekularen Diffusionskoeffizient und dem Knudsendiffusionskoeffizient.

$$\frac{1}{D_{\text{Pore}}} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{\text{K}}} \quad (13.34)$$

Der Koeffizient der Knudsendiffusion berechnet sich wie folgt:

$$D_{\text{K}} = 9700 \cdot r_{\text{Pore}} \cdot \sqrt{\frac{T_{\text{R}}}{M}} \quad (13.35)$$

Auch für die Berechnung des inneren Stofftransportes wird immer von einer Partikelschüttung ausgegangen. Die berechneten Werte für je ein Beispiel der axialen und der radialen Anordnung sind in Tabelle 13.5 aufgeführt. Nicht aufgeführte Größen berechnen sich wie in den vorangegangenen Abschnitten zu äußerem Stofftransport und Kolbenströmung.

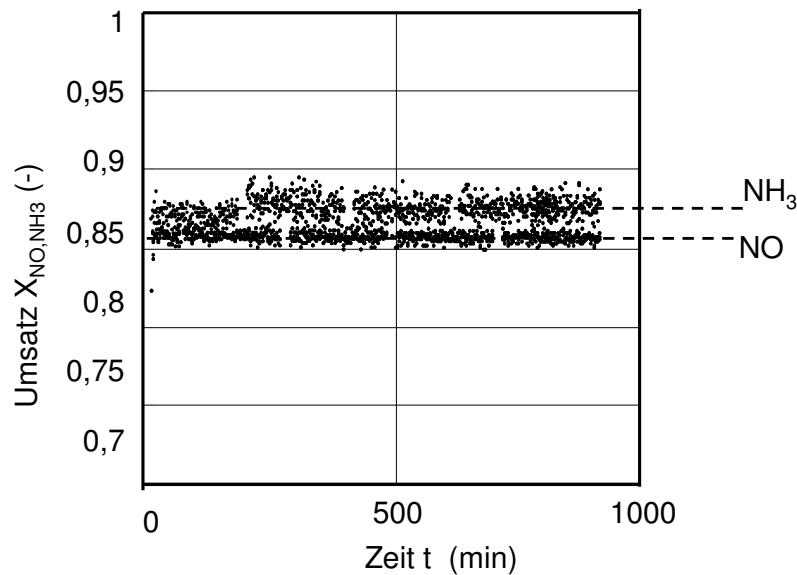
Tab. 13.5: Ergebnisse der Berechnung des inneren Stofftransports (Weisz-Kriterium)

| | | | axial | radial |
|------------------|--------------------------|--------------------|-------|--------|
| Porendurchmesser | d_{Pore} | μm | 2 | 2 |
| Schichtdicke | δ | μm | 10 | 10 |
| Kornporosität | ϵ_{Korn} | - | 0,4 | 0,4 |
| Temperatur | T | $^{\circ}\text{C}$ | 300 | 260 |

| | | | | |
|----------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Knudsen-Diffusionskoeffizient | D_K | cm^2/s | 4,24 | 4,08 |
| Diffusionskoeffizient Einzelpore | D_{Pore} | cm^2/s | 0,64 | 0,57 |
| effektiver Diffusionskoeffizient | D_{eff} | cm^2/s | 0,16 | 0,15 |
| Weisz-Zahl | Ψ | - | $1,37 \cdot 10^{-6}$ | $6,59 \cdot 10^{-7}$ |

13.5.3 Experimentelle Überprüfung auf Deaktivierung des Katalysators

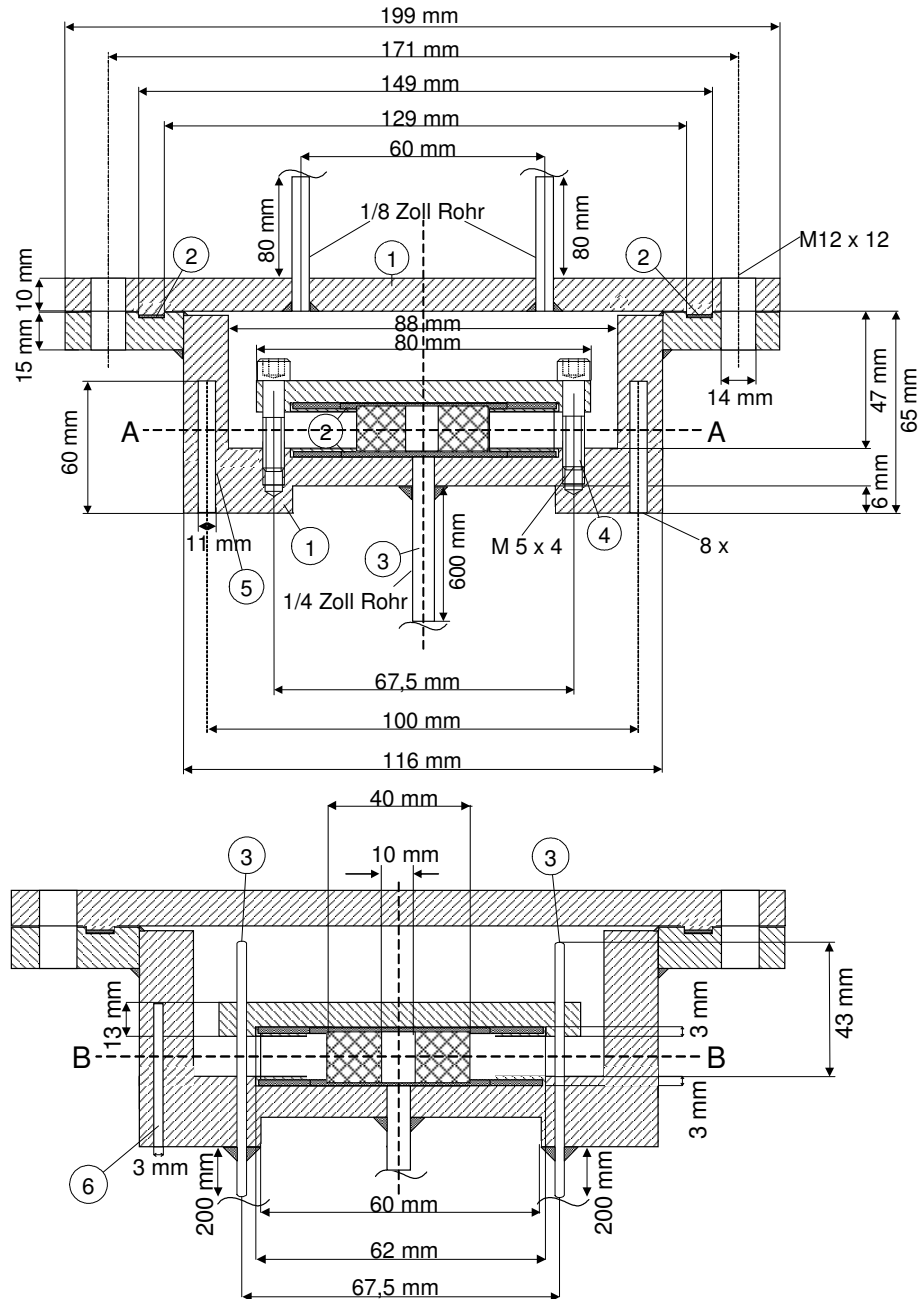
Zur Überprüfung der Stabilität des Katalysators wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die Bedingungen über Nacht konstant blieben, um zu ermitteln, ob der Umsatz über die gesamte Zeit stationär ist. Dies ist notwendig, um die Annahme, dass sich der Katalysator innerhalb eines Versuchs, der einen Tag dauert, nicht entscheidend verändert. Das Ergebnis ist in Abbildung 13.7 dargestellt, woraus hervorgeht, dass der Katalysator über lange Zeit keine Deaktivierung zeigt.



13.4: Zeitverlauf der gemessenen Umsätze von NO und NH_3 bei $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{mod}} = 0,0155 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, $m_{\text{Kat}} = 1,17 \text{ g}$, $y_{\text{NO}, \text{NH}_3, \text{ein}} = 500 \text{ ppmv}$, $y_{\text{O}_2, \text{ein}} = 2 \text{ Vol.-%}$

13.6 Technische Zeichnungen der eingesetzten Reaktoren und Fotografien der Anlagen

- ① Edelstahl
- ② Graphitdichtring
- ③ Thermoelementführungsrohr, 1/8 Zoll (oben verschweißt)
- ④ Schraubengewinde mit Graphitpulver
- ⑤ Bohrung für Heizpatrone
- ⑥ Bohrung für Thermoelement (Regelung)



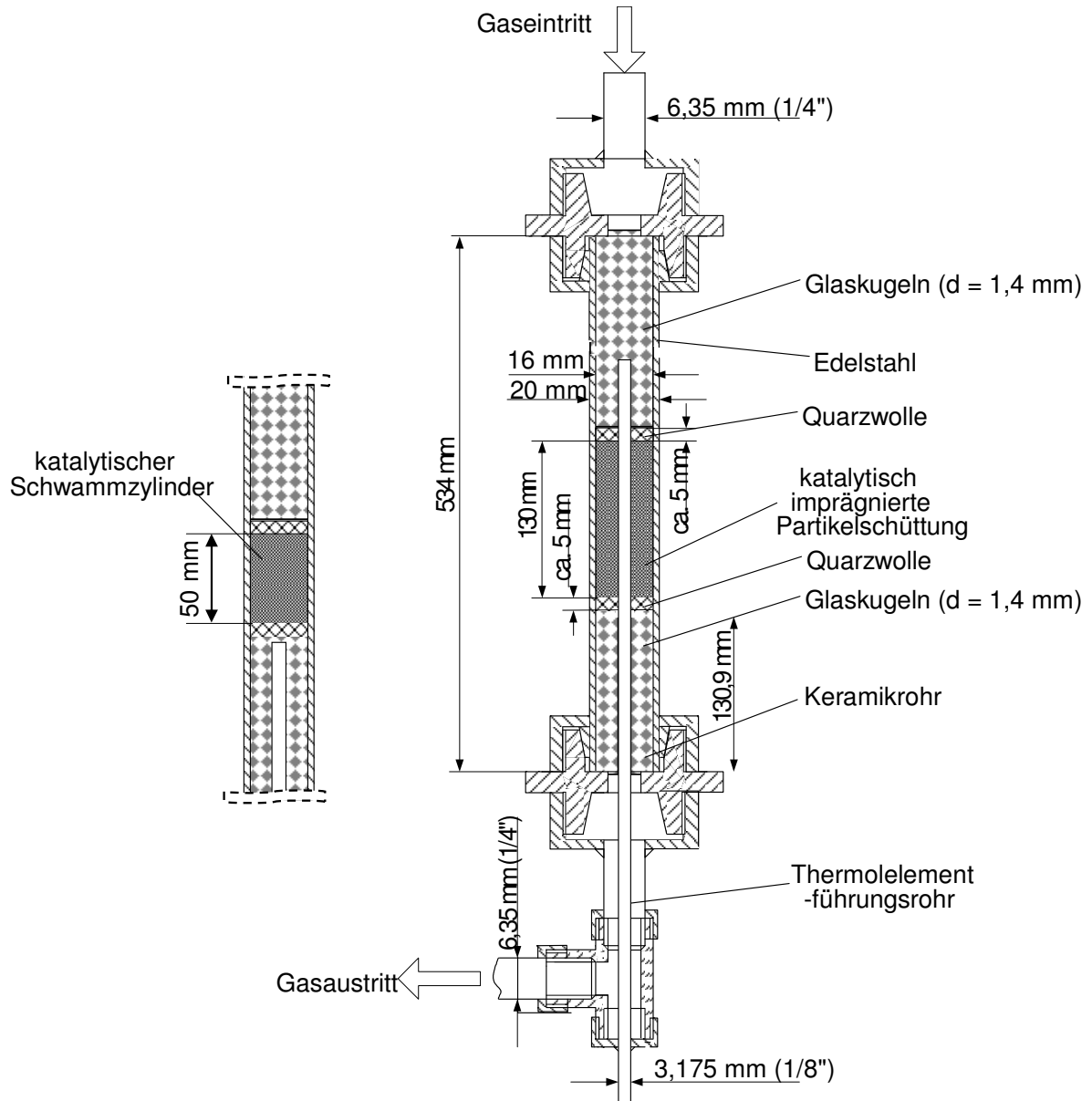


Abb. 13.5: Technische Zeichnungen der verwendeten Reaktoren (oben: Filterreaktor, unten: Rohrreaktor mit links Schüttung bzw. rechts Schwammzylinder).

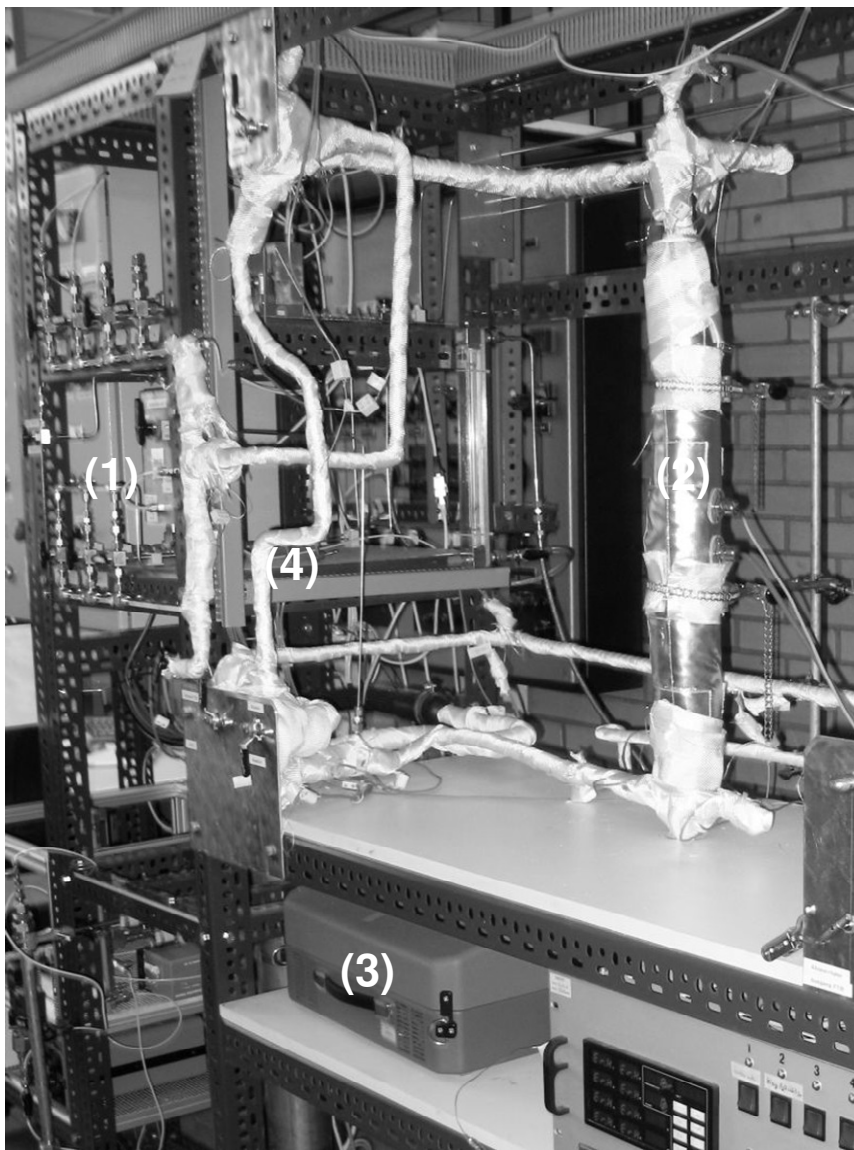


Abb. 13.6: Fotografie der Anlage zur Messung der katalytischen Reaktionen mit Rohrreaktor. (1) Gasdosierung, (2) isolierter Rohrreaktor, (3) FTIR-Spektroskop, (4) isolierte Bypassleitung.

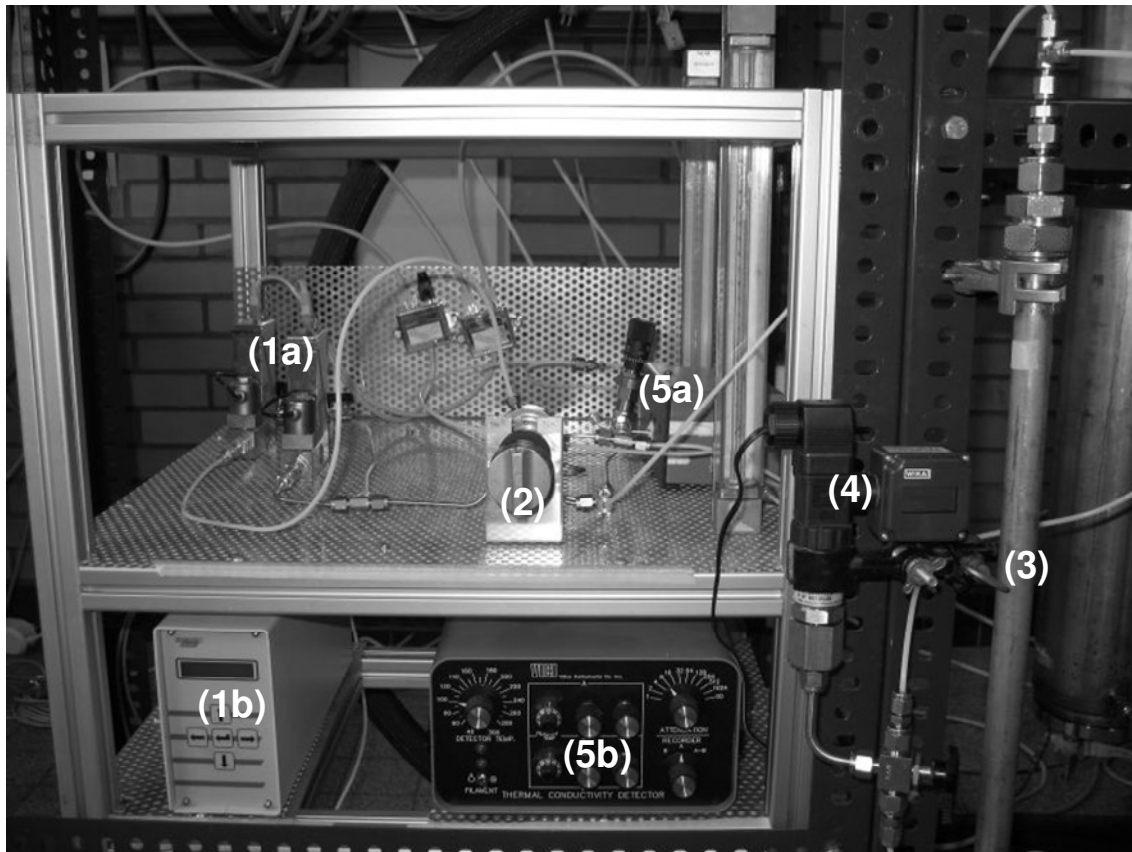


Abb. 13.7: Fotografie der Anlage zur Messung der Verweilzeitverteilung. (1) Gasdosierung mit (1b) Steuerung, (2) 4-Wege-Ventil, (3) Messvolumen, (4) Drucksensor, (5a) Wärmeleitfähigkeitsdetektor und (5b) dazugehörige Steuereinheit.

13.7 Ergebnistabellen und weitere Abbildungen

Messung der katalytischen Aktivität zerkleinerter Schwammringe als Schüttung

Um den Effekt der Umsatzminderung experimentell genauer zu untersuchen, wurden bereits in radial durchströmter Anordnung vermessene und deshalb bereits imprägnierte radiale Schwämme zerkleinert und unfraktioniert als Schüttung verwendet. Die Partikelgröße lag zwischen etwa 1 μm und 3 mm. Diese Art der Schüttung wird im Weiteren als Split bezeichnet. Die Ergebnisse bzw. berechneten Verläufe sind in den Abbildungen 13.8 und 13.9 dargestellt.

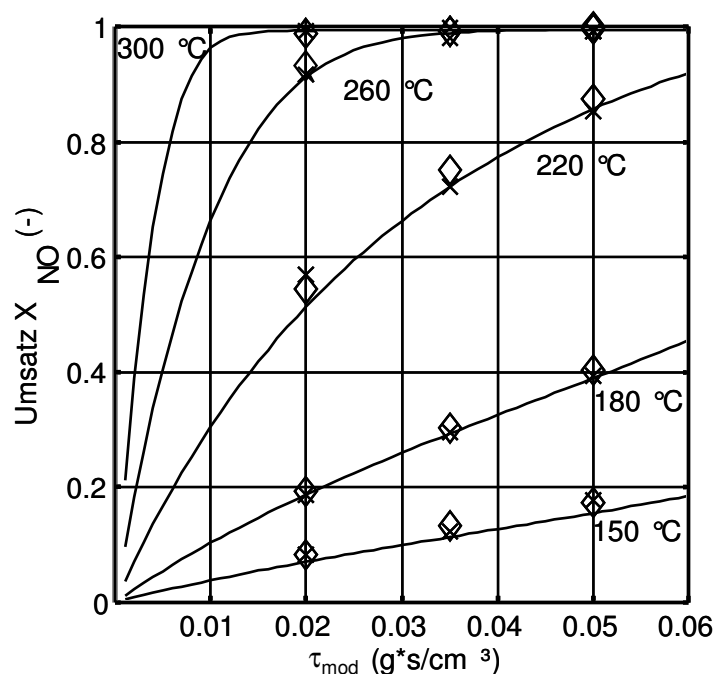


Abb. 13.8: Gemessene Umsätze in (◇) Partikeln und (x) Split. Kurven: Berechnet

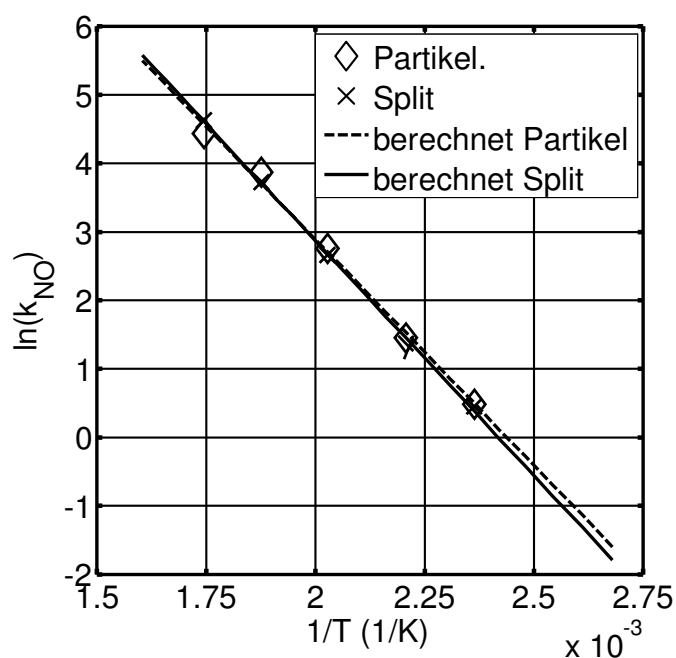


Abb. 13.9: Arrhenius-Diagramm: Vergleich von Partikelschüttung und Splitschüttung

Die Splitschüttungen erreichen die gleichen Umsätze wie die Partikel, obwohl sie in früheren Versuchen in Form von Schwammringen niedrigere Umsätze zeigten. Die Masse des Katalysators, die zum korrekten Einstellen des Volumenstroms bei der

jeweiligen modifizierten Verweilzeit nötig ist, wurde durch Wiegen bestimmt. Bei der Zerkleinerung kam es zwangsweise zum Verlust geringer Mengen Katalysator.

Zylindrischer Schwamm imprägniert mit Katalysator aus Flammprühyrolyse

Neben den nach der in Kapitel 13.1 beschriebenen Methode hergestellten Katalysatoren wurde auch ein erster mit durch Flammprühyrolyse hergestelltem Katalysator imprägnierter Schwamm durchgemessen. Die nur nanometergroßen Katalysatorpartikel, in denen die benötigten Oxide TiO_2 , V_2O_5 und WO_3 bereits im gewünschten Verhältnis vorliegen, werden mittels Flammprühyrolyse hergestellt (Schimmoeller et al. 2006). Dadurch kann die Aufbringung auf den Schwamm in einem Schritt erfolgen. Nach anschließendem Kalzinieren kann der Schwamm für Experimente verwendet werden. Die experimentell ermittelten Umsätze sind in Tabelle 13.6 aufgeführt.

Tabelle 13.6: Schwamm, Aktivmasse Katalysator $m_{\text{Kat}} = 0,4 \text{ g}$, Höhe $L = 0,048 \text{ m}$

| T (°C) | $\tau_{\text{mod}} = 0,05 \text{ g}^*\text{s}/\text{cm}^3$ | | $\tau_{\text{mod}} = 0,035 \text{ g}^*\text{s}/\text{cm}^3$ | | $\tau_{\text{mod}} = 0,02 \text{ g}^*\text{s}/\text{cm}^3$ | |
|-----------|--|-------------------|---|-------------------|--|-------------------|
| | X_{NO} | X_{NH_3} | X_{NO} | X_{NH_3} | X_{NO} | X_{NH_3} |
| | (-) | (-) | (-) | (-) | (-) | (-) |
| 150 | | | 0,17 | 0,17 | 0,10 | 0,11 |
| 180 | | | 0,44 | 0,39 | 0,27 | 0,24 |
| 220 | nicht gemessen | | 0,86 | 0,82 | 0,65 | 0,62 |
| 260 | nicht gemessen | | 1,00 | 0,97 | 0,93 | 0,91 |
| 300 | nicht gemessen | | 0,98 | 0,99 | 0,97 | 0,98 |
| 320 | nicht gemessen | | 0,95 | 0,99 | 0,94 | 0,99 |

Es werden höhere Umsätze erreicht als mit der Standard-Imprägnierung. Allerdings wird bei Temperaturen ab 260 °C auch deutlich mehr N_2O erzeugt, welches als Produkt wegen seines hohen Treibhauspotentials unerwünscht ist. Aufgrund dessen und wegen der in der Entwicklung befindlichen Methode der Katalysatorherstellung wurde auf eine genaue Untersuchung verzichtet, da hier nicht der Katalysator selber, sondern die Trägerstruktur im Vordergrund steht.

13.8 Erläuterungen zu Matlab

Die Programme zur Anpassung der kinetischen Parameter für die axiale und radiale Anordnung sind analog aufgebaut. Sie bestehen aus dem Hauptprogramm zum Einlesen der Daten aus Excel-Datenblättern und der graphischen Ausgabe. Die Anpassung der kinetischen Parameter erfolgt mittels eines Unterprogramms (1), welches zur Lösung der DGL ebenfalls wieder auf ein Unterprogramm (2) zugreift. Ein Weiteres Unterprogramm (3) berechnet die arithmetischen Mittelwerte für die Umsätze im Falle von mehreren eingelesenen Experimenten. In Abb. 13.10 ist der Aufbau des Programms schematisch dargestellt.

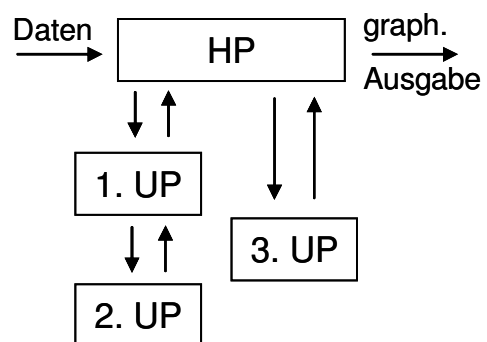


Abb. 13.10: Aufbau des Programms für die Anpassung der kinetischen Parameter an experimentelle Daten (HP: Hauptprogramm, UP: Unterprogramm).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Sebastian Zürcher
 Geburtsdatum / -ort geb. am 7. August 1979
 in Karlsruhe
 Familienstand Ledig

Schulbildung

09/1985 – 07/1989 Wernherr-von-Siemens Grundschule, Karlsruhe
 09/1989 – 06/1998 Bismarck-Gymnasium, Karlsruhe
 Erlangung der Hochschulreife

Zivildienst

08/1998 – 08/1999 Deutsches Rotes Kreuz

Studium

10/1999 – 09/2005 Studium mit Abschluss zum Dipl.-Ing. Fachrichtung
 Chemieingenieurwesen an der Universität Karlsruhe
 (TH)
 Vertiefungsfächer: Chemische Verfahrenstechnik
 Produktgestaltung und Formulierung
 Diplomarbeit: „Kinetische Untersuchungen zur
 Epoxidierung von Propen mit N₂O an promotierten
 FeO_x/SiO₂-Trägerkatalysatoren“ am Institut für
 Chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe
 (TH)
 Studienarbeit: „Untersuchung des Fällprozesses der
 Kieselsäure bei unterschiedlichen Salzzugaben“ am
 Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Universität
 Karlsruhe (TH)

Berufserfahrung

10/2005 – 03/2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen einer
 Promotion am Engler-Bunte-Institut Bereich Gas, Erdöl
 und Kohle (Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub).
 Tätig in der DFG-Forschergruppe FOR 583 „Feste
 Schwämme – Anwendung monolithischer Netzstruk-
 turen in der Verfahrenstechnik“.
 01/2010 – 03/2011 Wissenschaftler am Institut für technische Chemie und
 Polymerchemie (ITCP) am Karlsruher Institut für
 Technologie (KIT).

Seit 03/2011 Anstellung als Ingenieur im Bereich der katalytischen Abgasnachbehandlung bei der Süd-Chemie AG in Heufeld.

Sonstige Tätigkeiten
04/2000 – 09/2005

Beschäftigt bei Allround Marketing GmbH

Liste der Publikationen

Veröffentlichungen

S. Zürcher, K. Pabst, G. Schaub
Ceramic foams as structured catalyst inserts in gas-particle filters for gas reactions – Effect of backmixing
Applied Catalysis A: General 2009, Vol. 357, 85-92

S. Zürcher, M. Hackel, G. Schaub
Kinetics of Selective Catalytic NO_x Reduction in a Novel Gas-Particle Filter Reactor (Catalytic Filter Element and Sponge Insert)
Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47(5), 1435-1442

S. Zürcher, G. Schaub
Schwämme als strukturierte Packung für die katalytische Gasumsetzung in Gas-Partikel-Filtern
Chemie Ingenieur Technik 2007, 79 (9), 1293

T. Thömmes; S. Zürcher; A. Wix; A. Reitzmann; B. Kraushaar-Czarnetzki
Catalytic vapour phase epoxidation of propene with nitrous oxide as an oxidant I. Reaction network and product distribution
Applied Catalysis A: General 2007, Vol. 318, 160-169

Konferenzbeiträge

S. Zürcher, G. Schaub
Ceramic foams as structured catalyst inserts in gas-particle filters for simultaneous NO_x-removal via selective catalytic reduction (Vortrag)
20th International symposium on chemical reactor engineering, ISCRE 20 2008, Kyoto

S. Zürcher, G. Schaub
Untersuchung zu Kinetik und Rückvermischung in

keramischen Schwämmen für die katalytische Gasumsetzung (Poster, Auszeichnung mit Posterpreis)
ProcessNet
Jahrestreffen Reaktionstechnik 2008, Würzburg

S. Zürcher, G. Schaub
Untersuchungen zur katalytischen NO_x-Reduktion an keramischen Schwämmen in Gas-Partikel-Filtern (Vortrag)
ProcessNet Jahrestagung 2007, Aachen

S. Zürcher, G. Schaub
Untersuchungen zur katalytischen NO_x-Reduktion an keramischen Schwämmen in Gas-Partikel-Filtern (Vortrag)
ProcessNet Fachausschuss Gasreinigung 2007, Karlsruhe