

# Zur Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle

Vom Fachbereich 15 - Maschinenbau -  
der Universität Kassel  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor - Ingenieur  
genehmigte Dissertation

von  
Sonia Rincón Pratt  
aus Bogotá (Kolumbien)

Kassel 2005

D34

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. W. Klose  
apl. Prof. Dr. rer. nat. K.-H. van Heek

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juni 2005

# Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als Doktorandin am Institut für Thermische Energietechnik, Fachgebiet Thermodynamik, der Universität Kassel.

Dem Hessischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst danke ich für die Gewährung eines Stipendiums über 3 Jahre.

Dem Insituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología „Francisco José de Caldas“ - COLCIENCIAS und der Organisation LASPAU - Academic and Professional Programs for the Americas, danke ich für die finanzielle Unterstützung über 2 Jahre.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Klose, der die Möglichkeit und Anregung zur Durchführung dieser Arbeit ermöglichte

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Karl Heinrich van Heek danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebiets danke ich für ihre Hilfe und das gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank geht an Dr.-Ing. Wolfgang Wiest für seine wertvollen Anregungen und Hilfsbereitschaft. Herrn Alexánder Gómez, Herrn Jörg Ho und Herrn Reiner Mohr danke ich für die hilfreiche Unterstützung. Mein Dank gilt ferner allen Austauschstudierenden, die in Rahmen von Diplomarbeiten an dem Projekt beteiligt waren.

An dieser Stelle möchte ich meiner Familie für ihre Unterstützung und ständige wertvolle Begleitung danken.

# Kurzfassung

Die Verwendung von Aktivkohlen und -koksen stellt eine Alternative zu herkömmlichen Prozessen zur Verminderung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Rauchgasen dar. An diesen Materialien wird Stickstoffmonoxid adsorbiert und katalytisch zu  $\text{N}_2$  reduziert. Eine einheitliche Erklärung über die ablaufenden Vorgänge und die Reaktionsmechanismen gibt es noch nicht. Die Ergebnisse der bisher veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten sind sehr unterschiedlich, wenn nicht sogar widersprüchlich. In dieser Arbeit wird, anhand der Messung von NO-Durchbruchskurven und thermischen Desorptionsspektren, die Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohlen und -koksen in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf untersucht.

Zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen wird eine Versuchsanlage, bestehend aus einer Vorrichtung zur Gasgemischaufbereitung, einem Festbettreaktor und einer Gasanalytik, konzipiert und aufgebaut. Die Untersuchungen erfolgen bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C. Die NO-,  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen werden anhand der Rauchgaszusammensetzung kohlegefeuerter Kraftwerke gewählt. Die experimentellen Untersuchungen konzentrieren sich auf die Verwendung einer Aktivkohle aus Ölpalmschalen, die in einem Drehrohrreaktor am Institut für Thermische Energietechnik der Universität Kassel hergestellt wurde.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass während des Prozesses NO-Adsorption, -Reduktion und -Oxidation,  $\text{NO}_2$ -Bildung, -Adsorption und -reduktive Desorption,  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption sowie  $\text{O}_2$ -Vergasung gleichzeitig stattfinden. Bei niedrigen Temperaturen werden die  $\text{NO}_2$ -Bildung und die Adsorption bevorzugt. Die NO-Reduktion läuft über adsorbiertes NO mit  $\text{CO}_2$ - und CO-Bildung. Durch  $\text{O}_2$ -Vergasung werden aktive freie  $\text{C}_f$ -Plätzen für die NO-Reaktion und -Adsorption gebildet. Wasserdampf wird an der Aktivkohle adsorbiert und belegt aktive Plätze für diese Prozesse. Aus den experimentellen Ergebnissen werden kinetische und Gleichgewichtsparameter der NO-Sorption bestimmt.

Ein vereinfachtes mathematisches Modell des Festbettreaktors, das zur Berechnung der NO-Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Temperaturen dient, wird aufgestellt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>iv</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stickstoffoxide</b>	<b>3</b>
2.1 Die Entstehung von Stickstoffoxiden . . . . .	3
2.2 Wirkung der Stickstoffoxide auf die Umwelt . . . . .	4
2.3 Senkung der Emissionen von Stickstoffoxiden . . . . .	5
2.4 Emmisionsgrenzwerte . . . . .	7
<b>3 Adsorption von Gasen an Feststoffen</b>	<b>9</b>
3.1 Physisorption und Chemisorption . . . . .	9
3.2 Sorptionsisothermen . . . . .	10
3.3 Chemisorptionskinetik . . . . .	11
<b>4 Grundlagen der Reaktormodellierung</b>	<b>13</b>
4.1 Charakterisierung der Schüttung . . . . .	14
4.1.1 Porosität und Lückengrad . . . . .	14
4.1.2 Partikeldurchmesser und Porenweite . . . . .	14
4.2 Strömungsverhalten der Gasphase . . . . .	15
4.2.1 Verweilzeit und Geschwindigkeit . . . . .	15
4.2.2 Radiale und axiale Dispersion . . . . .	16
4.3 Stofftransport in porösen Partikeln . . . . .	18
4.3.1 Stoffübergang . . . . .	19
4.3.2 Diffusion in porösen Partikeln . . . . .	20
4.4 Adsorptionskinetik - Berücksichtigung des Stofftransports . . . . .	24
4.5 Reaktionskinetik . . . . .	25
4.6 Beladungsverlauf im durchströmten Festbettadsorber . . . . .	26
4.7 Bilanzierung . . . . .	28
<b>5 Literaturübersicht</b>	<b>30</b>
5.1 Adsorption und katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle . . . . .	32

5.1.1	System NO - Aktivkohle . . . . .	32
5.1.2	Einfluss von Sauerstoff . . . . .	41
5.1.3	Einfluss von Wasserdampf . . . . .	57
5.2	Einfluss der Eigenschaften der Aktivkohle auf das NO-C-System . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>69</b>
6.1	Verwendete Aktivkohlen und -kokse . . . . .	69
6.2	Festlegung der Versuchsparameter . . . . .	73
6.3	Versuchsanlage . . . . .	74
6.3.1	Modellgasaufbereitung . . . . .	77
6.3.2	Reaktor . . . . .	78
6.3.3	Gasanalytik . . . . .	80
6.3.4	Charakterisierung der Anlage . . . . .	82
6.4	Versuchsdurchführung . . . . .	83
6.5	Versuchsplanung . . . . .	85
6.6	Bestimmung der adsorbierten und reduzierten Stickstoffmonoxid-Mengen	86
<b>7</b>	<b>Darstellung der Versuchsergebnisse und Diskussion</b>	<b>89</b>
7.1	Einflüsse der Temperatur und der Modellgaszusammensetzung (Modul I)	89
7.1.1	Einfluss der Temperatur und der NO-Eingangskonzentration . . . . .	89
7.1.2	Einfluss der Sauerstoff- und der Wasserdampfkonzentration . . . . .	97
7.1.3	Einfluss vorhandener Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche der Aktivkohle . . . . .	101
7.2	Untersuchungen zur Bestimmung des kinetischen Verhaltens (Modul II)	103
7.3	Untersuchungen zur Bestimmung der Sorptionsisothermen (Modul III)	107
7.4	Sorption und Reaktion von NO an unterschiedlichen Aktivkohlen (Modul IV) . . . . .	112
7.5	Zusammenfassung . . . . .	117
<b>8</b>	<b>Modellbildung</b>	<b>120</b>
8.1	Modellaufbau . . . . .	120
8.1.1	Die Bilanzgleichungen . . . . .	121
8.1.2	Methode zur Lösung der Differentialgleichungen . . . . .	125
8.1.3	Programmablauf . . . . .	126
8.2	Modellergebnisse . . . . .	128
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Anhang: Ergebnisse der Charakterisierung der verwendeten Aktivkohlen und -koksen</b>	<b>136</b>
	<b>Literatur</b>	<b>138</b>

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Formelbuchstaben

Zeichen	SI – Einheit	Definition	Bezeichnung
$A$	$m^2$	$\iint r dr d\psi$	Fläche
$A_R$	$m^2$	$\pi D_R^2/4$	Reaktorquerschnitt
$A_G$	$m^2$	$\varepsilon_B A_R$	freier Reaktorquerschnitt im Reaktor
$a$	1	$\frac{m_a}{m}$	Aschegehalt
$a$	$\frac{mol}{kg} \frac{1}{min}$	Gl. 3 – 7	Anfangsadsorptiongeschwindigkeit der Elovich-Gleichung
$a$	$\frac{m^2}{kg}$		spezifische Oberfläche
$b$	$\frac{kg}{mol}$	Gl. 3 – 7	Konstante der Elovich-Gleichung
$c$	1	$\frac{m_c}{m}$	Kohlenstoffgehalt
$c$	$\frac{mol}{m^3}$	$\frac{n}{V}$	Konzentration
$c_{Ads}$	$\frac{mol}{kg}$	$\frac{n}{m}$	mittlere spezifische adsorbierte Menge - Beladung des Adsorbers
$c_{Ads,r}$	$\frac{mol}{kg}$	$\frac{n}{m}$	spezifische adsorbierte Menge - Beladung des Adsorbers
$c_{Ads}^*$	$\frac{mol}{kg}$	$\frac{n}{m}$	spezifische adsorbierte Menge im Gleichgewicht - Gleichgewichtsbeladung
$c_{Um}$	$\frac{mol}{kg}$	$\frac{n}{m}$	spezifische umgesetzte Menge
$c_p$	$\frac{mol}{m^3}$	$\frac{n}{V}$	Konzentration der Gasphase innerhalb der Poren
$D$	$\frac{m^2}{s}$	$\frac{\varphi D}{ \nabla c }$	Diffusions- bzw. Dispersionskoeffizient
$D_R$	$m$		Reaktordurchmesser
$d_h$	$m$	Gl. 4 – 3	mittlerer hydraulischer Durchmesser
$d_K$	$m$		Partikel-/Korndurchmesser
$d_M$	$m$		Moleküldurchmesser
$d_p$	$m$		Porenweite (Porendurchmesser)
$d_s$	$m$	$6 f \frac{V_p}{A_p}$	Sauterdurchmesser
$E_A$	$\frac{J}{mol}$	Gl. 4 – 37	Aktivierungsenergie

Zeichen	SI – Einheit	Definition	Bezeichnung
$f$	1	Gl. 4 – 3	Formfaktor
$H$	$m$		Schütthöhe
$h$	1	$\frac{m_h}{m}$	Wasserstoffgehalt
$K_{GG}$	1	Gl. 8 – 12	Parameter der Sorptionsgeschwindigkeit
$K_L$	$\frac{1}{Pa}$	Gl. 3 – 1	Gleichgewichtskonstante der langmuirschen Sorptionsisotherme
$k(T)$	$\left(\frac{kg}{mol}\right)^{n-1} \frac{1}{s}$	Gl. 8 – 14	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient (Reaktionsordnung $n$ )
$k_o$	$\left(\frac{kg}{mol}\right)^{n-1} \frac{1}{s}$	Gl. 4 – 37	präexponentieller Faktor
$M_i$	$\frac{g}{mol}$	$\frac{m_i}{n_i}$	Molmasse des Stoffs $i$
$m$	$kg$	Basisgröße	Masse
$\dot{m}$	$\frac{kg}{s}$	$\frac{m}{t}$	Massenstrom
$n$	1	Gl. 4 – 36	Reaktionsordnung
$n$	1	$\frac{m_n}{m}$	Stickstoffgehalt
$n$	$mol$	Basisgröße	Stoffmenge
$o$	1	$\frac{m_o}{m}$	Sauerstoffgehalt
$P$	$Pa$	$\frac{F}{A}$	Druck
$P_i$	$Pa$	$x_i P$	Partialdruck der Spezies $i$
$P_o$	$Pa$		Dampfdruck
$R$	$\frac{J}{mol K}$	8, 3145	Universelle Gaskonstante
$R$	$\frac{mol}{s}$	$\frac{dn_i}{dt}$	Reaktionsstrom
$R'$	$\frac{mol}{s}$	$\frac{dn_i}{dt}$	Reaktionsstrom beim Maximum der NO-Durchbruchskurve
$R_R$	$m$		Reaktorradius
$RG$	$1/s$	$\dot{V}/V_R$	Raumgeschwindigkeit
$r$	$\frac{mol}{kg s}$	$\frac{1}{m} \frac{dn_i}{dt}$	effektive Reaktions- bzw. Bildungsgeschwindigkeit
$r$	$m$		radiale Koordinate in der Partikel
$r'$	$\frac{mol}{kg s}$	$\frac{1}{m} \frac{dn_i}{dt}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit beim Maximum der NO-Durchbruchskurve
$r_{Ads}$	$\frac{mol}{kg s}$		Adsorptiongeschwindigkeit
$r_{Um}$	$\frac{mol}{kg s}$	Gl. 8 – 14	Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Umsetzung zu $N_2$
$r_K$	$m$		Partikelradius
$r_p$	$m$		Porenradius
$S_{BET}$	$\frac{m^2}{g}$		scheinbare spezifische innere Oberfläche ermittelt nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller

Zeichen	SI – Einheit	Definition	Bezeichnung
$T$	$K$	Basisgröße	Temperatur
$t$	$s$	Basisgröße	Zeit
$t_m$	$s$	$\varepsilon_B V_R / \dot{V}$	mittlere tatsächliche Verweilzeit
$t_0$	$s$	Gl. 3 – 8	Konstante der Elovich-Gleichung
$V$	$m^3$	$\iiint dx dy dz$	Volumen
$V_G$	$m^3$	$\varepsilon_B V_R$	Lückenvolumen im Reaktor
$V_R$	$m^3$	$L\pi D_R^2/4$	Reaktorvolumen
$\dot{V}$	$\frac{m^3}{s}$	$\frac{V}{t}$	Volumenstrom
$v$	$\frac{m^3}{kg}$		spezifisches Volumen
$w$	$\frac{m}{s}$	$\frac{dz}{dt}$	Geschwindigkeit
$w$	$\frac{m}{s}$	$\frac{w_o}{\varepsilon_B}$	effektive mittlere Geschwindigkeit
$w_o$	$\frac{m}{s}$	$\frac{\dot{V}}{A_R}$	Leerrohrgeschwindigkeit
$\bar{x}$	$mm$		mittlere Partikelgröße
$x_i$	1	$\frac{n_i}{n}$	Stoffmengenanteil
$z$	$m$		axiale Koordinate

## Griechische Formelbuchstaben

Zeichen	Einheit	Definition	Bezeichnung
$\alpha$	1	$1 - \frac{c_e}{c_o}$	Umsatzgrad
$\beta$	$\frac{m}{s}$	$\frac{\varphi_m}{\Delta c}$	Stoffübergangskoeffizient
$\Delta_r H^\circ$	$\frac{J}{mol}$		Reaktionsenthalpie
$\varepsilon_B$	1	Gl. 4 – 2	Lückengrad
$\varepsilon_P$	1	Gl. 4 – 1	Porosität
$\eta$	$Pa \cdot s$		dynamische Viskosität
$\Theta_i$	1	$C_{Ads,i}^* / C_{Ads,i,max,1}$	Bedeckungsgrad
$\kappa$	$\frac{K}{s}$	$\frac{dT}{dt}$	Aufheizgeschwindigkeit
$\lambda_M$	$m$		mittlere freie Weglänge
$\nu$	$\frac{m^2}{s}$	$\frac{\eta}{\rho}$	kinematische Viskosität
$\rho$	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{m}{V}$	Dichte
$\rho_s$	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{m}{V_F + V_{Poren}}$	scheinbare Dichte
$\rho_{Sch}$	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{m}{V_{Sch}}$	Schüttdichte
$\rho_w$	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{m}{V_F}$	wahre Dichte

Zeichen	Einheit	Definition	Bezeichnung
$\tau$	$s$	$V_R/\dot{V}$	hydrodynamische Verweilzeit (Raumzeit)
$\tau_D$	1	Gl. 4 – 21	Labyrinthfaktor
$\Phi$	$\frac{mol}{s}$	Gl. 4 – 39	Transportstrom
$\varphi$	$\frac{mol}{m^2s}$	$\frac{\Phi}{A}$	Stoffmengenfluss
$\psi$	1	Gl. 8 – 4 bzw. 8 – 5	physisorbierter bzw. chemisorbierter Anteil der gesamten adsorbierten NO Menge

## Tiefgestellte Indizes

Zeichen	Erläuterung
$Ak$	Aktivkohle
$ax$	axiale Richtung
$B$	Beladung
$chem$	chemisorbiert
$D$	Diffusion
$D$	Durchbruch
$e$	Zustand am Ausgang des Reaktors
$eff$	effektiver Wert
$end$	Endzustand
$EK$	Einzelkorn
$F$	Feststoff
$g$	Gasphase
$i$	Komponente i
$j$	Komponente j
$K$	Partikel (Korn)
$k$	Zahl der Komponenten des Gasgemisches
$kum$	kumuliert
$L$	Lücken
$m$	Gemisch
$n$	Diffusionsart
$p$	Pore
$phys$	physisorbier
$R$	Reaktor

Zeichen	Erläuterung
$r$	radiale Richtung
$S$	Sättigung
$Sch$	Schüttung
$\ddot{U}$	Übergang
$w$	Partikelwand
$waf$	Wasser- und Aschefrei
$wf$	Wasserfrei
$o$	Anfangszustand
$V$	Versuch

## Kennzahlen

$Bi_m = \frac{\beta d_K}{D}$	Biot-Zahl
$Fo_m = \frac{tD}{r_K^2}$	Fourier-Zahl
$Kn = \frac{\lambda_M}{d_p}$	Knudsen-Zahl
$Pe = \frac{w d_K}{D} = Re_p Sc$	Péclet-Zahl
$Re_h = \frac{w d_h}{\nu} = \frac{1}{(1-\varepsilon_B)} \frac{w_o d_s}{\nu}$	Reynolds-Zahl der Schüttung
$Re_{h,o} = \frac{w_o d_h}{\nu}$	Reynolds-Zahl der Schüttung berechnet mit der Leerrohrgeschwindigkeit
$Re_p = \frac{w d_K}{\nu} = \frac{w_o d_K}{\varepsilon_B \nu}$	Partikel Reynolds-Zahl
$Re_{p,o} = \frac{w_o d_K}{\nu}$	Partikel Reynolds-Zahl berechnet mit der Leerrohrgeschwindigkeit
$Sc = \frac{\nu}{D}$	Schmidt-Zahl
$Sh = \frac{\beta d_K}{D}$	Partikel Sherwood-Zahl



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Verunreinigung der Atmosphäre stellt eines der gravierenden Umweltprobleme, das durch die rasch fortschreitende Industrialisierung unserer Welt entstanden ist und das Leben von Pflanzen, Tieren und Menschen gefährdet, dar. Sie wird durch die Emission luftverunreinigender Stoffe, die im Verkehr, in der Industrie, in Kraftwerken u.a. entstehen, verursacht. Zu den wichtigsten luftverunreinigenden Stoffen gehören Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$ , Stickstoffoxide  $\text{NO}_x$ , Kohlenmonoxid  $\text{CO}$ , Kohlenwasserstoffe, staubförmige anorganische Stoffe, Fluor-, Chlor- und Schwefelwasserstoffe. Dank der Festlegung von Emissionsgrenzwerten für diese Schadgase in Verordnungen und Gesetzen ist in den letzten Jahren ein Rückgang der Emissionen beobachtet worden. Die Entwicklung von Prozessen, die eine effektive und kostengünstige Reduktion dieser Schadstoffe bieten, ist Gegenstand der aktuellen Umweltforschung.

Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) entstehen hauptsächlich bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern. Sie werden überwiegend als Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) emittiert und anschließend in der Atmosphäre zu Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) oxidiert. 30 % der Stickstoffoxidemissionen in Deutschland werden von stationären Quellen wie Kraftwerksanlagen und Industriefeuerungen verursacht, 60 % werden von mobilen Quellen (Straßenverkehr) erzeugt und der Rest wird von Haushalten und von der Landwirtschaft produziert. Als Reaktion auf die hohe Toxizität der Stickstoffoxide und ihre Wirkung auf die Umwelt durch die photochemische Ozonbildung und den sauren Regen wurden in den letzten Jahren die Grenzwerte drastisch reduziert. In Deutschland werden die  $\text{NO}_x$ -Emissionsgrenzwerte für Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen in der 13. Bundes-Emissionsschutz-Verordnung (13. BImSchV) und für Kleinfeuerungsanlagen in der 1. BImSchV festgelegt.

Durch die Anwendung von Primärmaßnahmen werden die  $\text{NO}_x$ -Grenzwerte nicht immer erreicht, so dass Sekundärmaßnahmen eingesetzt werden müssen. Zur Minderung von Stickstoffoxiden für Großfeuerungsanlagen findet unter den Sekundärmaßnahmen die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Ammoniak als Reduktionsmittel am meisten Verwendung. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass das Ammoniak eine weitere Quelle der Umweltverschmutzung darstellt.

Die Verwendung von Aktivkohlen und -koxen bietet eine Alternative zu herkömmlichen Prozessen. An Aktivkohle wird das Stickstoffmonoxid adsorbiert und katalytisch zu  $\text{N}_2$  reduziert. Mit der Motivation, durch Adsorption und Katalyse an kohlenstoffhaltigen Materialien, eine effektive und kostengünstige Stickstoffoxidminderung zu implementieren, soll in dieser Arbeit ein wesentlicher Teilaspekt dieser Technik untersucht werden.

Als Rohstoffe für die Herstellung dieser Materialien können Reststoffe der Nahrungsmittelindustrie verwendet werden. Damit lassen sich die Produktionskosten auf ein Minimum reduzieren. Außerdem stellt die Verwendung von Biomasse eine umweltfreundliche Alternative dar. In dieser Arbeit sollen Aktivkohlen und -kokse unterschiedlicher Herkunft untersucht werden. Den Schwerpunkt sollen die Untersuchungen mit einer Aktivkohle aus Ölpalmschalen, die Reststoffe der Palmölgewinnung sind, bilden.

Anhand der Messung von NO-Durchbruchskurven und thermischen Desorptionsspektren sollen die Adsorption und Reduktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohlen und -koksen unter Bedingungen der Rauchgasreinigung untersucht werden. Der Prozess soll bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C untersucht werden. Der Einfluss der NO-Konzentration und der Anwesenheit der Rauchgaskomponenten O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf den Prozess soll bestimmt werden.

Einen Teil der Arbeit soll die Übersicht über die bisher veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten zur Untersuchung der Adsorption und Reduktion von Stickstoffmonoxid an kohlenstoffhaltigen Materialien bilden. Die experimentellen Untersuchungen und die Diskussion der Versuchsergebnisse sollen Schwerpunkt dieser Arbeit sein. Die Aktivkohlen und -kokse sollen mit den üblichen Methoden der Brennstoffanalyse zusammen mit der Bestimmung der scheinbaren spezifischen Oberfläche und der Porenradienverteilung charakterisiert werden. Für die Durchführung der experimentellen Arbeit wird beabsichtigt eine Versuchsanlage aufzubauen. Aus den experimentellen Ergebnissen sollen kinetische und Gleichgewichtsparameter der NO-Sorption berechnet werden.

Der abschließende Teil der vorliegenden Arbeit soll die Aufstellung eines vereinfachten mathematischen Modells des Festbettreaktors umfassen. Besonderes Augenmerk soll auf die verwendeten Ansätze der Sorptionskinetik gelegt werden. Aus einem Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Werten soll die Verifizierung des aufgestellten Modells erfolgen.

# 2 Stickstoffoxide

## 2.1 Die Entstehung von Stickstoffoxiden

Bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern entstehen durch verschiedenen Mechanismen die Stickoxide NO und NO<sub>2</sub>, die zusammengefasst als NO<sub>x</sub> bezeichnet werden. Da das thermodynamische Gleichgewicht der NO-Oxidation für Temperaturen oberhalb 650 °C auf der NO-Seite liegt, wird bei Verbrennungsvorgänge überwiegend (> 95%) NO emittiert [100]. Nach Austritt aus dem Kamin oxidiert das gebildete NO unter Anwesenheit von Luftsauerstoff oder Ozon zu NO<sub>2</sub>. Die Stickstoffverbindung Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O), auch als Lachgas bezeichnet, wird nur in Spuren bei einigen Brennstoffen nachgewiesen. Als weitere Stickoxidverbindungen sind NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bekannt. In der Atmosphäre sind diese sehr instabile Verbindungen, die aus NO und NO<sub>2</sub> über Zwischenreaktionen gebildet werden. In Tabelle 2-1 sind die wichtigsten physikalischen Daten für NO und NO<sub>2</sub> zu sehen.

Tabelle 2-1: Physikalische Daten von NO und NO<sub>2</sub> [52]

Daten	Einheit	NO	NO <sub>2</sub>
Molmasse	g/mol	30,01	46,01
Normalschmelztemperatur	°C	-163,6	-11,2
Normalsiedetemperatur	°C	-151,8	21,2
Kritische Temperatur	°C	-93,0	158,0
Kritischer Druck	bar	64,8	101,3

Es existieren drei Mechanismen für die NO-Bildung beim Verbrennungsvorgang [52]. Der im Brennstoff enthaltene, chemisch gebundene Stickstoff setzt sich während der Verbrennung teilweise zu Stickstoffmonoxid (NO) um. Wegen der Abhängigkeit dieser NO-Bildung von der Art des Brennstoffs spricht man vom „Brennstoff-NO“. Daneben findet bei der Verbrennung eine ungewollte Nebenreaktion zwischen dem Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft statt, die ebenfalls zur Bildung von Stickstoffmonoxid führt. Der Mechanismus dieser Reaktion wird durch den Zeldovich-Mechanismus beschrieben. Das gebildete NO wird als „thermisches NO“ bezeichnet. Seine Menge ist in starkem Maße von der Prozesstechnik abhängig. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen kommt noch das „prompte NO“ hinzu. Aus dem Luftstickstoff und Brennstoffradikalen entstehen Cyanid-Verbindungen (z.B. HCN), die in der Flammenfront zum Teil zu NO aufoxidiert werden. Dieser Mechanismus ist in technischen Flammen von untergeordneter Bedeutung.

Die drei Mechanismen unterscheiden sich hinsichtlich der Stickstoffquelle (Luft- oder Brennstoffstickstoff) und des Ortes der Reaktion (Flammenfront oder Nachreaktionszone). In Tabelle 2-2 ist eine Übersicht der Bildungsmechanismen zu sehen. Diese werden durch die jeweiligen Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse, die Verweilzeit und die Brennstoffart bestimmt. In der Regel geht man von der additiven Überlagerung der drei Bildungsreaktionen aus. Bild 2-1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der  $\text{NO}_x$ -Bildungsmechanismen.

Tabelle 2-2: Entstehungsmechanismen für Stickstoffmonoxid in Verbrennungsprozessen [52]

	Stickstoffquelle	Ort	Reaktionen	Haupteinflussgrößen
Brennstoff NO	Brennstoff	Flammenfront	Brennstoff – N + Kohlenwasserstoff + Oxidator $\rightarrow$ NO	N-Gehalt d. Brennstoffs O <sub>2</sub> -Konz., Verweilzeit Temp. > 800°C
Thermisches NO	Luft	Rauchgase (Nachreaktionszone)	$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	Flammentemp. > 1300°C Verweilzeit O <sub>2</sub> -Konz.
Promptes NO	Luft	Flammenfront	$\text{N}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$	O <sub>2</sub> -Konz. Temperatur

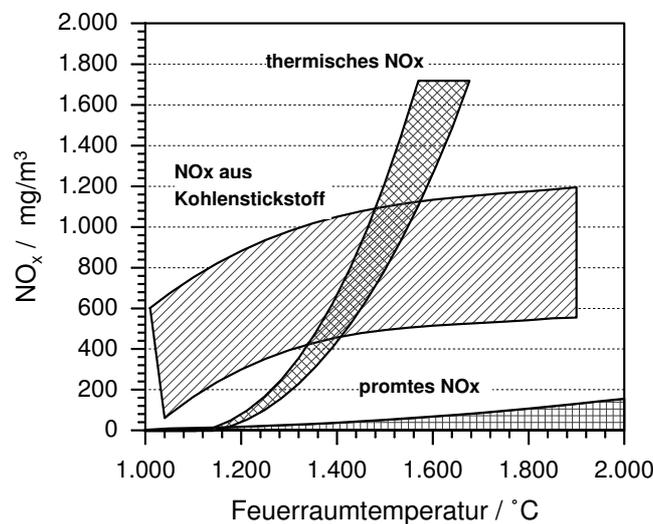


Bild 2-1: Quellen der  $\text{NO}_x$ -Emission als Funktion der Feuerraumtemperatur [3]

## 2.2 Wirkung der Stickstoffoxide auf die Umwelt

Stickstoffoxide sind in großem Maße für die Bildung von photochemischem Ozon und dem „Sauren Regen“ verantwortlich. In der Stratosphäre tragen sie außerdem zusammen mit den Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) zum Abbau der Ozonschicht bei.

Bei der photochemischen Ozonbildung wird zunächst unter Mitwirkung von Kohlenwasserstoffen NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert. Das gebildete NO<sub>2</sub> bleibt in der Nacht stabil. Erst am Tage wird dieses unter dem Einfluss des Sonnenlichtes photolytisch zu NO und O zerlegt. Das reaktive Sauerstoffmolekül bildet in Bodennähe unter Zuhilfenahme eines Stoßpartners Ozon. Die Ozonbildung ist proportional zum NO<sub>x</sub>- und C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>-Gehalt in der Luft. Diese nehmen aufgrund der Verkehrsbelastung in den Städten stark zu. Die alleinige Wirkung der Stickstoffoxide auf die Ozon-Bildung ist gering [18]. Ozon ist ein stark oxidierend wirkendes Gas. Es hat bezüglich Mensch und Tier das gleiche Wirkungsspektrum wie Stickstoffdioxid. Wegen seiner starken Reaktionsfreudigkeit und geringen Wasserlöslichkeit ist Ozon jedoch noch aggressiver als Stickstoffdioxid [52].

Die Ansäuerung der Niederschläge wird u.a. durch die Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure verursacht. Beide Produkte entstehen aus der Reaktion von NO<sub>2</sub> mit dem in der Luft enthaltenen Wasser. Durch die direkte Wirkung von säurehaltigen Niederschlägen („Saurer Regen“) auf die Vegetation entstehen die Schädigung der pflanzlichen Oberfläche, physiologische Veränderungen der Pflanzen, das Auswaschen von Stoffen aus der Blattoberfläche und die Beeinflussung der Mikroorganismen und Flechten auf der Blattoberfläche [52]. Die Ansäuerung der Böden und Gewässer hat ebenso einen ungünstigen Einfluss auf die Pflanzen. Alle diese Vorgänge tragen zu Waldsterben bei.

Obwohl die Hauptverursacher für den Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sind, können auch NO-Radikale, die aus Spuren von Lachgas (N<sub>2</sub>O) gebildet werden, eine Rolle beim Abbau der Ozonschicht spielen.

Bei Menschen und Tieren wirkt NO<sub>2</sub> vorwiegend auf die Atemwege. 80 bis 90% des eingeatmeten Gases werden in dem Atemtrakt adsorbiert, wo salpetrige Säure oder Salpetersäure bzw. deren Salze gebildet werden können. Es können Strömungswiderstände bis hin zur Zerstörung von Oberflächenzellen in den Atemwegen auftreten. NO<sub>x</sub> wirkt ätzend auf Augen und Haut. Bei Pflanzen werden Blattschädigungen und Wachstumstörungen beobachtet [52].

## 2.3 Senkung der Emissionen von Stickstoffoxiden

Zur Senkung der NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Rauchgasen können Primär- und Sekundärmaßnahmen eingesetzt werden. Bei den Primärmaßnahmen wird durch Erniedrigung der Verbrennungstemperatur und/oder durch Verkürzung der Verweilzeit bei höheren Temperaturen Einfluss auf die thermische NO-Bildung genommen. Eine Herabsetzung des Brennstoff-NO<sub>x</sub> ist durch Änderungen in der Prozesstechnik in begrenztem Umfang möglich. Vielmehr wird auf eine Verringerung des Stickstoffgehalts im Brennstoff zurückgegriffen. Mit den Primärmaßnahmen ist, je nach Brennstoffart, eine Minderung von etwa 40-70 % zu erreichen. Diese Konvertierungsgrade sind oftmals im Hinblick auf

die gesetzlichen Grenzwerte zu gering, so dass weitere Prozesse zur  $\text{NO}_x$ -Minimierung einer Anlage nachgeschaltet werden müssen [18].

Die Sekundärmaßnahmen zielen darauf ab, entweder das Stickstoffmonoxid im Abgas durch Reduktion zu Stickstoff zu entfernen oder durch Oxidation und Abscheidung von Nitrit/Nitrat zu einem verkaufsfähigen Düngemittel zu gelangen. Ein Schema der Primär- und Sekundärmaßnahmen zur Minderung der  $\text{NO}$ -Emissionen ist in Bild 2-2 zu sehen.

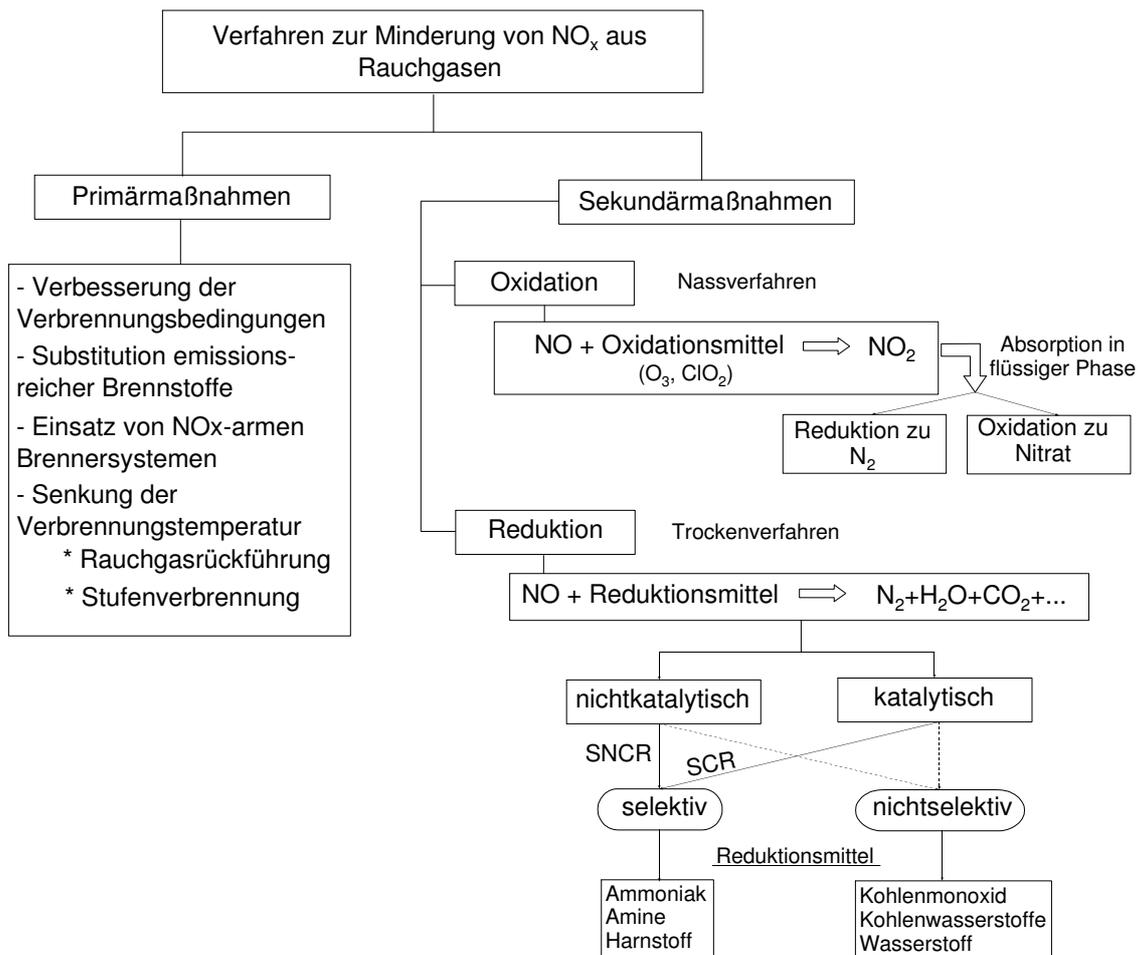


Bild 2-2: Maßnahmen zur Senkung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen

Die Reduktionsverfahren werden in den industriellen Feuerungen meist eingesetzt. Wobei die selektiven Verfahren, selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) und die selektive katalytische Reduktion (SCR), am meisten verwendet werden. Die Tabelle 2-3 stellt die typischen Temperaturen und  $\text{NO}_x$ -Reduktionsgrade dieser Verfahren dar. SNCR-Verfahren werden von unterschiedlichen Herstellern angeboten. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Wahl der Reaktanden zur  $\text{NO}_x$ -Umsetzung. Allgemein werden diese Verfahren nur bei Verbrennungsanlagen mit kleinen Rauchgasmengen eingesetzt [18].

Tabelle 2-3: Verschiedener NO<sub>x</sub>-Reduktionsverfahren [18, 75]

Verfahren	Katalysator	Einsatztemp.	NO <sub>x</sub> -Reduktion
SNCR-Verfahren	kein Katalysator direkte NH <sub>3</sub> oder Harnstoff-Dosierung	850...1000 °C	30...80 %
SCR-Verfahren	Metalloxide auf Keramikträgern	180...450 °C	70...90 %
	Molekularsieb (Zeoliten oder Vollkeramik)	380...480 °C	10...90 %
	Aktivkohle (ACCR-Verfahren)	100...150 °C	30...80 %

Das SCR-Verfahren ist das heute am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Stickstoffoxid-Reduktion. Es hat sich insbesondere bei Anlagen mit großen Rauchgasmengen bewährt, wie z.B. in Kraftwerken und Blockheizkraftwerken. Die NO<sub>x</sub>-Konvertierung erfolgt auf katalytischem Wege unter Zugabe eines Reaktanden, der eine hohe Selektivität besitzt. Durch die geforderte Selektivität des Reaktanden sollen unerwünschte Nebenreaktionen, wie die vorzeitige Oxidation des Reaktanden mit dem Restsauerstoff des Rauchgases, verhindert werden. Als Reduktionsmittel wird in den meisten kommerziellen Prozessen Ammoniak verwendet. Eine besondere Stellung unter den SCR-Verfahren zur Entstickung nehmen die Aktivkohleverfahren ein. Als Katalysatormaterial dienen Aktivkohlen oder Aktivkoks, die sich entweder in einem Wanderbett oder Festbett befinden. Von der Bergbau-Forschung GmbH wurde zusammen mit der Firma Uhde GmbH ein Verfahren zur simultanen Entfernung von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> entwickelt. Das Schwefeldioxid wird zunächst von der Aktivkohle als Schwefelsäure adsorbiert. Anschließend erfolgt die SCR von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak als Reduktionsmittel [43]. Bei Kraftwerken mit einer bestehenden Rauchgasentschwefelungsanlage kann die SCR allein eingesetzt werden.

## 2.4 Emmisionsgrenzwerte

Emmisionsgrenzwerte luftverunreinigender Stoffe für Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen werden in Deutschland in der „13. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (13. BImSchV)“ festgelegt. Die letzte Fassung wurde am 23. Juli 2004 verkündet. Die Verordnung setzt die europäische Großfeuerungsanlagen-Richtlinie aus dem Jahre 2001 um und löst die aus dem Jahre 1983 stammende Verordnung über Großfeuerungsanlagen ab [70].

Hauptsächliche Zielsetzung der aktuellen Verordnung ist, den Ausstoß von Staub und Stickstoffoxiden aus großen Feuerungsanlagen zu senken. Während in der Vergangenheit die Emissionen von Schwefeldioxid erfolgreich abgesenkt werden konnten, gibt es bei der Verminderung von Stickstoffoxiden und vor allem beim Staub noch Defizite. Die neue Verordnung definiert strengere Anforderungen und trägt dazu bei, dass sowohl die na-

tionalen Emissionshöchstmengen als auch die von der EU festgesetzten Grenzwerte für Staub in der Atemluft eingehalten werden können. Zusammen mit der „Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft)“ und der „Verordnung über die Verbrennung von Abfällen“ schreibt sie den gegenwärtigen Stand der Technik von Feuerungsanlagen fest [70]. In Tabelle 2-4 ist eine zusammenfassende Darstellung der NO-Grenzwerte zu sehen.

Tabelle 2-4: NO<sub>x</sub>-Emmissionsgrenzwerte nach der 13. BImSchV von 20.07.2004. NO<sub>x</sub> angegeben als NO<sub>2</sub>. 1 ppm NO<sub>x</sub> = 2,05 mg/m<sup>3</sup> i.N.

		Bezugs O <sub>2</sub> / %	Neuanlagen		Altanlagen	
			Feuerungswärmeleistung / MW	Grenzwert / mg/m <sup>3</sup> (TMW <sup>1</sup> )	Feuerungswärmeleistung / MW	Grenzwert / mg/m <sup>3</sup> (TMW)
Feste Brennstoffe	Naturbelassenes Holz	6	50-300	250		
		6	>300	200		
	Sonstige Biobrennstoffe	6	50-100	350		
			100-300	300		
	Wirbelschichtfeuerungen	6	>300	200		
		6	50-100	300		
	Andere Brennstoffe oder Feuerungen	6	>100	200		
		6	50-100	400	50-100	500
	6	>100	200	100 - 300	400	
				> 300	200	
Flüssige Brennstoffe	Leichtes Heizöl	3	50-100	180-250 <sup>3</sup>	50-100	300 <sup>4</sup>
		3	>100	350		
	Andere	3	100-300	200	100-300	400
		3	>300	150		
Gasförmige Brennstoffe	Gasen der öffentlichen Gasversorgung	3	50-300	100-150 <sup>3</sup>	50-100	150 <sup>4</sup>
		3	>300	200		
	Sonstige gase	3	>300	100	>300	135
Gasturbinenanlagen			Elektrischer Wirkungsgrad			
	Kraft-Wärme-Kopplung	15	75	75		
	Kombi-Betrieb	15	55	75		
	Sonstige Anlagen	15		50		75
	Sonstige Gasförmige Brennstoffe, leichtes Heizöl oder Dieseldieselkraftstoff	15		120		150

1. Tagesmittelwert
2. Halbstundenmittelwert
3. Je nach Temperatur und Überdruck
4. Anlagen die Ausschließlich zur Abdeckung der Spitzenzahl bei der Energieversorgung bis zu 300 Stunden im Jahr

Grenzwerte für Kleinf Feuerungsanlagen werden in der 1. BImSchV festgelegt. Bei Anlagen mit einer Nennwärmeleistung von maximal 120 kW, die für die Beheizung von Gebäuden oder Räumen eingesetzt werden, wird ein Grenzwert von 80 mg/kWh für erdgasbetriebene Anlagen und 120 mg/kWh für Anlagen, die mit Heizöl betrieben werden, festgelegt. Bei anderen Anlagen mit Wärmeleistungen bis 20 MW werden Grenzwerte von 100 bis 250 mg/m<sup>3</sup> je nach Betriebstemperatur und Brennstoff festgelegt.

# 3 Adsorption von Gasen an Feststoffen

## 3.1 Physisorption und Chemisorption

Unter Adsorption versteht man die Bindung von Teilchen an der Oberfläche eines Stoffes. Der umgekehrte Vorgang, die Abgabe von Teilchen, wird Desorption genannt. Der Term Sorption, der häufig für die Adsorption verwendet wird, ist dennoch ein genereller Begriff und beinhaltet die Vorgänge der Ad- und Absorption sowie Desorption und Exsorption.

Feststoffe weisen an ihrer Oberfläche aktive Zentren auf, an denen Bindungskräfte der einzelnen Atome des Feststoffes nicht voll abgesättigt sind. Der Feststoff, an dem die Moleküle sorbieren, wird als Sorbens bezeichnet. Der vom Sorbens aufgenommene Stoff wird Sorbat und der aufzunehmende Stoff Sorptiv genannt. Die Adsorption ist ein exothermer Vorgang, da dieser mit einer Verminderung der kinetischen Energie der adsorbierenden Moleküle verbunden ist. Die Desorption ist endotherm.

Erfolgt die Bindung der Moleküle an der Wand durch van-der-Waals-Kräfte, so liegt Physisorption vor. Die Molekülstruktur wird durch die ausgeübten Kräfte nicht geändert. Die Sorptionsenthalpie ist von gleicher Größenordnung wie die Kondensations- bzw. Verdampfungsenthalpie des Fluids ( $\Delta_s H_{\text{phys}} < 40 \text{ kJ/mol}$ ). Nachdem eine Schicht Moleküle auf der Feststoffoberfläche sorbiert ist (Einschicht-Adsorption), können Moleküle in weiteren Schichten sorbiert werden (Mehrschicht-Adsorption), wobei die Bindungskräfte wegen ihrer geringen Reichweite abnehmen, bis in weiteren Schichten nur noch Kondensation erfolgt. Um bedeutende Physisorption zu erhalten, muss diese bei Temperaturen unter der Siedetemperatur der fluiden Phase erfolgen. Ohne Einflüsse von Transportmechanismen wird bei der Physisorption das Gleichgewicht in vernachlässigbar kleinen Zeiten eingestellt [46].

Bei der Chemisorption werden die Moleküle durch Valenzkräfte an die Wand gebunden, die die gleiche Größenordnung wie die Kräfte einer chemischen Bindung haben. Mit dieser Molekülbindung ist auch eine Änderung der Elektronenverteilung im Molekül und Feststoff verbunden. Die Elektronenanordnung im Molekül kann soweit geändert werden, dass nicht nur eine Polarisierung sondern auch eine Spaltung auftreten kann. Die beobachteten Chemisorptionsenthalpien sind viel größer als bei der Physisorption ( $\Delta_s H_{\text{phys}} > 80 \text{ kJ/mol}$ ). Aufgrund des notwendigen Elektronenübergangs ist bei der Chemisorption nur eine monomolekulare Bedeckung möglich. Weitere Schichten können

dann nur physisorbiert werden. Zur Chemisorption gehört eine Aktivierungsenergie, die als das Übermaß an Energie, die die fluide Phase aufbringen muss, um die chemische Bindung zwischen Gas und Feststoff zu ermöglichen, definiert wird. Die Chemisorption wird in zwei Gruppen geteilt: schnelle und langsame Chemisorption [62], letztere tritt häufiger auf. In den ersten Schritten der Chemisorption verläuft der Prozess relativ schnell. Mit der Zeit wird sie dennoch immer langsamer, so dass nach einer gewissen Zeit fast keine Änderung mehr wahrgenommen wird. Die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands hängt außer von Druck und Temperatur von den chemischen Eigenschaften des Systems Gas-Feststoff ab. Je nach System kann es Tage und sogar Monate dauern, bis ein stationärer Zustand, d.h. der Gleichgewichtszustand, erreicht wird. Bei einigen Systemen wird mehr als einen kinetischer Schritt beobachtet. Dabei werden Änderungen im normalen Verlauf der Chemisorption beobachtet.

## 3.2 Sorptionsisothermen

Das Sorptionsgleichgewicht kann in Form von Isothermen, Isobaren oder Isosteren dargestellt werden. Häufigere Verwendung haben, wegen des niedrigeren experimentellen Aufwands, die Sorptionsisothermen gefunden. Diese stellen die Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung von der Konzentration bzw. dem Partialdruck bei konstanter Temperatur dar. Die mathematischen Beschreibungen der Sorptionsisothermen beruhen auf unterschiedlichen Darstellungen der Sorptionsmechanismen. Die Isothermengleichungen nach Langmuir [57], Freundlich [21], Temkin [28] und Brunauer, Emmet und Teller (BET) [11] sind in der Tabelle 3-1 zusammengefasst. Der Bedeckungsgrad  $\Theta$  wird als das Verhältnis der einzustellenden Gleichgewichtsbeladung ( $c_{Ads,i}^*$ ) über der maximalen adsorbierte Menge bei Einschicht-Adsorption ( $c_{Ads,i,max,1}$ ) definiert. Außer der BET-

Tabelle 3-1: Mathematische Darstellung der Sorptionsisothermen nach Langmuir, Temkin, Freundlich und Brunauer, Emmet und Teller (BET)

Langmuir	$\Theta_i = \frac{K_L P_i}{1 + K_L P_i}$	(3-1)
Temkin	$\Theta_i = K_1 \ln P_i + K_2$	(3-2)
Freundlich	$\Theta_i = K_F P_i^{\frac{1}{n_F}}$	(3-3)
BET	$\Theta_i = \frac{P_i}{1 - P_i} \frac{\widehat{K}}{[1 + (\widehat{K} - 1)P_i]}$	(3-4)

Gleichung, die nur für Mehrschicht-Physisorption anwendbar ist, können alle anderen Gleichungen sowohl für Physis- als auch für Chemisorption angewendet werden. Bei dem Langmuir-Ansatz wird eine konstante Adsorptionenthalpie und eine homogene Adsorbensoberfläche vorausgesetzt. Eine lineare Abhängigkeit der Adsorptionenthalpie vom Bedeckungsgrad führt auf die Temkin-Isotherme. Bei der Freundlich-Isotherme wird ei-

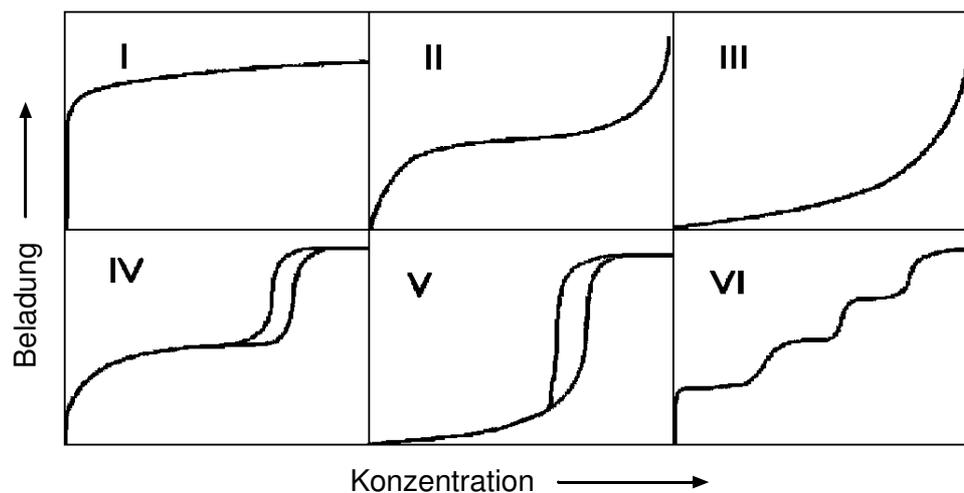


Bild 3-1: Klassifizierung von Sorptionsisothermen nach IUPAC [105]

ne logarithmische Abhängigkeit der Adsorptionenthalpie vom Bedeckungsgrad angenommen. Bei der BET-Gleichung wird für den ersten Schicht eine konstante Adsorptionenthalpie, die aus Verdampfungs- und Bindungsenthalpie zusammengesetzt wird, vorausgesetzt. Für die zweite und folgende Schichten wird angenommen, dass nur eine Verdampfung der Moleküle stattfindet. Alle Ansätze lassen sich durch geeignete Substitution in eine Geradengleichung umformen, deren Parameter aus experimentellen Daten bestimmt werden können. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ( $K$ ) gilt die van't-Hoffsche-Gleichung.

Die häufigsten Adsorptionisothermen der Physisorption werden in sechs Typen gruppiert. In Bild 3-1 ist die IUPAC-Klassifizierung [105] dargestellt. Für praktische Anwendungen sind die Typen I, II und IV von Bedeutung, da für diese Verlaufsformen bei niedrigen Konzentrationen hohe Beladungen erzielt werden. Typ I entspricht dem Verlauf der Langmuir-Isothermen. Diese wird für mikroporöse Feststoffe gemessen. Typ II und IV entsprechen dem Verlauf der BET-Isotherme. Typ II wird häufig für nichtporöse oder makroporöse Feststoffe ermittelt. Typ IV enthält eine Hystereseschleife, die durch Kapillarkondensation in Mesoporen erklärt wird. Diese wird für viele industriell verwendete Feststoffe gefunden. Aus der maximalen Einschichtbedeckung ( $c_{Ads,i,max,1}$ ) lässt sich bei Annahme einer geometrischen Anordnung (in den meisten Fällen eine Kugel-Packung) und bekanntem Molekülwirkungsquerschnitt die scheinbare spezifische Oberfläche des Feststoffs bestimmen.

### 3.3 Chemisorptionskinetik

Für technische Sorptionsprozesse hat neben der Gleichgewichtsisothermen die Adsorptionskinetik besondere Bedeutung. Die Physisorption ist ein Prozess, der innerhalb von Bruchteilen von Sekunden abgeschlossen ist. Dabei ist nicht die Adsorption sondern die

Tabelle 3-2: Kinetische Modelle der Chemisorption [10, 30, 62, 74]

Ansatz	differentielle Form	integrale linearisierte Form
Kinetik erster Ordnung	$r_{Ads,i} = k' (c_{Ads,i}^* - c_{Ads,i})$	$\ln(c_{Ads,i}^* - c_{Ads,i}) = \ln c_{Ads,i}^* - k' t$ (3-5)
Kinetik zweiter Ordnung	$r_{Ads,i} = k'' (c_{Ads,i}^* - c_{Ads,i})^2$	$\frac{t}{c_{Ads,i}} = \frac{1}{k''} + \frac{1}{c_{Ads,i}^*} t$ (3-6)
Elovich-Gleichung	$r_{Ads,i} = a \exp(-b c_{Ads,i})$	$c_{Ads,i} = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t$ (3-7) $c_{Ads,i} = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t+t_0)$ (3-8)

Diffusion der Adsorptive vom äußeren Kornrand des Adsorbens an seine innere Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [42]. Diese Transportvorgänge werden im Kapitel 4 betrachtet.

Die Chemisorption ist dagegen ein langsamer Vorgang. Die häufigsten Ansätze für die Beschreibung der Kinetik der Chemisorption sind die Kinetik erster Ordnung, Kinetik zweiter Ordnung und die Kinetik nach Elovich. In Tabelle 3-2 sind die erhaltenen Gleichungen jedes Modells in differentieller und integraler Form dargestellt. Dabei sind  $k'$  und  $k''$  die Sorptionsgeschwindigkeitskonstanten in Gl. 3-5 und 3-6. Die Konstante  $a$  der Elovich-Gleichung stellt die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit dar [62]. In manchen Fällen, in denen sich die Kinetik nach Elovich beschreiben lässt, findet am Anfang des Prozesses eine schnelle Voradsorption statt, bevor der eigentliche Prozess abläuft. Diese Voradsorption wird durch die Zeit  $t_0$  in Gl. 3-8 berücksichtigt [62, 10]. Durch Iteration wird dann der Wert von  $t_0$  bestimmt, mit dem die beste Linearität für eine Auftragung von  $c_{Ads,i}$  über  $\ln(t + t_0)$  erhalten wird [10]. Die Gleichungen 3-7 und 3-8 beschreiben die Versuchsergebnisse manchmal bei sehr langen Adsorptionszeiten schlechter, meistens wegen der Probleme mit der experimentellen Genauigkeit [62].

Die Sorptionsgeschwindigkeit wird von den verfügbaren aktiven Plätzen des Adsorbens bestimmt. Bei der Elovich-Gleichung wird eine lineare Abhängigkeit zwischen der Aktivierungsenergie und dem Bedeckungsgrad vorausgesetzt. Unmittelbar am Anfang der Chemisorption nach dem ersten Kontakt Sorbat-Sorptiv werden zunächst Adsorptionsplätze, an denen eine schnelle Chemisorption stattfindet, erzeugt. Von diesem Punkt an, findet die langsame Chemisorption statt, bei der Adsorptionsplätze langsam belegt werden. Dies führt zu einer Senkung der Geschwindigkeit der Chemisorption mit der Zeit [62]. Ebenso wie bei der physikalischen Adsorption kann die Chemisorption vom Stofftransport in der Partikel bestimmt werden. Modelle, die den Stoffübergang und die Diffusion im Korn berücksichtigen, sind für poröse Partikeln wie Aktivkohle von besonderer Bedeutung.

## 4 Grundlagen der Reaktormodellierung

Das Ziel der Modellierung verfahrenstechnischer Prozesse ist die mathematisch-physikalische Beschreibung der im Reaktor ablaufenden einzelnen Vorgänge und ihrer Zusammenhänge. Die Modellierung bildet die Basis für die Auslegung technischer Anlagen und kann in bestehenden Anlagen die Änderung im Verhalten des Prozesses, wenn einzelne Betriebsgrößen verändert werden, voraussagen. Die Beschreibung der Grundlagen der Reaktormodellierung beschränkt sich im Rahmen dieser Arbeit auf einen isothermen Festbettreaktor, da alle vorliegenden Untersuchungen in diesem Reaktortyp durchgeführt worden sind. Zunächst werden die Größen, die zur Beschreibung der durchströmten Schüttung benötigt werden, dargestellt. Anschließend wird eine Zusammenfassung der vorkommenden Transportprozesse und Ansätze zur Adsorptions- und Reaktionsgeschwindigkeit gegeben. Zum Schluss werden die Bilanzgleichungen, die bei der Erstellung des mathematischen Modells benötigt werden, dargestellt.

In durchströmten Festbettadsorbentien und -reaktoren stellt die Durchbruchkurve den zeitlichen Verlauf der Konzentration der Adsorptive (oder der Reaktanden und der Produkte der Reaktion) am Austritt aus dem Festbett dar. Die Form der Durchbruchkurve wird von dem Adsorptionsgleichgewicht (Sorptionisotherme) und der -kinetik sowie von den ablaufenden Transportprozessen im Reaktor und in den Feststoffpartikeln beeinflusst. Im Fall einer heterogenen Reaktion muss das Gleichgewicht und die Kinetik der ablaufenden Reaktion (oder Reaktionen) berücksichtigt werden.

Da die Adsorption und die heterogenen Reaktionen an der Oberfläche des Feststoffes ablaufen, müssen die Reaktanden (oder Adsorptive) bis zur inneren Oberfläche des Feststoffes transportiert werden. Zunächst werden die Moleküle im Hauptgasstrom durch konvektiven und, in geringem Umfang, diffusiven Stofftransport an die Grenzschicht zwischen der Gasphase und der äußeren Partikeloberfläche transportiert. Anschließend findet durch Stoffübergang der Stofftransport der Moleküle durch diese Grenzschicht statt. Der Transport durch die Poren, von der äußeren Partikeloberfläche zu den aktiven Zentren an der inneren Partikeloberfläche, erfolgt durch verschiedene Diffusionsvorgänge, die hauptsächlich von Molekülgröße und Porenweite abhängen. An der Feststoffoberfläche findet die Anlagerung der Fremdmoleküle an den aktiven Zentren und die eventuell nachfolgende Reaktion statt. Die Produkte der Reaktion werden desorbiert und anschließend wieder zur Gasströmung aus der Partikel transportiert. Die Prozesse finden in der Regel hintereinander statt, und je nach Geschwindigkeit der einzelnen Vorgänge kann der gesamte Prozess durch die Reaktion oder Adsorption, den Stoffübergang oder die Porendiffusion bestimmt sein.

## 4.1 Charakterisierung der Schüttung

### 4.1.1 Porosität und Lückengrad

Die Porosität von Feststoffen ( $\varepsilon_p$ ) und der Lückengrad einer Schüttung ( $\varepsilon_B$ ) werden durch die Gleichungen 4-1 bzw. 4-2 definiert.

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_K} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_w} \quad (4-1)$$

$$\varepsilon_B = \frac{V_G}{V_{Sch}} = 1 - \frac{\rho_{Sch}}{\rho_s} \quad (4-2)$$

Der Lückengrad unendlich ausgedehnter regelloser Schüttungen kann als konstant angenommen werden [118]. In der Nähe einer Wand verändert sich jedoch der Lückengrad, und es entstehen Lückengradsprofile. In Richtung Reaktormitte fällt der Lückengrad an der Wand ( $\varepsilon_B = 1$ ) zunächst steil ab, für Kugel- und Zylinderschüttungen erreicht dieser ein Minimum und nähert sich dann mit gedämpften periodischen Schwankungen dem Lückengrad der unendlich ausgedehnten regellosen Schüttung. Bei Partikeln mit rauer Oberfläche oder mit leicht unrunder Form sind die Schwankungen nur sehr schwach ausgeprägt. Die Störung tritt in einer Randzone von etwa drei Partikeldurchmessern auf [47] und gewinnt mit abnehmendem Verhältnis von Rohr- zu Partikeldurchmesser an Bedeutung. Bei durchströmten Festbettreaktoren und -adsorbern führt dies zu Änderungen im Strömungsbild, Verweilzeitverhalten und Stofftransport.

### 4.1.2 Partikeldurchmesser und Porenweite

Als charakteristische Länge für die Berechnung der unterschiedlichen Vorgänge an unregelmäßigen Partikeln werden geometrische oder physikalische Äquivalentdurchmesser eingesetzt. Diese stellen den Durchmesser einer Kugel (oder Kreises) mit der gleichen Eigenschaft wie die unregelmäßige Partikel dar. Als charakteristische Länge in einer Schüttung aus Partikeln unterschiedlichen Größen wird häufig die mittlere Partikelgröße ( $\bar{x}$ ) verwendet, es wird angenommen, dass die Schüttung aus kugelförmigen Partikeln mit Durchmesser  $r_K = \bar{x}$  besteht. Diese kann aus der Korngrößenanalyse bestimmt werden. Bei Prozessen, die an der Oberfläche der Partikeln ablaufen, wird der Sauterdurchmesser ( $d_s$ ) verwendet. Dieser stellt die der spezifischen Oberfläche des gesamten Teilchenkollektivs entsprechende mittlere Teilchengröße dar und kann ebenso aus der Korngrößenanalyse bestimmt werden [109].

Bei Durchströmungsvorgängen bilden die Lücken der Schüttung ein zusammenhängendes Kanalflecht verschiedener Querschnitte und Längen. Für Strömungsrechnungen wird dann der mittlere hydraulische Durchmesser ( $d_h$ ) eingesetzt. Dieser ist proportional dem Quotienten zwischen Lückenvolumen und Lückenoberfläche und stellt einen äquivalenten Durchmesser für die Strömung in der Schüttung dar. Da die Lücken- und Feststoffoberfläche identisch sind, kann aus dem Sauterdurchmesser und dem Lückengrad mit

folgender Gleichung der hydraulische Durchmesser berechnet werden [109].

$$d_h = \frac{3}{2f} \frac{\varepsilon_B}{1 - \varepsilon_B} d_s \quad (4-3)$$

Darin ist  $f$  ein Formfaktor, der das Verhältnis der tatsächlichen Oberfläche eines unregelmäßig geformten Teilchens zur Oberfläche der volumengleichen Kugel angibt. Er nimmt den Wert 1 für Kugeln an und ist  $> 1$  für anders geformte Teilchen. Der Wert von  $f$  wird größer, je mehr die Teilchenform von der Kugelform abweicht. An Kreiszyklindern und Rotationsellipsoiden, deren größere Länge das doppelte der kleinere ist, beträgt dieser Faktor entsprechend 1,2 und 1,4. Eine Erhöhung des Verhältnisses auf 5 bewirkt eine Erhöhung des Formfaktors auf 1,4 und 1,5 [109].

## 4.2 Strömungsverhalten der Gasphase

Das Strömungsverhalten der Gasphase in einem isothermen Reaktor wird vor allem durch ihr Geschwindigkeitsprofil und die Abmessungen des Reaktors bestimmt. Zwei- oder dreidimensionale Strömungsfelder entstehen in durchströmten Schüttungen durch Änderung des Kanalquerschnitts, Versperrungen, seitliche Einspeisungen des Fluids usw. Nach Tsotsas [118] darf hingegen in einem gepackten Kreisrohr das Strömungsfeld als eindimensional betrachtet werden. In der Regel wird eine über den gesamten Rohrquerschnitt konstante Geschwindigkeit angenommen. Diese Annahme der Kolben- oder Propfenströmung setzt einen konstanten ortsunabhängigen Lückengrad voraus. Dies ist vor allem in unmittelbarer Nähe der Wand nicht erfüllt [118].

### 4.2.1 Verweilzeit und Geschwindigkeit

Die tatsächliche Geschwindigkeit und Verweilzeit der Gasphase in einem durchströmten Festbettreaktor hängen von der axialen und radialen Dispersion, Expansionen und Kontraktionen des Gases, dem Lückengrad der Schüttung und der Porosität der Partikel ab. Für praktische Fälle werden die hydrodynamische Verweilzeit ( $\tau$ ) und die Leerrohrgeschwindigkeit ( $w_o$ ) definiert. Diese stellen Größen dar, die auf dem Reaktorvolumen ohne Schüttung und dem Volumenstrom am Eingang des Reaktors basieren. Der Reziprokwert der hydrodynamischen Verweilzeit wird Raumgeschwindigkeit ( $RG$ ) genannt. Diese Größen werden wie folgt definiert:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} = \frac{1}{RG} \quad (4-4)$$

$$w_o = \frac{\dot{V}}{A_R} \quad (4-5)$$

Unter Berücksichtigung des Lückengrades der Schüttung und eines mittleren Wertes für den Volumenstrom im Reaktor werden die effektive mittlere Geschwindigkeit ( $w$ ) und die mittlere Verweilzeit  $t_m$  definiert. Diese werden durch Bezug auf den freien Raum im Reaktor ( $V_G = \varepsilon_B V_R$  und  $A_G = \varepsilon_B A_R$ ), ohne Berücksichtigung der Poren, berechnet.

Wenn der Volumenstrom im ganzen Reaktor konstant und gleich der Volumenstrom am Eingang des Reaktors ist, können  $w$  und  $t_m$  wie folgt dargestellt werden:

$$t_m = \varepsilon_B \frac{V_R}{\dot{V}} = \varepsilon_B \tau \quad (4-6)$$

$$w = \frac{\dot{V}}{\varepsilon_B A_R} = \frac{w_o}{\varepsilon_B} \quad (4-7)$$

Bei diesen Größen ( $\tau$ ,  $t_m$ ,  $w_o$  und  $w$ ) müssen immer die Temperatur und der Druck, auf die der Volumenstrom bezogen ist, angegeben werden. Bedingt durch den variablen Lückengrad ergibt sich eine Strömungsungleichverteilung, die zu einer variablen Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor führt. Diese nimmt mit steigendem Abstand von der Rohrachse zu und durchläuft ein Maximum bei einem Wandabstand von  $\approx 0,5 d_K$ ; an der Wand wird das Fluid abgebremst [98]. Der maximale Wert der Geschwindigkeit nimmt mit abnehmender Reynolds-Zahl zu. Ihre Bedeutung nimmt mit abnehmendem Verhältnis  $D_R/d_K$  zu. Für größere Partikeln und enge Rohre können erhebliche Effekte auftreten. Diese als Randgängigkeit bekannte Erscheinung führt dazu, dass in der Randzone der Durchbruch früher eintritt und die Durchbruchskurve eines Adsorbers flacher wird. Nach Kast et al. [47] und Baerns [5] kann diese Randströmung für Verhältnisse  $D_R/d_K > 20$  vernachlässigt werden, nach Satterfield [97] kann eine Vernachlässigung ab  $D_R/d_K > 10$  erfolgen.

## 4.2.2 Radiale und axiale Dispersion

Infolge der starken Querschnittsänderungen in der Schüttung und der dadurch großen örtlichen Geschwindigkeitsänderungen findet in einer gedachten mittleren Geschwindigkeitsfront eine intensive Vermischung und Ausgleich der Konzentrationsunterschiede mit den Elementen vor dieser Front statt. Die Dispersion kann durch molekulare Diffusion und durch konvektiven Transport erfolgen. Bei höheren Geschwindigkeiten ist die molekulare Diffusion gegenüber der Konvektion vernachlässigbar, die Dispersion erfolgt dann nur durch konvektiven Transport. Mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit wird der konvektive Transport kleiner und die molekulare Diffusion wird nicht mehr vernachlässigbar. Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten wird die Dispersion sogar nur von der molekularen Diffusion bestimmt. Nach Wen und Fan [120] muss die molekulare Diffusion bei einer Partikel-Reynolds-Zahl kleiner als 1,8 für gasdurchströmte Schüttungen berücksichtigt werden.

Die axiale und radiale Dispersion werden durch die effektive Péclet-Zahl charakterisiert. Dabei wird statt des molekularen Diffusionskoeffizienten ein axialer bzw. radialer Dispersionskoeffizient nach Gl. 4-8 und 4-9 eingesetzt.

$$Pe_{eff,ax} = \frac{w_o d_K}{D_{ax}} \quad (4-8)$$

$$Pe_{eff,r} = \frac{w_o d_K}{D_r} \quad (4-9)$$

Für die Bestimmung der Dispersionskoeffizienten werden experimentell bestimmte Korrelationen verwendet. Diese werden aus dem Zusammenhang zwischen der effektiven Péclet-Zahl und den Reynolds- und Schmidt-Zahlen bestimmt. Mit experimentellen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die molekulare Diffusion und die konvektive Quervermischung getrennt voneinander betrachtet werden können und daher in den Korrelationen als zwei Summanden erscheinen. Von Wen et al. [120], Gunn [27] und Tsotsas [118] werden empirische Korrelationen bestimmt. Nach Wen et al. [120] können die effektiven radialen und axialen Péclet-Zahlen nach Gl. 4-10 und 4-11 berechnet werden.

$$\frac{1}{Pe_{eff,ax}} = \frac{0,3}{Sc Re_{p,o}} + \frac{0,5}{1 + 3,8 (Re_{p,o} Sc)^{-1}} \quad (4-10)$$

für  $0,008 < Re_{p,o} < 400$  und  $0,28 < Sc < 2,2$

$$\frac{1}{Pe_{eff,r}} = \frac{0,4}{(Sc Re_{p,o})^{0,8}} + \frac{0,09}{1 + 10 (Re_{p,o} Sc)^{-1}} \quad (4-11)$$

für  $0,4 < Re_{p,o} < 500$  und  $0,77 < Sc < 1,2$

Die effektive axiale Péclet-Zahl durchläuft bei  $Re_{p,o} \cdot Sc \approx 2,7$  ein Maximum mit einem Wert von  $Pe_{eff,ax} \approx 3,1$  und nähert sich asymptotisch einem Wert von  $\approx 2$  an. Die effektive radiale Péclet-Zahl durchläuft ebenso ein Maximum bei  $Re_{p,o} \cdot Sc \approx 25$  (das jedoch schwach ausgeprägt ist und von Gl. 4-11 nicht wiedergegeben wird) danach nähert sie sich einem asymptotischen Wert. Nach Tsotsas [118] hängt dieser Wert von der Partikelform ab und kann für Schüttungen aus gleich großen Kugeln zwischen 7 und 11 variieren, wobei er einen Wert von 8 empfiehlt. Satterfield [96] gibt einen Wert von 12 an. Bei der Gleichung 4-11 wird eine Annäherung bei einem Wert von  $Pe_{eff,r} \approx 11$  erhalten.

Ab diesen Werten ( $Pe_{eff,ax}=2$  und  $Pe_{eff,r}=8 - 12$ ) erfolgt die Dispersion ausschließlich durch konvektive Quervermischung und das Bett verhält sich wie eine Kaskade aus idealen Rührkessel [118].

Der Einfluss der axialen Dispersion auf den Stofftransport im Reaktor wird bei großen  $H/d_K$ -Verhältnissen kleiner. Nach Kast et al. [47] kann bei technischen Adsorbern, bei denen normalerweise das Verhältnis  $H/d_K > 200$  ist, die axiale Dispersion vernachlässigt werden. Nach Baerns et al. [5] muss das Verhältnis  $d_K r_{i,o}/(w_o c_{i,o}) < Pe_{eff,ax}$  sein, um axiale Dispersion vernachlässigen zu können. Sie erklären jedoch, dass bei technischen Festbettreaktoren diese Ungleichung in der Regel erfüllt wird. Ihrer Auffassung nach kann für adiabate betriebene Festbettreaktoren bei  $H/d_K > 100$  Pfropfenströmung angenommen werden. Wenn die Dispersion durch konvektive Quervermischung erfolgt ( $Pe_{eff,ax} > 2$ ) werden die minimalen  $H/d_K$ -Werte viel kleiner, Satterfield [96] gibt einen Wert von 20 und Iordanidis [40] einen von 30 an. Nach Tsotsas [118] kann in diesem Bereich die axiale Diffusion stets vernachlässigt werden. Mears [65] entwickelte ein Kriterium, bei dem eine Reaktion n-ter Ordnung berücksichtigt wird. Die Abweichung von

Pfropfenströmung beträgt weniger als 5%, wenn die Ungleichung 4-12 erfüllt wird.

$$\frac{H}{d_K} > \frac{20n}{Pe_{eff,ax}} \ln \frac{c_o}{c_e} \quad (4-12)$$

Die radiale Dispersion hängt vom gebildeten Geschwindigkeitsprofil im Reaktor ab, ihr Einfluss wird mit abnehmendem Verhältnis  $D_R/d_K$  größer. Da sie normalerweise sehr klein gegenüber der axialen Dispersion [65, 120] ist und das maßgebende Verhältnis von Reaktordurchmesser ( $D_R$ ) zu Partikeldurchmesser ( $d_K$ ) ausreichend groß ist [75], kann ihr Einfluss in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Nach Satterfield [96] muss nur bei sehr schlanken Reaktoren mit großen Partikelabmessungen bei  $D_R/d_K < 10$  radiale Dispersion berücksichtigt werden. Iordanidis [40] konnte aus seiner Modellierung eines katalytischen Festbettreaktors mit und ohne Berücksichtigung der radialen Dispersion feststellen, dass die Ergebnisse nicht von der radialen Dispersion beeinflusst wurden. Er verwendete  $D_R/d_K$ -Verhältnisse von 8 und 5,8 bei  $Pe_{eff,r} = 10$  bzw. 6,6.

### 4.3 Stofftransport in porösen Partikeln

Bild 4-1 zeigt die unterschiedlichen Transportvorgänge, die von der Grenzschicht der Partikel bis zur Partikeloberfläche bei der Adsorption oder einer heterogenen Reaktion stattfinden können. Die Konzentrationsverläufe in der Partikel hängen davon ab, welcher Schritt bzw. Vorgang geschwindigkeitbestimmend ist. Im folgenden wird eine Beschreibung der einzelnen Transportmechanismen gegeben.

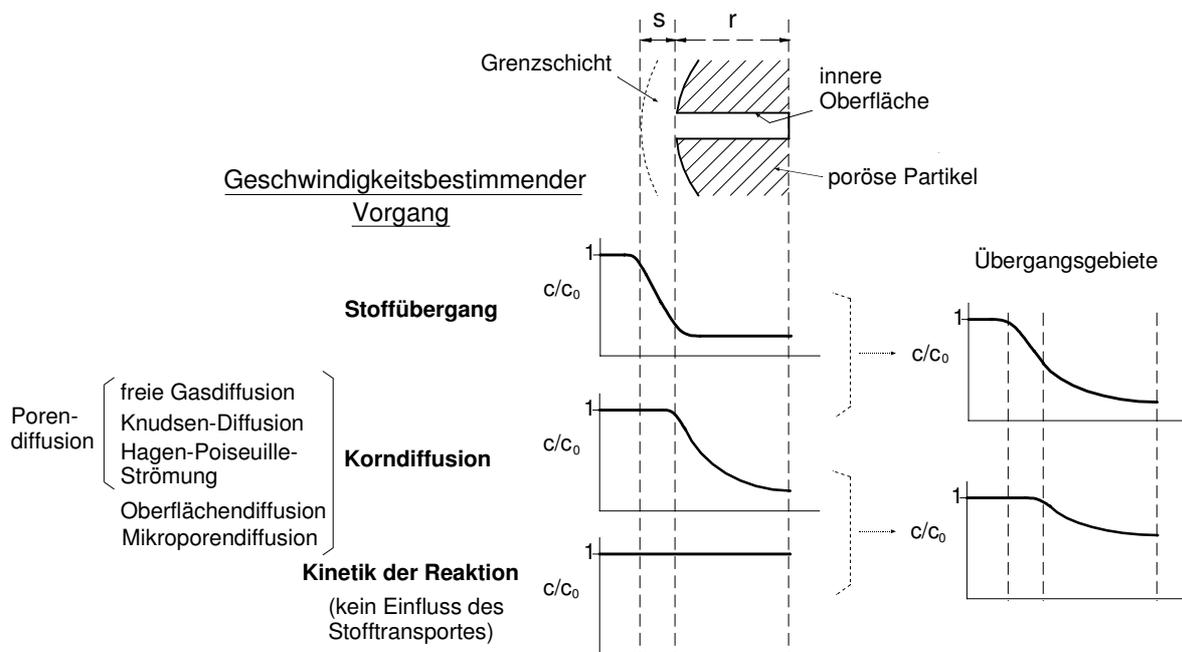


Bild 4-1: Unterschiedliche Transportvorgänge in einer porösen Partikel und Konzentrationsverläufe je nach geschwindigkeitsbestimmendem Schritt

### 4.3.1 Stoffübergang

Für den Stoffübergang zwischen dem Gasstrom und der Partikeloberfläche durch die Grenzschicht wird der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_i$  definiert:

$$\varphi_{\ddot{U}_i} = \beta_i (c_{g,i} - c_{w,i}) \quad (4-13)$$

Für die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten existieren zahlreiche Korrelationen, welche die Sherwood-Zahl ( $Sh$ ) als eine Funktion der Schmidt- ( $Sc$ ) und Reynolds- ( $Re$ ) Zahlen darstellen. Häufig wird auch der Faktor  $j_D = \frac{\beta}{w_o} Sc^{2/3}$  als Basis für die Korrelationen eingesetzt. Die Sherwood- und Schmidt-Zahlen entsprechen den Nußelt- und Prandtl-Zahlen der Wärmeübertragung. Dabei werden in den meisten Fällen die Reynolds- und Sherwood-Zahlen der Partikeln verwendet. Für die Strömungsgeschwindigkeit wird entweder die Leerrohrgeschwindigkeit oder die mittlere effektive Geschwindigkeit eingesetzt. In [5] präsentieren Baerns et al. eine Zusammenfassung ausgewählter Korrelationen. Dwivedi et al. leiteten in [20] eine Beziehung auf Basis vorgeschlagener Korrelationen zahlreicher Veröffentlichungen ab. Tsotsas [98] und Kast [46] geben in Anlehnung an Gnielinski [24, 25] eine Beziehung an, die auf dessen Korrelationen für überströmte Einzelpartikeln zurückgreift und die Sherwood-Zahl der Schüttung durch einen Korrekturfaktor  $f(\varepsilon_B)$ , der vom Lückengrad der Schüttung und der Form der Partikeln abhängt, modifiziert wird.

$$Sh_{Sch} = f(\varepsilon_B) Sh_{EK} \quad (4-14)$$

Für Kugelschüttungen wird der Korrekturfaktor mit  $f(\varepsilon_B) = 1 + 1,5(1 - \varepsilon_B)$  angegeben. Die Sherwood-Zahl einer umströmten Kugel mit Vernachlässigung der freien Konvektion berechnet sich nach [25]:

$$Sh_{EK} = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (4-15)$$

$$Sh_{lam} = 0,664 \sqrt{Re_p} \sqrt[3]{Sc} \quad (4-16)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 Re_p^{0,8} Sc}{1 + 2,443 Re_p^{-0,8} (Sc^{2/3} - 1)} \quad (4-17)$$

Der Stoffübergangskoeffizient der Schüttung der Spezies  $i$  im Gemisch ergibt sich aus:

$$\beta_i = \frac{Sh_{Sch} D_{im}}{d_K} \quad (4-18)$$

mit  $D_{im}$  als dem Diffusionskoeffizienten der Komponente  $i$  im Gemisch (Gl. 4-22). Die Berechnung nach Gleichungen 4-14 bis 4-18 gilt im Bereich  $0,1 < Re_p < 10^7$  und  $0,5 < Sc < 2500$ .

Bei der Ad- und Desorption ist der äußere Stoffübergangswiderstand in den meisten Fällen gegenüber den inneren Transportwiderständen in der Partikel von untergeordneter Bedeutung [46]. Pratsch [72] stellte bei seiner Adsorptionsmessungen an Aktivkohlen bei Umgebungstemperatur fest, dass im Bereich kleiner  $Re_h$ -Zahlen ( $Re_h < 1,5$ ;

$w_o < 3 \text{ cm/s}$ ) der äußere Stoffübergang bei einem weitporigen Adsorbens die Beladungsgeschwindigkeit entscheidend beeinflussen kann. Bei einem engporigen Adsorbens stellte er keinen Einfluss des Stoffübergangs fest. Bei heterogenen Reaktionen gibt Mears [65] für die Vernachlässigbarkeit des Stoffübergangswiderstandes gegenüber der chemischen Reaktion folgende Beziehung an:

$$\frac{r_i d_K}{2 c_i \beta_i} = \frac{0,15}{n} \quad (4-19)$$

Experimentell wird der Einfluss des Stoffübergangs auf den Prozess durch Versuche mit unterschiedlichen Leerrohrgeschwindigkeiten bei konstanter der Raumgeschwindigkeit [65, 97] bestimmt.

### 4.3.2 Diffusion in porösen Partikeln

Der Stofftransport im Porensystem kann je nach Porendurchmesser und mittlerer freier Weglänge des Moleküls durch unterschiedliche Mechanismen ablaufen. In Bild 4-1 sind die unterschiedlichen Korndiffusionsmechanismen aufgelistet. Bild 4-2 zeigt die Abhängigkeit der Porendurchmesser von jeweiligen Transportmechanismen.

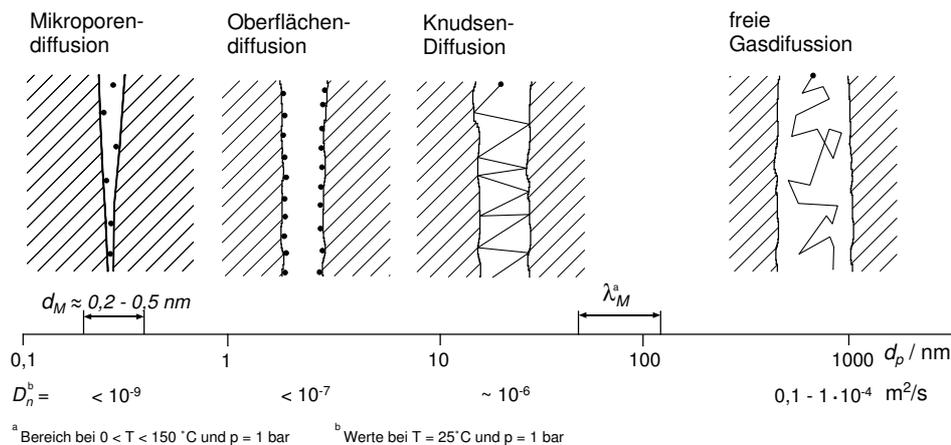


Bild 4-2: Diffusionsmechanismen in porösen Partikeln in Abhängigkeit von der Porenweite [71]

Unabhängig vom Mechanismus wird der Stofftransport in der Partikel aufgrund von Diffusion mit dem 1. Fickschen „Gesetz“ beschrieben [80]:

$$\varphi_{D_i} = -D_{eff,i} \nabla c_i \quad (4-20)$$

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau_D} D_{n,i} \quad (4-21)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  wird für jede Transportart aus dem Diffusionskoeffizient  $D_n$  mit einem Reduktionsfaktor berechnet. Die Porosität ( $\varepsilon_P$ ) bedingt die Abnahme im Stofftransport, die auftritt, weil dieser nicht im gesamten Querschnitt sondern im freien Querschnitt der Partikel stattfindet. Dabei wird angenommen, dass die

Porosität konstant in allen Richtungen der Partikel ist. Der Labyrinthfaktor ( $\tau_D$ ) erfasst zusätzliche Widerstände beim Transport in den Poren infolge der Verlängerung des Weges, Umlenkungen, Erweiterungen, Verengungen und Verzweigungen, die im Porensystem des Adsorbens auftreten. Der Wert des Labyrinthfaktors hängt von der jeweiligen Struktur der Partikel und dem diffundierenden Medium ab und wird daher experimentell bestimmt [46, 96]. Bei Adsorptionsprozessen wird er mit zunehmender Beladung durch Versperrung des Querschnitts größer [46]. Dreher gibt in [19] eine lineare Abhängigkeit zwischen der Beladung und dem Labyrinthfaktor an. Für Aktivkohlen variieren die Werte des Labyrinthfaktors in einem großen Spektrum. Nach Kast [46] hat der Labyrinthfaktor bei Aktivkohlen mit einer scheinbaren spezifischen Oberfläche zwischen 900 und 1200 m<sup>2</sup>/g einen Wert von ca. 7. Im folgenden werden die einzelnen Transportmechanismen erläutert:

- **Freie Gasdiffusion**

Dieser Transport findet statt, wenn die freie Weglänge der Moleküle kleiner als der Porendurchmesser ist ( $K_n < 1$ ). Der Transport erfolgt bei konstantem Gesamtdruck aufgrund von Partialdruck- oder Konzentrationsunterschieden. Der Diffusionskoeffizient  $D_{n,i}$  ist gleich dem molekularen Diffusionskoeffizienten einer Komponente  $i$  in einem binären Gasgemisch  $D_{ij}$ . Für die Diffusion in einem multimolekularen Gasgemisch wird als binärer Diffusionskoeffizient ein äquivalenter Diffusionskoeffizient des Gemisches ( $D_{im}$ ) verwendet. Dieser kann nach der Wilke-Gleichung [54] berechnet werden:

$$D_{im} = (1 - x_i) \left( \sum_{j=2}^k \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (4-22)$$

Binäre Diffusionskoeffizienten für Gase unter niedrigem Druck können aus theoretischen Gleichungen oder experimentellen Korrelationen bestimmt werden. In [76] geben Reid et al. unterschiedliche Korrelationen an. Die theoretische Methode basiert auf der kinetischen Gastheorie und den Lennard-Jones-Potentialen für intermolekulare Kräfte, sie wurde in zwei unabhängigen Arbeiten von Chapman und Enskog entwickelt [76]. Ebenso können aus experimentell bestimmten Werten der Viskosität binäre Diffusionskoeffizienten berechnet werden [76]. Für die vorliegende Arbeit wird die Chapman-Enskog-Gleichung verwendet. Diese lautet:

$$D_{ij} = \frac{0,00266 T^{3/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \left( \frac{M_i + M_j}{2(M_i M_j)} \right)^{1/2} \quad (4-23)$$

Mit  $P$  in bar und  $T$  in K.  $\sigma_{ij}$  und  $\Omega_D$  stellen den Wirkungsradius (Å) und Stoßintegrale, die aus dem Lennard-Jones-Potential abgeleitet werden, dar. Die Werte von  $\sigma_{ij}$  werden aus tabellierte Werte des Wirkungsradius der einzelnen Gase ( $\sigma_i$ ) berechnet. Der Wert für  $\Omega_D$  wird als eine Funktion von  $kT/\sigma_{ij}$  ( $k$  = Stefan-Boltzmann-Konstante) aufgelistet. In [76] und [96] sind Tabellen für ausgewählte Komponenten angegeben.

- **Knudsen-Diffusion**

Der Stofftransport nach Knudsen findet in Poren statt, deren Durchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge des Moleküls ist ( $K_n > 1$ ). Da diese Diffusion von den Kollisionen zwischen den Molekülen und der Wand, und nicht von denen zwischen den Molekülen, bestimmt wird, verhält sich jede Komponente des Gemisches als ob sie alleine in den Poren anwesend wäre. Der aus der kinetischen Gastheorie entwickelte Knudsen-Diffusionskoeffizient ( $D_K$ ) lautet:

$$D_{K,i} = \frac{4}{3} r_p \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_i}} \quad (4-24)$$

- **Hagen-Poiseuille-Strömung**

Diese Strömung wird durch Gesamtdruckunterschiede innerhalb der porösen Matrix der Partikeln verursacht. Diese entstehen hauptsächlich durch eine Änderung des Druckes im Gasraum außerhalb des Adsorbens, wie z.B. bei der Druchwechseladsorption [46]. Ebenso können Änderungen im Gasvolumen in der Partikel eine Strömung nach Hagen-Poiseuille hervorrufen. Änderungen im Gasvolumen können bei Adsorptionsprozessen, wenn große lokale Sorptionsgeschwindigkeiten (insbesondere im Verlauf der Desorption) auftreten [108] oder bei chemische Reaktionen [122] hervorgerufen werden. Voraussetzung für diesen Transport ist, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle kleiner als der Porendurchmesser ist. Der resultierende Strömung der Spezies  $i$  in radialer Richtung der Partikel wird mit dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz beschrieben.

- **Oberflächendiffusion (Vollmer-Diffusion)**

Dieser Transport erfolgt entlang der Porenwände und hat als treibende Kraft die Konzentrationsgradienten des adsorbierenden Stoffes (Sorbit). Er wird bei der technischen Adsorption nur bei höheren Beladungen beobachtet [46].

- **Mikroporendiffusion**

Die Mikroporendiffusion tritt auf, wenn die Porendurchmesser so klein sind, dass sich die Potentialfelder beider Porenwände überdecken. Oberflächen- und Mikroporendiffusion sind formal einander ähnlich [46].

Tabelle 4-1 zeigt die freie Weglänge und den kinetischen Durchmesser von NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bei 100, 120 und 150 °C. Mit Hilfe dieser Werte und dem Porendurchmesser der Partikel, kann bestimmt werden, welche Transportmechanismen in der Partikel ablaufen.

Tabelle 4-1: mittlere freie Weglänge und kinetischer Durchmesser ausgewählter Gase

T/ °C	gaskinetischer Durchmesser <sup>a</sup> / nm				mittlere freie Weglänge <sup>b</sup> / nm			
	N <sub>2</sub>	NO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
100	0,364	0,356	0,349	0,426	87,35	91,66	95,02	64,02
120	0,363	0,354	0,348	0,418	92,92	97,50	101,14	69,78
150	0,360	0,352	0,345	0,409	101,47	106,42	110,55	78,78

<sup>a</sup>aus Viskositätsdaten [16]<sup>b</sup>aus der kinetischen Gastheorie [16]

Bei technischen Sorbentien mit einer breiten Porengrößenverteilung können alle genannten Diffusionsarten überlagert auftreten. Die Diffusion in der Partikel wird dann, je nach Prozess und Struktur der Partikel, von einer oder mehreren Transportarten bestimmt. Freie und Knudsen-Diffusion finden in der Regel, je nach Porendurchmesser, gleichzeitig statt und werden zusammen betrachtet [96, 54]. Zwischen  $0,05 < K_n < 5$  gibt es einen Übergangsbereich, in dem beide Diffusionseffekte (freie und Knudsen-Diffusion) maßgebend sind [117]. Für ein binäres Gasgemisch wird ein effektiver Diffusionskoeffizient, der beide Diffusionsarten berücksichtigt, nach der Bosanquet-Gleichung definiert [96]:

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau_D} D_{D+K,i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau_D} \left( \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{K,i}} \right)^{-1} \quad (4-25)$$

Wohlfahrt [122] gibt folgende Approximation für den effektiven Diffusionskoeffizienten der freien und Knudsen-Diffusion einer diffundierenden Komponente in einem multimolekularen Gasgemisch an:

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau_D} D_{D+K,im} = \frac{\varepsilon_P}{\tau_D} \left( \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{K,i}} \right)^{-1} \quad (4-26)$$

Der Stoff-Fluss durch freie und Knudsen-Diffusion kann dann mit Gl. 4-20, in die der Diffusionskoeffizient nach Gl. 4-25 oder Gl. 4-26 eingesetzt wird, berechnet werden.

Die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten nach Knudsen erfordert die Kenntnis der Porendurchmesser. Für poröse Partikeln mit unterschiedlichen Porenweiten kann ein mittlerer Porenradius verwendet werden. Dieser kann aus dem Zusammenhang zwischen Porenvolumen und scheinbarer spezifischer Oberfläche (z.B.  $S_{BET}$ ) (Gl. 4-27) oder, wenn die Porenradienverteilung bekannt ist, aus dem Integralmittelwert nach Gl. 4-28 [97] berechnet werden. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass im gesamten Porenbereich Knudsen-Diffusion stattfindet.

$$\bar{r}_p = \frac{2 v_p}{a_p} = \frac{2 \varepsilon_P}{\rho_s a_p} \quad (4-27)$$

$$\bar{r}_p = \frac{\int_{v_{p1}}^{v_{p2}} r_p dv_p}{v_{p2} - v_{p1}} \quad (4-28)$$

## 4.4 Adsorptionskinetik - Berücksichtigung des Stofftransports

Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde, ist die Physisorption ein sehr schneller Vorgang, der innerhalb von Bruchteilen von Sekunden abgeschlossen ist. Die Kinetik der Physisorption wird dann durch den Stofftransport bis zur Oberfläche des Adsorbens bestimmt. Dieser umfasst sowohl den Stoffübergang durch die Grenzschicht als auch die Diffusion innerhalb der Partikel. In den meisten Fällen ist dennoch der Einfluss des Stoffübergangs so klein gegenüber dem Diffusionswiderstand, dass dieser nicht berücksichtigt wird [46, 128]. Die Größe des Einflusses der beiden Transportwiderstände wird durch die Biot-Zahl ( $Bi_m = \beta_i r_K / D_{eff,i}$ ) bestimmt. Für  $Bi_m \gg 1$  ist der Einfluss des Stoffübergangs von untergeordneter Bedeutung [128].

Die Stoffbilanz innerhalb einer kugelförmigen Partikel wird durch Gl. 4-29 beschrieben:

$$\frac{\partial c_{Ads,i}}{\partial t} = D_{eff,i} \left( \frac{\partial^2 c_{p,i}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{p,i}}{\partial r} \right) \quad (4-29)$$

Dabei wird ein vom Partikelradius unabhängiger Diffusionskoeffizient angenommen. Die mittlere adsorbierte Menge in der Partikel wird aus der Lösung Gl. 4-29 mit den Anfangs- und Randbedingungen

$$\text{für } t = 0 \text{ und } 0 \leq r \leq r_K : c_{Ads,i} = 0 \quad (4-30)$$

$$\text{für } t > 0 \text{ und } r = r_K : c_{Ads,i} = c_{Ads,i}^* \quad , \quad (4-31)$$

wie folgt gegeben [128]:

$$c_{Ads,i} = c_{Ads,i}^* \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 Fo_m) \right\} \quad (4-32)$$

Glueckauf [23] entwickelte Lösungen für die Sorptionsgeschwindigkeit mit unterschiedlichen Änderungen der Gasphasenkonzentration im Reaktor. Yang [128] gibt die Lösung für  $Fo_m < 0,1$  an. Diese lautet:

$$r_{Ads,i} = \frac{\partial c_{Ads,i}}{\partial t} = \frac{\pi^2 D_{eff,i}}{r_K^2} (c_{Ads,i}^* - c_{Ads,i}) + \left( 1 - \frac{\pi^2}{15} \right) \frac{\partial c_{Ads,i}^*}{\partial t} - \left( \frac{1}{15} - \frac{2\pi^2}{315} \right) \frac{r_K^2}{D_{eff,i}} \frac{\partial^2 c_{Ads,i}^*}{\partial t^2} + \dots \quad (4-33)$$

Wenn die Terme ab der zweiten Ableitung nicht berücksichtigt werden und die Bedingungen in der Partikel nahe am Gleichgewicht sind, so dass  $\partial c_{Ads,i}^* / \partial t \approx \partial c_{Ads,i} / \partial t$  angenommen werden kann, vereinfacht sich Gl. 4-33 zu:

$$r_{Ads,i} = \frac{\partial c_{Ads,i}}{\partial t} = \frac{15 D_{eff,i}}{r_K^2} (c_{Ads,i}^* - c_{Ads,i}) \quad (4-34)$$

Diese Gleichung besagt, dass die treibende Kraft für den Beladungsvorgang die Differenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung und der aktuellen mittleren Beladung in der Partikel ist. Sie wird bei vielen Modellen für Adsorptionsprozesse und für Gastrennverfahren erfolgreich eingesetzt [128].

Bei Adsorptionsprozessen ist der Diffusionskoeffizient von der Beladung des Adsorbens abhängig. Der Diffusionskoeffizient ändert sich umgekehrt proportional der Ableitung der Sorptionsisotherme. Dreher [19] und Kast [46] geben folgende Beziehung an:

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau_D} \frac{D_{n,i}}{(1 + \alpha(c_{Ads,i}))} \quad \text{mit} \quad \alpha(c_{Ads,i}) = \frac{\rho_s RT}{\varepsilon_P} \frac{dc_{Ads,i}^*}{dc_i} \quad (4-35)$$

Darin stellt  $dc_{Ads,i}^*/dc_i$  die Ableitung der Sorptionsisotherme dar. Aus dieser Beziehung geht hervor, dass z.B. bei einer langmuirschen Sorptionsisotherme der Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten während der Beladung, wegen der Abnahme der Ableitung der Sorptionsisothermen, kontinuierlich ansteigt. Nur bei einer linearen Sorptionsisotherme bleibt der effektive Diffusionskoeffizient konstant.

## 4.5 Reaktionskinetik

Wie in den folgenden Kapiteln näher betrachtet wird, erfolgt die NO-Reduktion zu  $N_2$  über eine heterogen katalysierte Reaktion. Nachdem die Moleküle zur Oberfläche des Katalysators gelangt sind, werden sie adsorbiert, danach reagieren sie im adsorbierten Zustand und werden schließlich desorbiert und zum Gasstrom aus der Partikel transportiert. Der Begriff der chemischen Reaktion umfasst die Adsorption, die Reaktion und die Desorption [5]. Die Reaktion an der Katalysatoroberfläche kann in mehreren Teilschritten ablaufen.

Die Ableitung reaktionskinetischer Modelle basiert auf der Bestimmung des langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die bekanntesten kinetischen Ansätze sind die Langmuir-Hinshelwood- und die Eley-Rideal-Kinetik [5]. Diese haben als Grundlage die langmuirsche Adsorptionsisotherme. Hougen und Watson entwickelten für zahlreiche Reaktortypen, bei den unterschiedlichen Schritte geschwindigkeitsbestimmend sind, eine systematische Darstellung der kinetischen Ansätze. Je nach Prozess wird zwischen einem kinetischen Term, einem Potentialterm und einem Adsorptionsterm unterschieden [5].

Wenn ein Reaktionsmechanismus nicht bekannt ist oder nicht genügend kinetische Messdaten der einzelnen Schritte zur Verfügung stehen, wird auf eine formalkinetische Beschreibung zurückgegriffen. Dabei wird ein funktioneller Zusammenhang zwischen den Zielgrößen (z.B. Umsatzgrad) und den Betriebsvariablen (z.B. Temperatur, Konzentration) hergestellt. In den meisten Fällen wird ein Potenzansatz der Form der Gl. 4-36

verwendet.

$$r = k(T) \prod_{i=1}^k c_i^{n_i} \quad (4-36)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k(T)$  wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k(T) = k_o \exp\left(\frac{-E_A}{R} \frac{1}{T}\right) \quad (4-37)$$

Für Zwecke der Reaktorauslegung oder der quantitativen Beschreibung des Betriebsverhaltens eines technischen Reaktors ist diese Vorgehensweise ausreichend. Da einem solchem Ansatz keinerlei physikalische Begründung zugrundeliegt, ist die Extrapolation zu anderen Bedingungen nicht zulässig [5].

## 4.6 Beladungsverlauf im durchströmten Festbettadsorber

Der Beladungsverlauf im durchströmten Festbettadsorber kann anhand der Form der Durchbruchkurve am Ausgang des Reaktors ermittelt werden. Im idealen Fall bewegt sich die Konzentrationsfront ohne Störung durch die Schüttung, so dass ein sprunghafter Anstieg der Konzentration von  $c = 0$  bis auf  $c = c_o$  bei Sättigung erfolgt. Im realen Fall bewirken sowohl die Strömung als auch die Diffusion in den einzelnen Partikeln zusammen mit der Adsorptionskinetik eine zeitliche und örtliche Konzentrationsänderung der Gasphase im Festbettadsorber. Die Durchbruchkurve breitet sich, je nach Einfluss der einzelnen Prozesse, entsprechend aus. Änderungen in der Temperatur, die Anwesenheit von mehr als einer adsorbierbaren Komponente und ablaufende Reaktionen beeinflussen den Prozess.

Für die Form der Durchbruchkurve lassen sich zwei Grenzfälle angeben. Diese sind in Bild 4-3, für den Fall reine Adsorption, schematisch dargestellt. Im oberen Teil des Bildes sind die Beladungszustände des mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit von oben nach unten durchströmten Adsorbers präsentiert.

Gemäß Bild 4.3(a) bildet sich nach einer kurzen Anlaufzeit in der Schüttung örtlich ein Konzentrationsprofil aus, das sich mit fortschreitender Zeit durch den Reaktor bewegt. Bei der Durchbruchzeit ( $t_D$ ) erscheint zum ersten Mal eine messbare Adsorptivkonzentration am Adsorberausgang. Dieser Anstieg erfolgt bis zur Zeit  $t_s$ , in der das Adsorbens gesättigt ist, bis auf den Eingangswert  $c_o$ . Der Bereich im Adsorber, in dem die Konzentration von  $c = 0$  auf  $c = c_o$  ansteigt, wird als Stoffübergangszone bezeichnet. Ihre Form ändert sich entlang ihres Weges durch den Reaktor. Diese Änderung hängt außer von den Transportwiderständen von der Steigung der Sorptionsisothermen ab. Aus der Stoffbilanz der Gasphase (Abschnitt 4.7) im Reaktor, unter Vernachlässigung des Einflusses

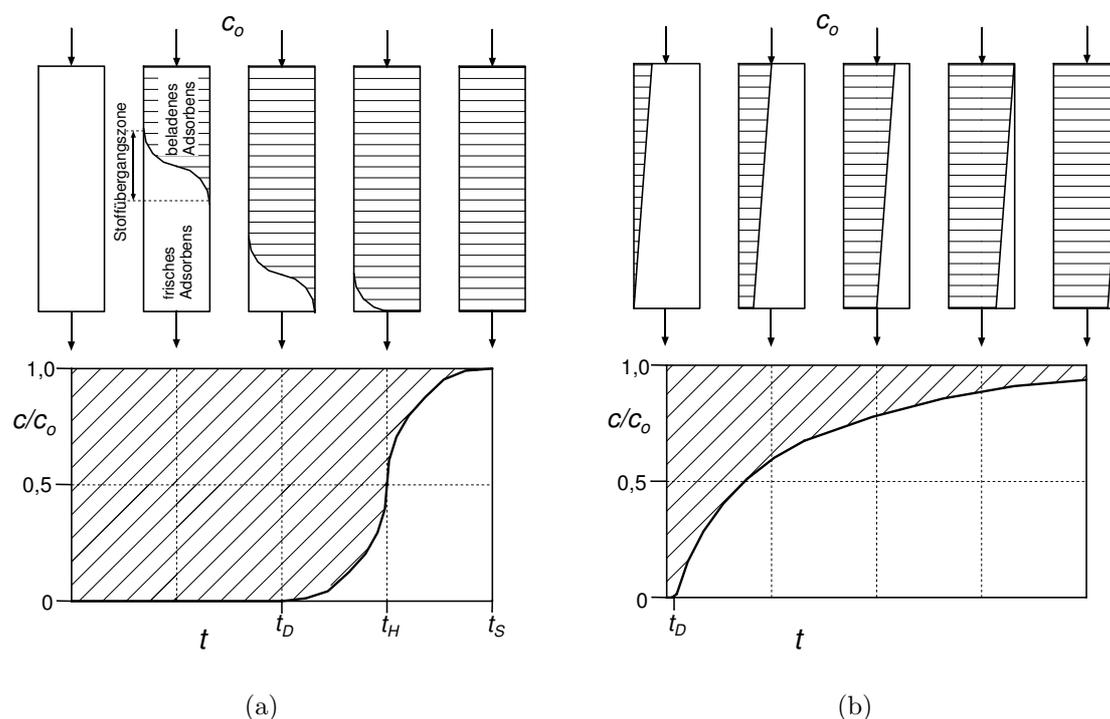


Bild 4-3: Beladungsverlauf eines durchströmten Festbettadsorbers. (a) Geringer Einfluss der Kinetik und günstige Isotherme. (b) Überwiegender Einfluss der Sorptionskinetik [72]

von Transportwiderständen und bei sofortiger Einstellung der Gleichgewichtsbeladung, kann die Geschwindigkeit der Konzentrationsfront abgeleitet und wie folgt dargestellt werden:

$$w_{Kf} = \frac{w_o}{\varepsilon_B + (1 - \varepsilon_B) \rho_s \frac{dc_{Ads,i}^*}{dc_i}} \quad (4-38)$$

Bei einer linearen Sorptionsisotherme ist die Steigung  $dc_{Ads,i}^*/dc_i$  (Henry-Koeffizient) konstant und jeder Punkt der Beladungsfront bewegt sich mit der gleichen Geschwindigkeit. Bei einer gekrümmten Isotherme ist die Geschwindigkeit der Beladungsfront von der momentanen Steigung der Sorptionsisotherme abhängig. Bei einer konkaven Sorptionsisotherme (z.B. nach Langmuir) weisen Punkte mit einer größeren Beladung, wegen der abnehmenden Steigung der Isothermen, eine höhere Geschwindigkeit auf als Punkte mit einer geringeren Beladung. Dies bewirkt eine Verkürzung der Stoffübergangszone. Diese Verkürzung überlagert sich in der Praxis mit der verbreiternden Wirkung der Transportwiderstände, so dass eine Zone mit konstanter Breite, die mit konstanter Geschwindigkeit den Reaktor durchläuft, gebildet wird. Dieses Verhalten wird *konstantes Muster* oder nach dem englischen Namen *Constant-Pattern* genannt [46, 72]. Die konkave Isotherme wird auch als günstige Isotherme bezeichnet. Lineare oder konvexe Isothermen bewirken dagegen eine weitere Verbreiterung der Stoffübergangszone.

Im oberen Fall wurde von einer schnellen Kinetik und einer sofortigen Einstellung der

Gleichgewichtsbeladung ausgegangen. In Bild 4.3(b) ist der Fall bei überwiegendem Einfluss der Adsorptionskinetik dargestellt. Dabei bildet sich zu keiner Zeit eine Stoffübergangszone, die kürzer als die Adsorbenslänge ist. Im Extremfall entspricht hier  $t_D$  die mittlere tatsächliche Verweilzeit der Gasphase in der Schüttung ( $t_m$ ).

## 4.7 Bilanzierung

Die Änderungen von Konzentration, Temperatur und Druck in einem chemischen Reaktor werden auf der Grundlage von Stoff-, Energie- und Impulsbilanzen berechnet. Diese können allgemein wie folgt ausgedrückt werden: Die zeitliche Änderung einer extensiven Größe in einem Gebiet erfolgt nur durch Zu- oder Abflüsse in bzw. aus dem Gebiet (Transport) und/oder durch Quellen oder Senken im Gebiet. Die Bilanzgleichung kann generell für ein ortsfestes Volumen wie folgt angegeben werden:

$$S = \Phi + Q \quad (4-39)$$

Mit  $S$  als Speicherterm,  $\Phi$  als Transportterm und  $Q$  als Quellterm.

Für einen Raumpunkt ergibt sich Gl. 4-39 in Differentialform für die Stoffbilanz der Komponente  $i$  zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \vec{\varphi}_{K,i} - \nabla \vec{\varphi}_{D,i} + q_i \quad (4-40)$$

Der Transportfluss kann in einen konvektiven ( $\vec{\varphi}_{K,i}$ ) und einen diffusiven ( $\vec{\varphi}_{D,i}$ ) Transportfluss aufgeteilt werden. Der konvektive Transport kann mittels der Geschwindigkeit und der Konzentration ausgedrückt werden. Der diffusive Transport wird durch das 1. Ficksche „Gesetz“ beschrieben. Dabei kann statt des molekularen Diffusionskoeffizienten der Dispersionskoeffizient, der mit Gl. 4-8 und 4-9 berechnet werden kann, verwendet werden.

$$\vec{\varphi}_{K,i} = \vec{w} c_i \quad (4-41)$$

$$\vec{\varphi}_{D,i} = -D \nabla c_i \quad (4-42)$$

Zweckmäßigerweise werden die Bilanzgleichungen für einen rotationssymmetrischen Rohrreaktor in Zylinderkoordinaten geschrieben.

Da bei Adsorptionsprozessen große Konzentrationsunterschiede zwischen Gas- und Feststoffphase zu erwarten sind, muss bei der Modellierung zwischen beiden Phasen unterschieden werden (heterogenes Modell). Für alle Komponenten muss dann eine Bilanz für jede Phase erstellt werden. Die Bilanzgleichungen der Gas- und Feststoffphase werden durch Übergangsterme gekoppelt. Bild 4-4 zeigt eine idealisierte Darstellung eines Volumenelements mit den Transportflüssen in axialer Richtung und dem Quellterm ( $q'$ ). Letzter wird auf die Feststoffmasse bezogen.

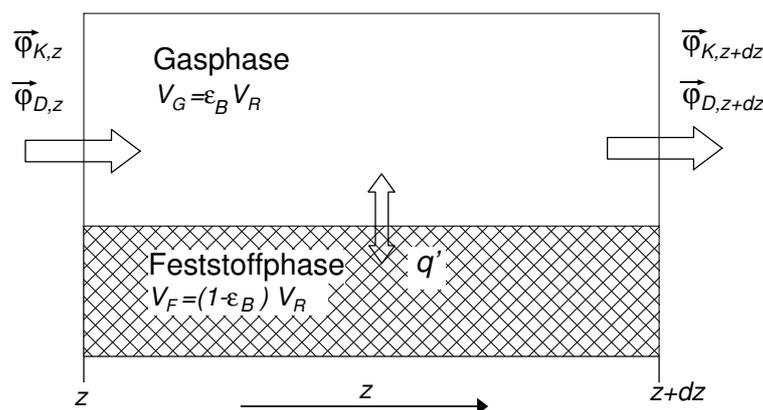


Bild 4-4: Idealisierte Darstellung eines Volumenelements im Reaktor

In Gl. 4-40 werden die Terme auf das gesamte Bilanzvolumen bezogen, d.h. auf das gesamte Reaktorvolumen  $V_R$ . Für die Stoffbilanz eines Edukts  $i$  in der Gasphase ergibt sich mit konstantem axialem und radialem Dispersionskoeffizienten ( $D_r$  und  $D_{ax}$ ) sowie unter Berücksichtigung des Lückengrades der Schüttung ( $\varepsilon_B$ ) folgende Beziehung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon_B} \frac{\partial(c_i w_{ax})}{\partial z} - \frac{1}{\varepsilon_B} \frac{\partial(c_i w_{rad})}{\partial r} + D_{ax} \nabla^2 c_i + D_r \nabla^2 c_i - \frac{(1 - \varepsilon_B) \rho_s}{\varepsilon_B} q_i' \quad (4-43)$$

Das Minuszeichen des Quellterms bedeutet in diesem Fall eine Senke, die durch Adsorption und/oder Reaktion verursacht werden kann.

Beim heterogenen Modell können je nach Prozessbedingungen für die Feststoffphase zwei Varianten eingesetzt werden [98]. Treten merkliche Konzentrationsunterschiede innerhalb des Feststoffes auf, muss ein heterogenes Modell mit nicht zusammenhängender fester Phase verwendet werden. Dabei werden Stoffbilanzen Analog zu Gl. 4-40 aufgestellt. Ein konvektiver Transportfluss wird in den Poren des Feststoffs nicht berücksichtigt. Beim heterogenen Modell mit zusammenhängender fester Phase werden Konzentrationsunterschiede in der Partikel nicht berücksichtigt. Für letzten Fall kann die Bilanzgleichung für den Feststoff bei reiner Adsorption wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{\partial c_{Ads,i}}{\partial t} = q_i' \quad (4-44)$$

Auf die Bilanzgleichungen der Gas- und Feststoffphasen wird in Kapitel 8 näher eingegangen.



## 5 Literaturübersicht

Schon ab Ende der 20er Jahre des letzten Jahrhunderts wird die Sorption und Reduktion von NO an Aktivkohle untersucht. Erste Veröffentlichungen berichten über eine ungewöhnliche Adsorption von NO an Aktivkohle und eine Bildung von CO, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> während des Prozesses [102, 103, 106]. Eine detaillierte Untersuchung der C-NO-Reaktion wurde zuerst bei Smith et al. [107] 1959 durchgeführt. In den 70er Jahren begannen in Deutschland und Japan die Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle zur katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion in Rauchgasen von Kraftwerken durch zugegebenes Ammoniak [78]. Zwischen 1960 und Ende der 80er Jahre entwickelten Jüntgen, Richter und Knoblauch et al. [43, 51, 50, 83] ein Verfahren zur simultanen Entfernung von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> (BF-Uhde-Verfahren). Zunächst wurde die Rauchgasentschwefelung untersucht und in Pilotanlagen eingesetzt (1960-1983), ab 1973 wurden die ersten Untersuchungen zur NO<sub>x</sub>-Minderung durchgeführt und ab 1978 in Deutschland und 1981 in Japan konnten die Ergebnisse in Pilot- und kommerziellen Anlagen realisiert werden [83]. Je nach Temperatur und Konzentrationen werden NO-Umsatzgrade von bis zu 90 % erreicht. Die Untersuchungen zur NO<sub>x</sub>-Minderung dehnten sich bis 1992 aus. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen dieser Arbeiten sind in Form von Dissertationen [6, 7, 18, 31, 49, 75, 129] und zahlreichen Veröffentlichungen [43, 77, 79, 81, 82] u.a. ausführlich dokumentiert worden. Ihr Schwerpunkt konzentriert sich auf die Untersuchungen in Festbettreaktoren im Labormaßstab, die Aufstellung von Reaktionsmechanismen, Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen und die Entwicklung mathematischer Modelle für die Auslegung technischer Anlagen. Bei den entwickelten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze handelt sich ausschließlich um formale Ansätze. Die daraus berechneten formalen Parameter ( $E_A$ ,  $k_o$  und  $n$ ) stellen summarische Werte der unterschiedlichen Vorgänge während des Prozesses dar.

Der Einsatz von Ammoniak weist viele Nachteile wie die Notwendigkeit eines komplizierten Transport-, Lagerungs- und Verteilsystem für das Ammoniak, Korrosions- und Verstopfungsprobleme in den Leitungen und Ammoniakschlupf auf [4]. Dies hat neben der Verschärfung der Gesetze und Verordnungen über NO-Emissionen die Notwendigkeit ergeben, neue Verfahren zur NO<sub>x</sub>-Reduktion zu entwickeln.

Beim Einsatz eines anderen Reduktionsmittles wie CO, H<sub>2</sub> und Kohlenwasserstoffe (z.B. CH<sub>4</sub>) wurde keine katalytische Wirkung der Aktivkohle beobachtet. Ab den 90er Jahren haben hauptsächlich Arbeitsgruppen in den USA, Spanien und Japan sich darauf konzentriert, neue kohlenstoffhaltige Materialien und Verfahren zu entwickeln, die die adsorptiven und reduktiven Eigenschaften der Aktivkohlen ausnutzen und eine effizi-

ente Entstickung ohne den Einsatz eines Reduktionsmittels ermöglichen. Grundlegende Voraussetzung ist die Kenntnis der Wechselwirkungen zwischen NO, C und den Komponenten im Rauchgas O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die Reduktion von NO an Aktivkohle wird in vielen Veröffentlichungen untersucht. Diese konzentrieren sich auf den Prozess bei Temperaturen über 500 °C. Bedeutende Arbeiten in diesem Gebiet werden von Tomita et al. (1997-2001) [13, 55, 116], Radovich et al. (1993-1999) [59] und Yang, R. T. et al. (2001) [123] veröffentlicht. Überblicke über die Ergebnisse, aufgestellten Mechanismen und berechneten formalen Reaktionsparameter werden von Suuberg und Teng et al. [1, 115] und von Li und Rudolph et al. [58] präsentiert. Zwei detaillierte Arbeiten werden von Tomita et al. 1993 [124] bei 300 °C und Suzuki et al. [110] bei 600 °C durchgeführt. In einer Reihe von Veröffentlichungen haben Linares und Radovic et al. [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39] zwischen 1993 und 1996 die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die katalytische Wirkung unterschiedlicher Metalldotierungen auf die Reaktion veröffentlicht. Teng und Suuberg (1993) [113, 114] und Yang, J. et al. 2000 [126, 127] führten Untersuchungen der C-NO- und C-NO-O<sub>2</sub>-Reaktion bei Temperaturen zwischen 35 und 500 °C durch, dabei berücksichtigten sie sowohl die Reduktion als auch die Sorption von NO.

Bei niedrigen Temperaturen wird der Prozess von der NO-Sorption bestimmt. Diese wird durch die Anwesenheit von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O stark beeinflusst. DeGroot et al. (1991) [17] untersuchten die NO-Chemisorption in Abwesenheit von O<sub>2</sub> an Cellulose-Pyrolysaten bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C. Die Arbeitsgruppe von Stencel et al. [88, 89, 90, 92, 94] hat sich zwischen 1993 und 1997 auf die Entwicklung eines Verfahrens zur simultanen Entfernung von NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> aus Rauchgasen konzentriert, das die selektive NO-Adsorption an der Aktivkohle ausnutzt. Diese Gruppe hat sich auch mit dem Einfluss der physikalischen Struktur der Aktivkohle auf die Adsorption beschäftigt [91, 93]. Mochida et al. (1994) [66], Zhu et al. (1996) [130] und Long und Yang, R. (2001) [61] konzentrieren sich auf die NO-Adsorption in Anwesenheit von O<sub>2</sub> bei Umgebungstemperatur.

In den o.g. Arbeiten werden Techniken wie Thermogravimetrie (TGA), Temperatur Programmierter Reaktion (TPR) und Desorption (TPD), Differenzthermoanalyse (DTA) und thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) eingesetzt. Dabei wird die Kinetik der unterschiedlichen Vorgänge untersucht und Reaktionsmechanismen abgeleitet, die die Rolle der Sauerstoffkomplexe der Oberfläche und ihre Änderung im Verlauf der Reaktion berücksichtigen. Obwohl sich die Arbeiten intensiv mit der Entwicklung solcher Reaktionsmechanismen beschäftigen, wird nur in der Arbeit von Teng und Suuberg eine reaktionskinetische Auswertung durchgeführt. Die Natur der adsorbierten Spezies wurde durch Röntgen-Photoelektron-Spektroskopie (XPS) [22] und infrarotspektroskopische Messungen (FTIR, IR) [12, 61] bestimmt.

In den folgenden Abschnitten wird ein Überblick über die Ergebnisse der oben genannten und anderer bedeutender Untersuchungen zur Reduktion und Adsorption von NO<sub>x</sub> an Aktivkohle gegeben. Zuerst werden die Ergebnisse von Untersuchungen des Sys-

tems NO-Aktivkohle und danach die Einflüsse von Sauerstoff und Wasserdampf auf die Vorgänge behandelt. Anschließend wird über den Einfluss der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Aktivkohle auf die Sorption/Reduktion berichtet. Obwohl bei einigen der Bruttoreaktionsgleichungen der aufgestellten Reaktionsmechanismen nicht auf eine korrekte stöchiometrische Darstellung geachtet wird, werden diese hier so wiedergegeben wie sie in den entsprechenden Veröffentlichungen angegeben sind. Dies tritt besonders auf, bei Gleichungen in den Kohlenstoffmoleküle der Aktivkohle an den Reaktionen teilnehmen. In der Tabelle 5-3 wird eine Zusammenfassung der wichtigsten Veröffentlichungen zur NO-Reduktion mit den entwickelten Reaktionsmechanismen und berechneten formalen Reaktionsparametern wiedergegeben. In der Tabelle 5-4 werden die Veröffentlichungen, die sich mit der NO-Adsorption beschäftigen, präsentiert.

## 5.1 Adsorption und katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle

### 5.1.1 System NO - Aktivkohle

Shah [102] untersuchte 1929 die Rolle von Sauerstoffkomplexen bei der Verbrennung von Kohle. Er führte Sorptionsmessungen von  $O_2$ , NO und  $N_2O$  und den Produkten der Reaktion CO,  $CO_2$  und  $N_2$  an einem aus Zucker hergestellten Pyrolysat durch. Bei Raumtemperatur und Normaldruck trat bei der NO-Adsorption selbst nach 72 h kein Gleichgewicht auf. Anschließend wurden Desorptionmessungen durch stufenweise Erhöhung der Temperatur (bis  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) mit Evakuierung der Kohle durchgeführt. NO wurde bis  $125\text{ }^\circ\text{C}$  erfasst, wobei weniger als die Hälfte des zuvor adsorbierten NO erhalten wurde. Im Desorptionsgas wurden außerdem  $CO_2$ , CO und  $N_2$  ermittelt. CO wurde erst ab  $300\text{ }^\circ\text{C}$  erfasst. In einer weiteren Veröffentlichung [103] wurde die NO-C-Reaktion bei Temperaturen zwischen  $-190$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Eine Reduktion des NO konnte ab Temperaturen über  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden. Shah geht davon aus, dass durch die NO-Reduktion Sauerstoffkomplexe entstehen, an denen weitere NO-Moleküle reagieren und  $CO_2$ , CO und  $N_2$  produzieren. Die abgespaltene  $N_2$ -Menge ist ein Indiz des Umsatzes dieser Reaktion. Bei niedrigen Temperaturen (unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) bleiben die korrespondierenden Sauerstoffatome als Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche der Kohle. Seiner Auffassung nach kann außerdem das adsorbierte NO direkt als NO oder durch Zersetzung als  $CO_2$  und  $N_2$  bei höheren Temperaturen abgespalten werden. Bei niedrigen Temperaturen wurde eine Tendenz zur  $NO_2$ -Bildung ermittelt.

Riese [85, 86] untersuchte 1939/1940 die Entfernung von Stickstoffmonoxid aus einem Kokereispaltgas mittels kommerzieller Aktivkohlen. Er führte Versuche in einem Festbettreaktor im Labormaßstab ( $D_R = 50\text{ mm}$ ;  $H = 102\text{ mm}$ ) und einem im Technikumsmaßstab ( $D_R = 850\text{ mm}$ ;  $H = 1700\text{ mm}$ ) durch. Physikalische Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen werden nicht angegeben. Die typischen Konzentrationen der Komponenten des Spaltgases lagen zwischen 1,9 und 3,9 ppm NO, 0,2 Vol.%  $O_2$  und Spuren an

NH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Die Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 0 und 60 °C, Drücke zwischen 0,98 und 13 bar und Raumgeschwindigkeiten von 150 bis 500 h<sup>-1</sup> durchgeführt. Die Zeit bis zum Absinken des Wirkungsgrades auf 80 % betrug je nach Aktivkohle und Versuchsbedingungen zwischen 18 und 28 Tagen. Bei höheren Drücken, niedrigen Temperaturen und niedrigen Raumgeschwindigkeiten wurde eine Steigerung der NO-Abscheidung beobachtet. Da im Kokereispaltgas eventuell NO<sub>2</sub> vorhanden ist, wurden Versuche mit einem NO<sub>2</sub>-haltigen Modellgas durchgeführt. Das NO<sub>2</sub> wurde zunächst vollständig von der Kohle entfernt, nach ca. 21 h brach nicht NO<sub>2</sub> sondern NO durch. Riese nimmt an, dass die entfernende Wirkung der Aktivkohle durch eine aktivierte Adsorption, bei der neben der physikalischen auch chemischen Kräfte wirksam sind, verursacht wird. Seinem Mechanismus nach wird zunächst der Sauerstoff des NO-Moleküls an einem aktivierten C-Atome stark gebunden. Anschließend reagiert das NO-Molekül zu gasförmigen N<sub>2</sub> und einen C(O<sub>2</sub>)-Komplex. Diese Komplexe werden als gasförmiges CO<sub>2</sub> freigesetzt. Folgende Bruttoreaktionsgleichungen werden vorgeschlagen:

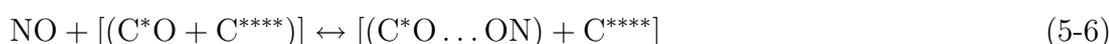
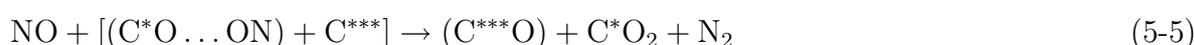
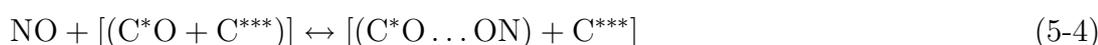
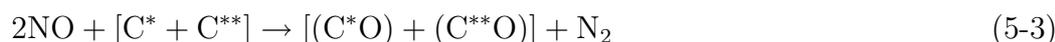


Eine Verminderung der Aktivität der Aktivkohle mit der Zeit wurde auf den Verbrauch der aktiven C-Atome während der Reaktion zurückgeführt. Nach einer Behandlung der Aktivkohleoberfläche mit Wasserdampf bei 300 – 350 °C wurde der Wirkungsgrad wieder hergestellt, wobei nach 10 Regenerationen die Zeit bis zum Erreichen eines Wirkungsgrads von 80 % von 18 auf 8 Tage reduziert wurde.

Smith et al. [106] führten 1956 Messungen von NO-Sorptionsisothermen in einer volumetrischen Apparatur bei -154, -78 und 0 °C durch. Sie verwendeten einen teilweisen graphitierten Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von 82,8 m<sup>2</sup>/g und einer aktivierten Zuckerkohle mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 1060 m<sup>2</sup>/g. Nur bei -154 °C, fast die Siedetemperatur von NO, wurde reine Physisorption beobachtet. Bei -78 und 0 °C traten dagegen bei der Desorption ungewöhnliche Hystereseerscheinungen auf. Dieser Effekt war bei der Zuckerkohle besonders stark ausgeprägt. Im Gleichgewicht bestand die Gasphase fast vollständig aus N<sub>2</sub> und geringen Mengen aus NO und CO<sub>2</sub>.

In einer späteren Arbeit [107] veröffentlichten sie 1959 die Ergebnisse einer detaillierten Untersuchung der C-NO-Reaktion bei Temperaturen zwischen -78 und 600 °C. Die Versuche wurden in einer Apparatur durchgeführt, in der das Stickstoffmonoxid durch ein mit 0,85 g Aktivkohle gefülltes kleines Rohr zirkulierend strömte. Die Versuchsbedingungen dieser Arbeit sind in der Tabelle 5-3 zusammengefasst. Um den Einfluss der Oberflächenkomplexe auf die Reaktion zu untersuchen, wurden die Proben entweder mit H<sub>2</sub> bei 1000 °C oder mit O<sub>2</sub> bei Versuchstemperatur vorbehandelt. Bei Proben, die mit O<sub>2</sub> vobehandelt wurden, wurde eine schnellere Zerfallsreaktion des NO gemessen, außerdem war die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit dieser Proben größer als die Reaktionsgeschwindigkeit bei der die Reaktion weiter abläuft. Die Produkte der Reaktion variierten mit der Temperatur. Bis 200 °C wurde nur N<sub>2</sub> im Reaktionsgas erfasst, bei höheren

Temperaturen wurde außerdem  $\text{CO}_2$  gemessen, und erst bei Temperaturen über  $500\text{ }^\circ\text{C}$  wurde  $\text{CO}$  nachgewiesen. Sie gehen davon aus, dass bei den niedrigen Temperaturen die gebildeten Oberflächenoxide sehr stabil sind und an der Oberfläche bleiben. Bei höheren Temperaturen werden die Komplexe weniger stabil und als  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  abgespalten. Kinetische Parameter werden im Temperaturbereich von  $450$  bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  berechnet. Die Aktivierungsenergie beträgt  $62\text{ kJ/mol}$  für die mit  $\text{O}_2$ -vorbehandelten Proben und  $77\text{ kJ/mol}$  für die Proben, die mit  $\text{H}_2$  vorbehandelt wurden. Unabhängig von der Vorbehandlung wird für die  $\text{NO}$ -Zerfallsreaktion eine Reaktionsordnung von eins ermittelt. Sie schlagen folgenden Reaktionsmechanismus vor:



Der erste und notwendige Schritt für den Ablauf der Reaktionen ist die Bildung von Oberflächenoxiden (Reaktion 5-3).  $\text{C}^*$  und  $\text{C}^{**}$  stellen zwei benachbarte Kohlenstoffatome an der Oberfläche dar.  $(\text{C}^*\text{O})$  und  $(\text{C}^{**}\text{O})$  sind die entsprechend gebildeten Oberflächenoxide, die in einem weiteren Schritt (Reaktionen 5-4 und 5-6) als Adsorptionsplätze für weitere  $\text{NO}$ -Moleküle dienen. Im Schema werden nur die Reaktionen mit den  $(\text{C}^*\text{O})$ -Komplexe dargestellt, diese laufen genauso mit den  $(\text{C}^{**}\text{O})$ -Komplexe ab.  $\text{C}^{***}$  und  $\text{C}^{****}$  stellen zwei Kohlenstoffatome von unterschiedlicher Natur dar, die sich an der Bildung von  $(\text{C}^{***}\text{O})$ -Komplexen (Reaktion 5-5) oder  $\text{C}^{****}\text{O}$ -Gas (Reaktion 5-7) beteiligen. Bei diesen Reaktionen entstehen auch die gasförmigen Produkte  $\text{C}^*\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ . Den letzten Schritt bildet die homogene Oxidation des gebildeten  $\text{C}^{****}\text{O}$  durch  $\text{NO}$  (Reaktion 5-8), die durch die Aktivkohleoberfläche katalysiert wird. Diese Reaktion spielt dennoch eine untergeordnete Rolle im gesamten Reaktionsmechanismus. Da wesentlich weniger  $\text{CO}$  als  $\text{CO}_2$  entsteht, wird vermutet, dass die  $\text{C}^{****}$ -Atome nicht sehr häufig auftreten, und dass sie sich wahrscheinlich an Ecken, Kanten und Bruchstellen der Poren befinden. In diesem Mechanismus wird die Anwesenheit von chemisorbiertem  $\text{NO}$  an der Oberfläche der Kohle nicht berücksichtigt. Die Beobachtungen und Schlussfolgerungen von Smith et al. dienen als Grundlage für die meisten Arbeiten und aufgestellten Mechanismen, die bis den 90er Jahren entstanden sind.

Die Entwicklung der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) mit Ammoniak als Reduktionsmittel erforderte zunächst die Erklärung des Prozesses im System ohne Ammoniak. Im Rahmen der Untersuchungen zur Entwicklung des BF-Uhde-Verfahrens sind Arbeiten entstanden, in denen das System  $\text{NO-C}$  untersucht wird. Im Folgenden wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Bahr (1976) [6] und Becker (1976) [7, 8] gegeben. Es wird auch eine modifizierte Form der Mechanismus von Schmidt et al. [107] präsentiert, die von Hoang-Phu (1983) [31] und Richter (1984) [77] aufgestellt wurde.

Bei allen Untersuchungen werden Aktivkohlen oder -kokse aus Steinkohle eingesetzt. In der Tabelle 5-3 sind die verwendeten Parameter und aufgestellten Mechanismen zusammengefasst.

Bahr [6] führte 1976 Versuche zur Adsorption und Desorption von NO in einer statischen volumetrischen Adsorptionsapparatur bei Temperaturen zwischen 30 und 160 °C und einem NO-Druck von 266 mbar durch. Er verwendete unterschiedliche Aktivkohlen mit BET-Oberflächen zwischen 550 und 1350 m<sup>2</sup>/g und Aschegehalten von 2,5 bis 6,5 %. Die Zusammensetzung der Gasphase wurde mittels eines Massenspektrometers erfasst. Für die NO-Reaktion wird ein Zerfall des NO mit nachfolgender Oxidation der Kohle zu CO<sub>2</sub> vorgeschlagen. Er nahm an, dass zwei NO-Moleküle am Stickstoffatom auf zwei benachbarten Plätzen adsorbiert werden und weiter nach den gekoppelten Reaktionsgleichungen 5-9 und 5-10 reagieren. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Zerfallsreaktion des NO angegeben:



Für eine Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter wurden die ersten 10 Minuten jedes Versuches genommen. Gleichgewichtswerte wurden, wegen der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit, nicht bestimmt. Je nach Aktivkohleart und Temperatur wurden unterschiedliche Werte ermittelt. Die Aktivierungsenergie variiert zwischen 16 und 60 kJ/mol und die Reaktionsordnung zwischen 1,61 und 2,15. Diese Variation wird auf eine überlagerte NO-Adsorption bei den niedrigen Temperaturen und auf eine mögliche katalytische Wirkung der Aschebestandteile der Kohle zurückgeführt. Weiter wurden TPD-Versuche bis 900 °C in einer mit Helium durchströmte Sorptionswaage durchgeführt. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden: Je höher die Adsorptionstemperatur war, desto weniger NO trat als Desorptionsprodukt auf, und mehr CO und CO<sub>2</sub> wurden erfasst. NO konnte bis 350 °C mit einem Maximum bei 160 °C nachgewiesen werden, bis ca. 380 °C wurde nur CO<sub>2</sub> erfasst und erst nach dieser Temperatur trat CO auf.

Im selben Jahr führte Becker [7, 8] Versuche zur Ermittlung von NO-Durchbruchkurven in einem kontinuierlich durchströmten Festbettreaktor durch. Im Anschluss an den Beladungsvorgang wurden nichtisotherme Desorptionsversuche in einer anderen Apparatur durchgeführt. Der Verlauf der Durchbruchkurven wurde in zwei Bereiche geteilt: ein Bereich, in dem zuerst alles Stickstoffmonoxid von der Aktivkohle aufgenommen wird und der nach dem ersten Durchbruch eine steile Konzentrationzunahme aufweist, und ein zweiter Bereich, in dem die Durchbruchkurve langsam dem Sättigungswert zustrebt und sich daher annähernd stationär verhält. Er geht davon aus, dass im ersten Bereich die physikalische Adsorption und damit für das poröse Adsorptionsmittel die Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, und dass im zweiten Bereich eine chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Aus einer Auftragung des Verhältnisses  $m_{Ads.,NO}/m_{Des.,NO}$  über der Temperatur wurden zwei Bereiche mit unterschiedlichen

Temperaturabhängigkeiten festgestellt. Von 20 bis 95 °C erfolgt ein allmählicher linearer Anstieg, der ab 95 °C stark zunimmt. Bei einer Adsorptionstemperatur von 20 °C wurde bei der Desorption 70% der Stoffmenge an NO wieder desorbiert. Eine Steigerung der Adsorptionstemperatur auf 160 °C erbrachte bei der Desorption nur 20% der adsorbierten Stoffmenge. Becker berücksichtigt basierend auf dem Reaktionsmechanismus von Smith et al. [106] die Anwesenheit von NO an der Oberfläche in zwei Adsorptionzuständen. Zum einen ist dies ein physisorbierter Anteil und zum anderen ein chemisorbierter Anteil, wobei die NO-Chemisorption an einem Oberflächenoxid stattfindet. Er vermutet, dass bei Temperaturen unter 95 °C eine NO-Physisorption mit gleichzeitiger Oberflächenoxidbildung und N<sub>2</sub>-Abspaltung gemäß Gl. 5-3 oder CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Abspaltung abläuft, wobei die Physisorption geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei Temperaturen über 95 °C läuft parallel zur Oberflächenoxidbildung die NO-Chemisorption nach Gl. 5-4 und 5-6 ab. Die Oberflächenoxidbildung wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für diesen Bereich angesehen.

In Bild 5-1 ist der Reaktionsmechanismus von Richter [77] (1984) und Hoang-Phu [31] (1985) schematisch dargestellt. Wie bei Smith et al. [107] läuft die Reaktion über die

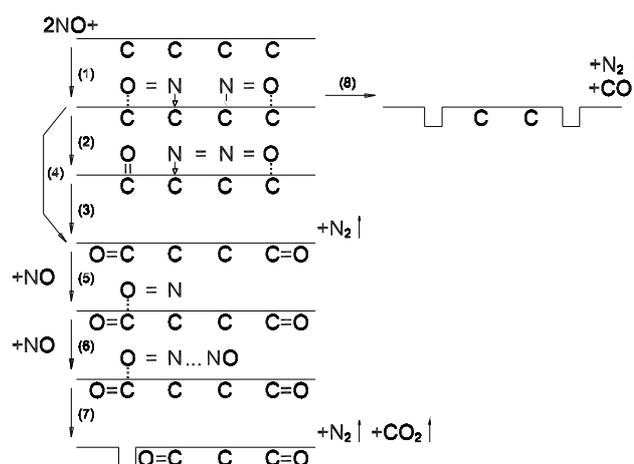


Bild 5-1: Schema für die Reaktion von NO an Aktivkohle [77]

Bildung von C(O)-Komplexen ab. Außer der direkten Bildung dieser Komplexe über (4), wird die Bildung von N<sub>2</sub>O als Zwischenprodukt (Schritte (1) bis (3)) berücksichtigt. Als wahrscheinlichster Weg wird dennoch die direkte Abspaltung (Schritt (4)) angesehen. An die so entstandenen Oberflächenoxide lagern sich weitere NO-Moleküle an (Schritte (5) und (6)). Durch die Abspaltung der gebildeten Komplexe entsteht kein gasförmiges CO, wie in Gl. 5-7, sondern nur C(O)-Komplexe (Gl. 5-5) die weiter an der Reaktion mit der Entstehung von N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, beteiligt sind (Schritt (7)). Die CO-Bildung erfolgt über den Weg (8). Dieser überwiegt bei höheren Temperaturen, bei denen die Stabilität der Oberflächenoxide stark vermindert ist. Bei niedrigen Temperaturen (unter 200 °C) kann, wegen der hohen Stabilität der Oberflächenoxide, allein N<sub>2</sub> desorbiert werden.

Die Vorstellung der NO-Chemisorption an einem C(O)-Komplex bedeutet, dass bei Proben mit einem hohen Anteil an Sauerstoffkomplexen an der Oberfläche höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsatzgrade erhalten werden als bei Proben, die keine Komplexe aufweisen. Bei vielen Untersuchungen werden dennoch gegenteilige Ergebnisse erhalten, die dieser Vorstellung nicht entsprechen, besonders bei Arbeiten, die den Einfluss von O<sub>2</sub> auf die Reaktion untersuchen (siehe Abschnitt 5.1.2) [2, 127]. Einheitlich ist dennoch bei allen Untersuchungen ab den 90er Jahren das Ergebnis, dass die Sauerstoffkomplexe eine wichtige Rolle in der Reaktion spielen. Allerdings nicht die, die an der Oberfläche vorhanden sind, sondern die Komplexe, die während der Reaktion gebildet werden und ihre Wechselwirkungen mit dem Stickstoffmonoxid. In diesen Arbeiten werden die Prozesse im Hinblick auf die Bildung von C(O)-, C(O<sub>2</sub>)- und C(N)-Komplexe untersucht. Die aufgestellten Reaktionsmechanismen beruhen auf einer direkten NO-Chemisorption an aktiven C\*-Atomen und weitere Reduktion entweder zu stabilen oder instabilen Komplexen. Die meisten Veröffentlichungen konzentrieren sich auf das System O<sub>2</sub>-NO-C. Diese werden im folgenden Abschnitt behandelt. Von DeGroot et al. [17] (1991), Suuberg et al. [113, 114] (1993) und Yang et al. [126] werden dennoch detaillierte Untersuchungen des Systems NO-C durchgeführt. Die Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

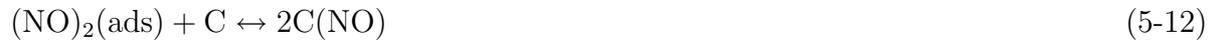
DeGroot et al. [17] untersuchten 1991 die Chemisorption von O<sub>2</sub> und NO an einem Cellulosepyrolysat aus Filterpapier bei 100 bis 200 °C. Bei ihren Untersuchungen wurde die Masseänderung während der Chemisorption in einer Thermowaage ermittelt. Das Modellgas bestand entweder aus 10 Vol.% O<sub>2</sub> oder 10 Vol. % NO und He als Trägergas. Anschließend wurden TPD-Versuche bis 400 °C durchgeführt. Die dabei desorbierte Gase wurden mit einem Massenspektrometer erfasst. Sie stellten eine erheblich höhere NO- als O<sub>2</sub>-Chemisorption fest. Bei einer Sorptionstemperatur von 100 °C betrug die Massenzunahme der Probe bei einem Versuch mit O<sub>2</sub> nur 6,8 % der Massenzunahme eines Versuches mit NO. Sie stellten außerdem fest, dass je höher die Temperatur desto weniger chemisorbiertes NO erhalten wurde, während bei O<sub>2</sub> die chemisorbierte Menge mit einer Erhöhung der Temperatur zunahm. Bei den TPD-Versuchen der NO-Chemisorption wurde ein viel komplizierteres Desorptionsspektrum ermittelt. Hier wird die Anwesenheit eines stabilen NO-Komplexes an der Oberfläche des Pyrolyсата festgestellt. Dieser wird wegen der hohen Desorptionstemperaturen als reversibel chemisorbiertes NO bezeichnet. Bei der O<sub>2</sub>-Chemisorption wurde dagegen kein O<sub>2</sub> erfasst. Die geringere Tendenz des NO zur Dissoziation wird auf die hohe Bindungsordnung und die orbitale Anordnung des NO-Moleküls zurückgeführt. Die Produkte CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O wurden bei beiden Prozessen nachgewiesen, wobei deutlich höhere Mengen bei der NO-Chemisorption erhalten wurden. Bei der NO-Chemisorption wurden außerdem Spuren an O<sub>2</sub> erfasst, die auf einen Zerfall von chemisorbiertem NO während der TPD-Versuche zurückgeführt wurden. Das Hauptprodukt der Desorption war für beide Sorbentien CO<sub>2</sub>. Die gemessenen CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen zeigten die gleichen Temperaturabhängigkeiten auf. Die CO<sub>2</sub>-Menge stieg mit einer Erhöhung der Adsorptionstemperatur. Bei der CO-Bildung wurde ein Maximum bei einer Desorptionstemperatur von 150 °C gemessen. Mit einer Erhöhung der Adsorptionstemperatur wurden weniger NO, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O er-

halten. Es wurden keine Signale auf den Massenzahlen von  $\text{NO}_2$  und C-N- oder C-N-O-Verbindungen nachgewiesen. Das Signal des Massenspektrometers auf den Massenzahlen des NO zeigte zwei Peaks bei 175 und 400 °C. Aus einer Analyse der ermittelten Signale folgerten sie, dass der Peak bei niedriger Temperatur auf chemisorbiertes undissoziiertes NO zurückzuführen ist. Der Peak bei höheren Temperaturen entsteht bei der Desorption zwei unterschiedlicher Spezies: stark chemisorbiertes NO und ein nicht identifiziertes Produkt, das keinen Stickstoff enthält. Anhand eines kleinen Überblickes über Untersuchungen der NO-C-Reaktion und NO-Sorption und deren unterschiedlichen Ergebnisse stellen die Autoren eine Notwendigkeit weiterer Untersuchungen auf diesem Gebiet fest.

Suuberg untersuchte zusammen mit Teng, Aarna und Calo zwischen 1991 und 1999 die C-NO-Reaktion im Temperaturbereich von 50 bis 800 °C. Sie benutzten ein Pyrolysat aus Phenol-Formaldehyd-Harz mit einer BET-Oberfläche von 100 m<sup>2</sup>/g. In [1] wird ein Überblick über die bis dahin veröffentlichten Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. In [112], [113] und [114] werden Untersuchungsergebnisse bei Temperaturen unter 200 °C veröffentlicht. In [113] wird über die reversible NO-Chemisorption bzw. -Physisorption mit der Bildung von C(NO)-Komplexen und in [114] über den irreversiblen NO-Zerfall mit der Bildung von C(O)-, C(O<sub>2</sub>)- und C(N)-Komplexen und N<sub>2</sub>-Abspaltung berichtet. Bei ihren Untersuchungen wird, neben dem Verlauf der NO-Adsorption, die Bildung von C(O), C(O<sub>2</sub>) und C(N)-Komplexen detailliert untersucht. Sie führten thermogravimetrische Adsorptionsversuche mit anschließenden TPD-Messungen bis 1000 °C durch. Die NO-Konzentration im Modellgas wurde von 2 bis 10 Vol.% variiert, als Trägergas wurde Helium benutzt. Die Produkte CO<sub>2</sub>, CO und N<sub>2</sub> wurden mittels gaschromatographischer Analyse erfasst. In Tabelle 5-3 sind die verwendeten Parameter zusammengefasst. Bei unterschiedlichen Temperaturen wurden gravimetrisch Sorptionsisothermen bestimmt. In allen Fällen wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen dem adsorbierten NO (C(NO)-Komplexe) und der NO-Konzentration ermittelt. Aufgrund des hohen Wertes der berechneten isosterischen Adsorptionseenthalpie von 42 kJ/mol wurde vermutet, dass der Prozess über eine nicht dissoziative Chemisorption von NO abläuft. Für normale NO-Physisorption sollten die Werte unter 20 kJ/mol liegen.

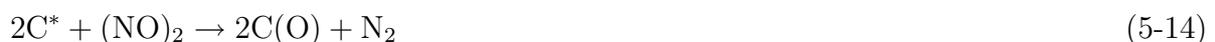
Die Bildung der C(NO)-Komplexe verlief, nach einer schnellen Anfangsphase, sehr langsam. Die Kinetik wurde mit der Elovich-Gleichung beschrieben. Die berechneten Parameter sind in der Tabelle 5-3 wiedergegeben. Sie beobachteten eine umgekehrte Abhängigkeit der Parametern a und b mit der Temperatur als in den meisten Fällen der Chemisorption [111]. Dies wurde auf die reversible NO-Chemisorption zurückgeführt, bei der, im Gegensatz zu O<sub>2</sub>-Chemisorption, mit steigender Temperatur weniger NO chemisorbiert wird. Dies stimmt mit den Ergebnissen von DeGroot et al. [17] überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch einen Potenzansatz beschrieben. Daraus wurden eine Reaktionsordnung von 2 und eine scheinbare Aktivierungsenergie von 45 kJ/mol berechnet. Aus diesen Ergebnissen und auf Basis der Messungen von Kaneko et al. [44] (Seite 41) wird vorgeschlagen, den Prozess mit einem NO-Dimer als Zwischenprodukt

in folgenden gekoppelten Reaktionen zu beschreiben:



Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Reaktion 5-12 angegeben.

Die Untersuchung des irreversiblen Vorgangs erfolgte aus Desorptionsmessungen. Bei allen Versuchen wurde eine steigende Tendenz bei der Bildung von C(O)- und C(O<sub>2</sub>)-Komplexen mit der Zeit beobachtet. Diese Bildung strebte, wie bei der C(NO)-Bildung, sehr langsam einem stationären Wert zu. Gleichzeitig fand eine Abspaltung von N<sub>2</sub> und die Bildung von sehr kleinen Mengen an C(N)-Komplexen statt. Während der Verlauf der Adsorption wurden CO<sub>2</sub> und CO in der Gasphase erfasst. Dies wurde auf die Existenz von instabilen Oberflächenkomplexen, die bei den Adsorptionstemperaturen nach ihrer Bildung sofort desorbieren, zurückgeführt. Die größte Menge an instabilen Komplexen sind C(O<sub>2</sub>)-Komplexe. Sie folgerten daraus, dass die Oberfläche der Kohle zwei unterschiedliche Arten von aktiven Plätzen besitzt: Plätze für die Bildung stabiler und Plätze für die Bildung instabiler Komplexe. Aktive Plätze, die während der irreversiblen Chemisorption von stabilen Komplexen besetzt werden, werden bei den untersuchten niedrigen Temperaturen nicht regeneriert. Die gesamte Oberflächenoxidbildung, die aus der Summe der instabilen und stabilen Komplexe ermittelt wurde, war von der Temperatur unabhängig, was auf eine sehr niedrige Aktivierungsenergie für den gesamten Vorgang deutet. Bei allen Versuchen wurde eine etwas niedrigere C(O<sub>2</sub>)- als C(O)-Bildung beobachtet. Sie ermittelten ebenso wie bei der C(NO)-Bildung eine Kinetik zweiter Ordnung für die C(O<sub>2</sub>)- und C(O)-Bildung. Aus diesen Überlegungen wurden folgende Reaktionsgleichungen vorgeschlagen, die wie bei 5-11 und 5-12 über ein NO-Dimer als Zwischenprodukt ablaufen. Die C\*-Plätze stellen einen aktiven Platz, der nicht ersetzt wird, dar:



Yang et al. [126] untersuchten 2000 die Adsorption und Reaktion von NO an asche-freiem Gasruß mit einer BET-Oberfläche von 295 m<sup>2</sup>/g. Sie untersuchten den Einfluss der Temperatur und des NO-Partialdrucks auf die NO-Adsorption und die Bildung von C(O)-, C(O<sub>2</sub>)- und C(N)-Komplexen. Sie führten Messungen in einem kleinen Festbettreaktor zur Adsorption bei Temperaturen zwischen 35 und 500 °C, gefolgt von thermischer Desorption bis 900 °C, durch. Das Modellgas bestand aus 1500 ppm NO in He als Trägergas. Desorptionsspektren wurden auch mit Hilfe von Thermischer Desorptions-Spektroskopie (TDS) im Vakuum aufgenommen. Der NO-Druck wurde dabei zwischen 0,05 und 1 mbar variiert. In Tabelle 5-3 sind die verwendeten Parameter zusammengefasst. NO-Adsorption konnte bei Temperaturen bis 300 °C nachgewiesen werden. Alle NO-Desorptionskurven zeigten einen Peak bei 167 °C. Proben die bei 35 °C beladen

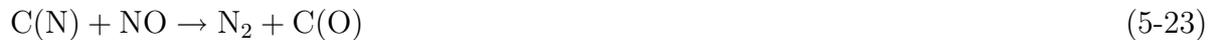
wurden, zeigten außerdem einen Peak bei 43 °C. Aus diesen Messungen wurden Sorptionsisothermen gebildet, die nach Langmuir ausgewertet werden konnten. Die Versuche haben ergeben, dass der NO-Partialdruck einen Einfluss sowohl auf die NO-Adsorption als auch auf die Bildung von C(O)- und C(O<sub>2</sub>)-Komplexen hat. Eine Erhöhung des NO-Druckes förderte die CO<sub>2</sub>-Bildung bei der Desorption bei niedrigen Temperaturen ( $T < 300$  °C) und die CO-Bildung bei höheren. Die Desorption dieser Produkte zeigte auch eine allmähliche Verschiebung zu höheren Temperaturen mit einer Erhöhung der Adsorptionstemperatur. Sie gingen davon aus, dass das CO aus der Zersetzung basischer C(O)-Komplexe entsteht. Die CO<sub>2</sub>-Bildung wird bei niedrigen Temperaturen auf die Zersetzung saurer instabiler C(O<sub>2</sub>)-Komplexe und bei höheren auf eine Reaktion zwischen gebildetem CO und C(O)-Komplexen zurückgeführt. Eine NO-Zersetzung wurde bei allen Temperaturen beobachtet. Sie schlagen vor, dass die Dissoziation des NO-Moleküls ein schneller Vorgang mit niedriger Aktivierungsenergie ist. Die Zersetzung läuft mit der Bildung von C(O)- und C(N)-Komplexen ab. Es findet keine direkte Bildung von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> statt. Je höher die Adsorptionstemperatur desto mehr N<sub>2</sub> und weniger CO und CO<sub>2</sub> wurden bei der Desorption gemessen. Bei Desorptionstemperaturen über 300 °C wurde außerdem vermehrt gebildetes N<sub>2</sub> beobachtet, was auf die Anwesenheit stabiler C(N)-Komplexe zurückgeführt wurde. Sie fanden eine stärkere Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur als die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand. Daraus wird eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes während der Reaktion abgeleitet. Wegen der niedrigen Oberflächenbedeckung wird am Anfang der Reaktion die Bildung von C(O)-Komplexen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen. Im stationären Zustand spielt dagegen, aufgrund ihrer höheren Aktivierungsenergie, die C(O)-Zersetzung eine wichtigere Rolle. Dies basiert jedoch auf Ergebnissen von Teng et al. [115] in den festgestellt wurde, dass die Aktivierungsenergie der Bildung von C(O)-Komplexe niedriger als die der C(O)-Zersetzung ist. Da sie eine Abhängigkeit des Reaktionsmechanismus mit der Temperatur beobachtet haben, schlugen sie folgende Reaktionsmechanismen vor :

Für niedrige Temperaturen ( $T < 300$  °C):



C\* und C\*\* stellen neue gebildete Plätze dar. Da bei dieser Temperaturen die meisten Komplexe an der Oberfläche der Kohle bleiben, endet die NO-Reaktion, wenn die Oberfläche mit Komplexen gesättigt ist. Bei höheren Temperaturen läuft die Reaktion über

folgenden Reaktionsmechanismus:



In den letzten Jahren wurde beobachtet, dass in Kohlenstoffmaterialien, die eine sehr ausgeprägte mikroporöse Struktur aufweisen, eine erhöhte NO-Adsorption stattfindet. Alleine durch das Phänomen der Mikroporenfüllung, bei der eine Überlagerung von Adsorptionskräften gegenüber liegender Oberflächen stattfindet, konnte diese Erhöhung nicht erklärt werden. Mikroporenfüllung läuft außerdem effektiv bei Gasen ab, deren kritische Temperatur über der untersuchten Temperatur liegt. NO ist bei den betrachteten Temperaturen ein überkritisches Gas ( $T_K = -93,16 \text{ °C}$ ). Es wurde dann vorgeschlagen, dass Wechselwirkungen zwischen den NO-Molekülen in den Mikroporen eine wichtige Rolle bei der Adsorption spielen. Kaneko et al. [44] untersuchten 1989 die NO-Adsorption an aktivierter Kohlenstofffasern bei Temperaturen zwischen 0 und 150 °C. Die untersuchten aktivierten Fasern hatten spezifischen BET-Oberflächen zwischen 830 und 1310 m<sup>2</sup>/g, der mittlere Porendurchmesser betrug 0,8 bis 0,9 nm. Mittels der Messung der magnetischen Suszeptibilität an beladenen Proben stellten sie fest, dass im Gegenteil zur paramagnetischen Natur des NO-Moleküls, das adsorbierte NO diamagnetische Eigenschaften aufwies. Sie schlugen vor, dass in sehr kleinen Mikroporen, eine unterstützte Dimerisierung der NO-Moleküle stattfindet. Das adsorbierte NO kommt in den Mikroporen als ein NO-Dimer vor, dessen kritische Temperatur über den untersuchten Temperaturen liegt. Bei 25 °C wurde mehr als 98 % des adsorbierten NO in dieser Dimer-Form festgestellt. Da bei Desorptionsmessungen nur NO, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> in der Gasphase festgestellt wurden, wurde angenommen, dass bei der Desorption eine Dissoziation des Dimers erfolgt. Die Bildung von N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wurde auf die Reaktion 5-1 zurückgeführt. Byl et al. [12] konnten 2003 mittels Fouriertransformierter Infrarot-Spektrometrie (FTIR) die Dimerisierung des NO-Moleküls bei der Adsorption an Kohlenstoff-Nanoröhrchen bestätigen. Um eine möglichst reine Adsorption zu haben, wurden die Proben bei niedrigen Temperaturen zwischen -167 und -137 °C mit NO beladen. Die IR-Spektren zeigten, dass das adsorbierte NO ausschließlich als ein Dimer vorkommt. Wobei die Dimere entweder in ihrer symmetrischen Form (N=O-O=N) oder in ihrer asymmetrischen Form (O=N-O=N) zu finden sind.

### 5.1.2 Einfluss von Sauerstoff

Da Rauchgase von Verbrennungsprozessen Sauerstoff enthalten, ist die Untersuchung der Adsorption und Reduktion von NO an Aktivkohlen und -koken in Anwesenheit von Sauerstoff von besonderer Bedeutung. Aus den Untersuchungsergebnissen lässt sich allgemein aussagen, dass durch die Anwesenheit von Sauerstoff eine starke Erhöhung der

Reduktion und der Sorption von NO hervorgerufen wird. Die diesen Effekt bestimmenden Vorgänge sind von der Temperatur abhängig. Bei hohen Temperaturen spielt die direkte Reduktion des NO die wichtigste Rolle. Bei niedrigen Temperaturen wird der Prozess von der Oxidation des NO und nachfolgender Adsorption beeinflusst. Die nachstehende Darstellung der Arbeiten erfolgt in folgender Reihenfolge: Zunächst werden die Arbeiten präsentiert, die vor den 90er Jahren entstanden sind. Diese bestehen hauptsächlich aus den Untersuchungen der Bergbau-Forschung. Die ab den 90er Jahren entstandenen Arbeiten konzentrieren sich, je nach Temperatur, entweder auf die NO-Reduktion oder auf die NO-Adsorption. Da in der vorliegenden Arbeit ein Temperaturbereich untersucht wird, bei dem beide Vorgänge gleichzeitig auftreten und den gesamten Prozess bestimmen können, erweist sich als notwendig, sowohl die NO-Reduktion als auch die NO-Adsorption zu betrachten. Dabei werden zunächst die Arbeiten präsentiert, die die NO-Reduktion untersuchten und anschließend jene, die sich auf die NO-Adsorption und die Identifizierung der adsorbierten NO-Spezies an der Aktivkohle konzentrieren.

Bevor auf die einzelnen Arbeiten näher eingegangen wird, muss die Oxidation des NO mit O<sub>2</sub> betrachtet werden. Diese läuft nach der Bruttoreaktionsgleichung 5-26 ab. Die Reaktion ist exotherm, dementsprechend verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion mit abnehmender Temperatur nach rechts [84]. Sie wird außerdem von der Aktivkohle katalytisch beschleunigt [73].



Bei der homogenen Reaktion beginnt der Zerfall des NO<sub>2</sub> bei Temperaturen über 150 °C, oberhalb von 600 °C liegt das Gleichgewicht vollständig auf der linken Seite. Den katalytischen Einfluss von Aktivkohle auf die Reaktion bei Temperaturen zwischen 30 und 60 °C wurde von Rao und Hougen [73] 1952 gründlich untersucht. Sie berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten, die bis zu fünfhundertmal größer waren als die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion und schlugen einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem adsorbiertes NO mit gasförmiges O<sub>2</sub> oxidiert wird.

Bei den Untersuchungen der Bergbau-Forschung im Rahmen der Entwicklung des BF-Uhde-Verfahrens (siehe Seite 30) sind die Dissertationen von Becker [7] (1976), Hoang-Phu [31] (1984), Kleinschmidt [49] (1988) und Raupach [75] (1992) entstanden. In diesen Arbeiten wird das System C-NO in Anwesenheit von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O anhand der Messung von Durchbruchkurven in Festbettreaktoren im Labormaßstab untersucht. Die Temperaturen und Konzentrationen des Modellgases orientierten sich an den Bedingungen in kohlebetriebenen Kraftwerken. In einer späteren Dissertation untersucht Dislanken [18] (1994) den Prozess unter den Bedingungen in Müllverbrennungsanlagen, wobei der Schwerpunkt der Dissertation in der Modellierung des Prozesses mit dem Reduktionsmittel Ammoniak liegt. Bei allen Untersuchungen werden Aktivkohlen oder -kokse aus Steinkohle eingesetzt. Aus Messungen mit Variationen der Temperatur und der O<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und NO-Eingangskonzentrationen wurden Reaktionsmechanismen aufgestellt und mathematische Modelle des Prozesses entwickelt. Die Versuchsparameter und die Eigen-

schaften der eingesetzten Aktivkohlen sowie die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen und berechneten Parameter dieser und anderer Arbeiten sind in der Tabelle 5-3 zusammengefasst.

Durch die Anwesenheit von Sauerstoff wird der Verlauf der Durchbruchkurven drastisch verändert. Eine Steigerung der  $O_2$ -Konzentration bewirkt eine Erhöhung der Durchbruchzeit. Nach einem schnelleren Anstieg werden die Kurven zunehmend flacher und dadurch wird die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands größer. Die Versuchsdauern variierten zwischen 18 und 50 h. Bei Raupach und Dislanken wurden, wegen der extrem langen Versuchszeiten, feste Versuchsdauer festgelegt. Bei Hoang-Phu wurden die Versuche nach nur 3 h unterbrochen. Eine Reaktion des NO im Reaktor konnte dadurch bestätigt werden, dass im stationären Zustand die Kurven nicht die NO-Eingangskonzentration erreicht haben. Der Umsatzgrad der Reaktion wurde aus der Differenz zwischen der NO-Konzentrationen am Reaktoreingang und -ausgang im stationären Zustand berechnet. Tabelle 5-1 zeigt die ermittelten Einflüsse einer Erhöhung der  $O_2$ -Konzentration auf den Umsatzgrad. In der gleichen Tabelle werden auch die Einflüsse der Temperatur und der NO- und  $H_2O$ -Konzentrationen gezeigt.

Am Ausgang des Reaktors wurden außer NO auch  $CO_2$ , CO und bei einigen Autoren auch  $NO_2$  festgestellt. Da bei allen Arbeiten Stickstoff als Trägergas verwendet wurde, konnte eine direkte Messung von gebildetem  $N_2$  nicht erfolgen. Den Ergebnissen nach können die Untersuchungen in zwei Gruppen eingeteilt werden: Hoang-Phu [31], Kleinschmidt [49] und Raupach [75], die kein oder sehr wenig  $NO_2$  am Ausgang des Reaktors ermittelten und Becker [6] und Dislanken [18], die im Gegenteil zu den anderen große Mengen an  $NO_2$  erfassten.

Tabelle 5-1: Einfluss der Erhöhung der Temperatur und der NO-,  $O_2$ - und  $H_2O$ -Konzentrationen auf den NO-Umsatzgrad

Autor	Temperaturbereich	$x_{O_2}$	$x_{NO}$	$x_{H_2O}$	Temperatur
Becker [7]	20 - 165 °C	+	-	-	-
Hoang-Phu [31]	120 - 250 °C	+	-	n.U.*	+
Kleinschmidt [49]	80 - 180 °C	+	-	+	-
Raupach [75]	100 - 150 °C	+	-	-	-
Dislanken [18]	75 - 125 °C	+	-	n.U.	-

\* nicht untersucht.    +: nimmt zu    -: nimmt ab

Die erste Gruppe stellte eine erhebliche Steigerung des NO-Umsatzgrades bei  $O_2$ -Konzentrationen bis 4 Vol.% fest. Raupach und Hoang-Phu ermittelten bei ihrer Messungen kein  $NO_2$ , Kleinschmidt hat erst bei höheren NO-Eingangskonzentrationen und sehr langen Beladungszeiten  $NO_2$ -Spuren erfasst. Sie schlagen Reaktionsmechanismen vor, die über eine Oxidation-Reduktion des NO ablaufen und im Grunde auf dem Mechanismus von Smith et al. [107] (1956)(siehe Seite 33) basieren. Dabei wird eine Adsorption und

weitere Reduktion von NO an gebildeten C(O)-Komplexen vorausgesetzt. Der Einfluss von Sauerstoff wird dann mit der erhöhten Bildung dieser Sauerstoffkomplexe durch O<sub>2</sub>-Chemisorption erklärt.

Hoang-Phu gibt für die Reduktion folgende Bruttoreaktionsgleichungen an:



Er stellte als einziger in der Gruppe eine Erhöhung des NO-Umsatzgrades mit der Temperatur fest. Aus seinen Untersuchungen schloss er dennoch, dass diese Erhöhung sehr gering war und dass der Prozess fast unabhängig von der Temperatur abläuft. Vielmehr wird eine Verminderung des NO-Umsatzes mit einer Temperaturerhöhung (siehe Tabelle 5-1) beobachtet. Kleinschmidt führt dieses Verhalten auf die Abnahme der NO-Adsorption und -Oxidation mit der Temperatur zurück. Die Verminderung des Umsatzgrades mit der NO-Eingangskonzentration wird von Kleinschmidt mit einer zunehmenden Desaktivierung der aktiven Kohlenstoffoberfläche durch Blockierung der aktiven Plätze durch die Produkte der Reaktion (NO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub>) erklärt (in seinem Mechanismus berücksichtigt er die Bildung von adsorbiertem HNO<sub>3</sub>, wenn Wasserdampf anwesend ist (siehe Seite 58)). Diese Blockierung führt ebenso zu einer Abnahme der Durchbruchzeit. Die berechneten Umsatzgrade variieren in den meisten Fällen zwischen 5 und 25 %. Hoang-Phu hat Umsatzgrade bis 40 % erreicht.

Die Berechnungen von Hoang-Phu und Kleinschmidt beschränken sich auf den stationären Zustand des Prozesses. Über die Anwesenheit von NO im adsorbierten Zustand werden keine Aussagen gemacht. Raupach berücksichtigt dagegen den instationären Verlauf der Durchbruchkurven und die Adsorption von NO. Er untersuchte außerdem die Bildung von CO<sub>2</sub> und CO während des Prozesses. Im Gegensatz zu der Verminderung des NO-Umsatzgrades mit einer Erhöhung der Temperatur und der NO-Konzentration ermittelte er eine Erhöhung der CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung. Er schloss daraus, dass parallel zu der NO-Reduktion eine oder mehrere Reaktionen, die die zusätzliche Bildung von CO und CO<sub>2</sub> während des Prozesses hervorrufen, stattfinden müssen. Er stellt dann den in Bild 5-2 dargestellten Reaktionsmechanismus auf, bei dem neben der NO-Reduktion (Weg b) zwei parallele Reaktionen (Wege a und c) ablaufen. Über den Weg c läuft durch NO-Adsorption/Desorption eine Abspaltung von CO und CO<sub>2</sub> und eine Regenerierung der aktiven Zentren für die O<sub>2</sub>-Chemisorption statt. Damit wird die Senkung des Umsatzgrades mit steigender Temperatur erklärt. Bei höheren Temperaturen ist die Beladung kleiner und damit die Wahrscheinlichkeit für Weg b geringer. Der Weg a stellt die Oxidation der Kohle durch die alleinige Wirkung des Sauerstoffs dar. Die adsorbierten NO-Mengen wurden aus Durchbruchkurven anhand einer Korrelation, die aus Messungen mit He als Trägergas abgeleitet wurde, bestimmt. Daraus wurden Sorptionsisothermen gebildet, die durch eine Freundlich-Isotherme wiedergegeben wurden. Um die Einflüsse von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf die Sorptionsisothermen zu berücksichtigen, wurde der Ansatz um zwei Faktoren erweitert (siehe Tabelle 5-3).

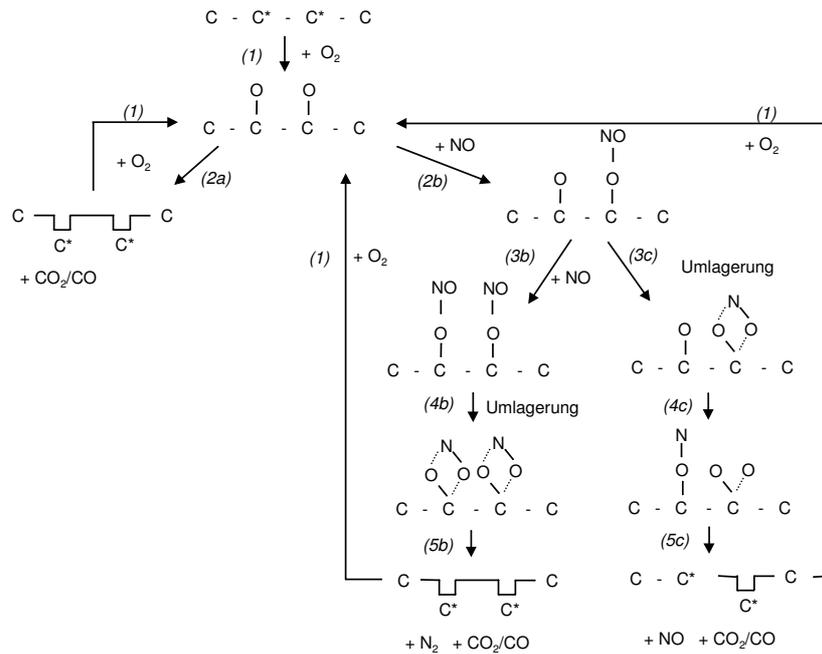


Bild 5-2: Reaktionsschema zur NO-Reduktion und  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Bildung nach Raupach [75]

Bei der zweiten Gruppe, die aus den Arbeiten von Becker [6] und Dislanken [18] besteht, werden große Mengen an  $\text{NO}_2$  im Produktgas erfasst. Sie stellten einen Einfluss von  $\text{O}_2$  im ganzen untersuchten Bereich (Becker bis 12 Vol.%, Dislanken bis 21 Vol.%) fest. Becker beobachtete, dass dieser Einfluss bei tieferen Temperaturen stärker als bei höheren war, oberhalb von 125 °C wurde keine Änderung mehr festgestellt. Da im stationären Zustand die Summe der gemessenen  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen den Wert der  $\text{NO}$ -Eingangskonzentration betrug, wurde davon ausgegangen, dass in Anwesenheit von Sauerstoff eine Aufoxidation des  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  im Festbett stattfindet. Eine Reduktion des  $\text{NO}$  wurde, im Gegensatz zu den Folgerungen der ersten Gruppe, ausgeschlossen. Sie ermittelten Umsatzgrade, die je nach Versuchsbedingungen von 10 bis zu 100 % variierten.

Becker schlug vor, dass  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$  physikalisch adsorbiert werden und anschließend zu  $\text{NO}_2$  reagieren. Nach erfolgter Sättigung tritt anschließend die  $\text{NO}_2$ -Desorption auf. Dislanken berücksichtigte bei seinem Mechanismus die  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Bildung, dabei wurde eine erhebliche Steigerung der  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Bildung mit einer Erhöhung der  $\text{O}_2$ -Konzentration im Modellgas beobachtet. Er schlug einen Reaktionsmechanismus vor, in dem zunächst das  $\text{O}_2$  und das  $\text{NO}$  an benachbarten Adsorptionsplätzen mit der Bildung von  $\text{C}(\text{O}_2)$ - und  $\text{C}(\text{NO})$ -Komplexe adsorbieren. Danach findet die Aufoxidation des  $\text{NO}$  statt, indem ein Atom des  $\text{C}(\text{O}_2)$ -Komplexes zur Verfügung gestellt wird. Anschließend erfolgt eine Verdrängungsadsorption des  $\text{NO}_2$  durch nachfolgendes  $\text{NO}$  und die Desorption des verbleibenden  $\text{C}(\text{O})$ -Komplexes als  $\text{CO}$ . Die Bildung von  $\text{CO}_2$  wird auf Sekundär-Reaktionen zurückgeführt. Seine Interpretationen müssen dennoch mit Vorsicht betrachtet werden, da er die Verdrängungsadsorption einer Komponente, die stark

an der Aktivkohle adsorbiert wird ( $\text{NO}_2$ ), durch eine Komponente, die weniger stark adsorbiert wird, vorausgesetzt ( $\text{NO}$ ) und trotz der  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Bildung eine Reduktion des  $\text{NO}$  ausschließt.

Gemeinsam ist dennoch für beide Autoren (Becker und Dislanken), dass die erhöhte Sorptionskapazität der Aktivkohle auf die  $\text{NO}_2$ -Bildung zurückgeführt wird. Dieses kann aufgrund seiner höheren Molarmasse, besser als  $\text{NO}$  an der Aktivkohleoberfläche adsorbiert werden.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeiten können zwei Bereiche mit unterschiedlichen Abhängigkeiten identifiziert werden. Der Prozess wird entweder von der  $\text{NO}$ -Reduktion oder von der  $\text{NO}$ -Oxidation und anschließender Adsorption bestimmt. Die oben angegebene Untersuchungen wurden bei Temperaturen durchgeführt, die im Übergangsbereich zwischen den Bereichen liegen. Die Temperaturgrenzen hängen dabei stark von den Versuchsbedingungen ab. Aus einer genaueren Betrachtung der Versuchsbedingungen kann entnommen werden, dass in den Arbeiten von Becker und Dislanken niedrigere Temperaturbereiche abgedeckt wurden als bei den anderen Autoren. Dislanken verwendete außerdem höhere Sauerstoffkonzentrationen. Nur bei Raupach wird ein gleichzeitiger Ablauf der Adsorption und der Reduktion während des Prozesses berücksichtigt. Er führte dennoch keine Analyse der adsorbierten Spezies durch und setzte eine reine physikalische Adsorption des  $\text{NO}$  voraus.

Die Arbeiten, die ab den 90er Jahren entstanden sind und den Einfluss von Sauerstoff untersuchen, können wiederum in zwei Gruppen eingeteilt werden. Arbeiten, die sich nur mit der  $\text{NO}$ -Reduktion beschäftigen und Arbeiten, die die  $\text{NO}$ -Oxidation und -Adsorption untersuchen. Untersuchungen zur  $\text{NO}$ -Reduktion werden bei Temperaturen über  $300\text{ °C}$  durchgeführt, da bei dieser Temperatur keine  $\text{NO}$ -Adsorption an der Aktivkohle stattfindet und der gesamte Prozess nur über die Reduktion abläuft. Arbeiten, die sich mit der  $\text{NO}$ -Adsorption beschäftigen, werden bei Umgebungstemperatur durchgeführt. Der Bereich zwischen Umgebungstemperatur und  $300\text{ °C}$  wird selten untersucht. In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Veröffentlichungen präsentiert, die sich mit der  $\text{NO}$ -Reduktion beschäftigen, anschließend wird eine Gruppe von Arbeiten dargestellt, die den Einfluss von Sauerstoff auf die  $\text{NO}$ -Adsorption untersuchen.

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, setzte sich ab den 90er Jahren eine neue Vorstellung zum Reaktionsmechanismus der  $\text{C-NO}$ -Reaktion durch. Danach findet die  $\text{NO}$ -Chemisorption nicht an vorhandenen  $\text{C(O)}$ -Komplexen sondern an aktiven  $\text{C}^*$ - (oder  $\text{C}_f$ )-Atomen statt. Diese Atome sind entweder an der Oberfläche vorhanden oder werden während des Prozesses durch die Abspaltung von  $\text{C(O)}$ -Komplexen erzeugt. Nachstehend werden die Veröffentlichungen von Yamashita et al. (1993) [124], Suzuki et al. (1994) [110] und Yang et al. (2000) [127] präsentiert. Die ersten zwei Arbeiten werden bei  $300$  und  $600\text{ °C}$  durchgeführt. Yang et al. führten Messungen zwischen  $35$  und  $500\text{ °C}$  durch, sie konzentrieren sich dennoch auf Messungen bei  $500\text{ °C}$ . Obwohl diese

Temperaturen über dem interessierenden Bereich dieser Arbeit von bis zu 200 °C sind, geben ihre Schlussfolgerungen wichtige Hinweise über den Mechanismus der Reaktion und werden daher hier betrachtet. Bei diesen Arbeiten wurden Reaktivitätsmessungen in kleinen Festbettreaktoren mit nachfolgender thermischer Desorption durchgeführt. Der Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktion wurde durch seine Anwesenheit in der Gasphase und in Form von Sauerstoffkomplexen an der Oberfläche der Kohle untersucht. Letzteres wurde durch Versuche an Proben mit unterschiedlichen Vorbehandlungen mit O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> oder He durchgeführt. In der Tabelle 5-3 sind die Versuchsbedingungen dieser Arbeiten zusammengefasst. Bei allen Arbeiten wurde eine Erhöhung der NO-Reduktion und der CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung beobachtet, wenn die Proben eine hohe Anzahl an aktiven Plätzen (C<sub>f</sub>) aufwiesen. Suzuki et al. [110] und Yang et al. [127] stellten jedoch fest, dass Oberflächen, an denen nur diese aktiven (freien) Plätze und weder stabile noch instabile Sauerstoffkomplexe vorhanden waren, nicht so effektiv für die Reaktion waren, wie Proben, die Sauerstoffkomplexe hatten. Yamashita et al. [124] fanden, dass bei den Versuchen an Proben mit nur stabilen Sauerstoffkomplexen eine starke Verminderung der NO-Reduktion stattfand. Yang et al. stellten eine Verminderung der NO-Adsorption bei 35 °C an Proben fest, die C(O)-Komplexe aufwiesen. Alle Autoren folgerten, dass, obwohl die Reduktion an aktiven Plätzen (C<sub>f</sub>) stattfindet, für ihren Ablauf die Anwesenheit von stabilen und instabilen Sauerstoffkomplexen notwendig ist. Die Rolle von Sauerstoff besteht in der Bildung von aktiven Plätzen (C<sub>f</sub>) aus gebildeten Sauerstoffkomplexen während der Reaktion. Eine andere mögliche Ursache der Erhöhung der NO-Reduktion durch O<sub>2</sub>, die bei den Autoren untersucht wurde, ist die Bildung von NO<sub>2</sub> und nachfolgende effektivere Reduktion zu N<sub>2</sub>. Das NO<sub>2</sub> weist eine höhere Reaktivität an der Aktivkohle auf als das NO [15]. Yamashita et al. [125] nahmen in einer früheren Veröffentlichung (1991) aus Versuchen an dotierten Aktivkohlen mit Cu, Ca und Ni bei 300 °C an, dass die NO-Reduktion sowohl von der Bildung von aktiven Plätzen als auch von der NO<sub>2</sub>-Bildung durch O<sub>2</sub>-Oxidation beeinflusst wird. Sie schlagen vor, dass das gebildete NO<sub>2</sub> schnell zu N<sub>2</sub> und NO reduziert wird. Das nicht reduzierte NO wird dann weiter oxidiert. Aus Untersuchungen von Suzuki et al. [110] mit ausschließlich NO<sub>2</sub> im Modellgas, und von Yang et al. [127], die eine Oxidation des NO bei Ihren Versuchen ermittelten, wurde jedoch festgestellt, dass trotz der höheren Reaktivität des NO<sub>2</sub>, dieses nach Gl. 5-29 reduziert wird und daher das Hauptprodukt der Reduktion nicht N<sub>2</sub>, was für die Reduktion günstig wäre, sondern NO ist.



Der günstige Effekt des O<sub>2</sub> in der NO-Reduktion durch NO<sub>2</sub>-Bildung und folgende Reduktion zu N<sub>2</sub> wurde von diesen Autoren ausgeschlossen. Der Einfluss von NO<sub>2</sub> beruht nach Yamashita et al. [124] und Yang et al. [127] vielmehr auf der Bildung von aktiven Plätzen durch CO-Abspaltung während der Reduktion zu NO. Im Folgenden werden einzelnen Folgerungen und aufgestellten Reaktionsmechanismen diesen Autoren dargestellt.

Yamashita et al. [124] stellten 1993 einen Reaktionsmechanismus auf, der auf ihren Untersuchungen zur O<sub>2</sub>-Vergasung basiert [56, 60] und die Schritte der NO-Reduktion

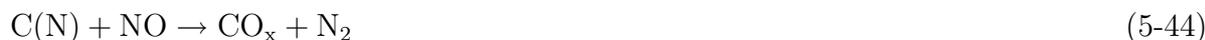
berücksichtigt. Bei ihrer Untersuchung wurde zwischen aktiven instabilen C(O)-Zwischenprodukten und stabilen C-O-Komplexen unterschieden. Sie führten Reaktivitätsmessungen an einer Aktivkohle aus Braunkohle bei 300 °C durch. Die Erfassung der instabilen C(O)-Komplexe erfolgte durch Desorption unter Ar-Atmosphäre bei Versuchstemperatur. Stabile C-O-Komplexe wurden durch anschließende TPD-Versuche bis 600 °C ermittelt. Die Konzentrationen der Produktgase wurden mittels eines Massenspektrometers erfasst. Die Anwesenheit von 5 Vol.% O<sub>2</sub> im Modellgas bewirkte eine Erhöhung der NO-Konversion von 1 % auf 20 %. Gleichzeitig wurde eine Steigerung der CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung beobachtet. Der Einfluss von O<sub>2</sub> auf die Reaktion wird auf die Bildung instabiler Komplexe zurückgeführt. Diese erfolgt hauptsächlich durch O<sub>2</sub>-Vergasung und in geringem Umfang durch NO<sub>2</sub>-Bildung und nachfolgender Reduktion nach Gl. 5-37 und 5-38. Folgender Reaktionsmechanismus wurde vorgeschlagen:



Der erste Schritt der Reaktion ist die NO-Chemisorption und nachfolgende Reduktion an sehr aktiven C<sub>f</sub>-Plätzen (Gl. 5-30), nachfolgend findet eine Regeneration dieser Plätze nach den Gleichungen 5-32 und 5-33 statt. Die O<sub>2</sub>-Vergasung wird im Mechanismus durch die Reaktionen 5-31 bis 5-34 eingeführt. Diese stellen die Sequenz dar, die von Kyotani et al. in [56] vorgeschlagen wurde. Danach wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff die Konzentration sowohl an instabilen C(O)- als auch an stabilen C-O-Komplexen erhöht. Yamashita et al. nahmen an, dass Wechselwirkungen zwischen stabilen und instabilen Komplexen eine wichtige Rolle in der Reaktion spielen. Durch die Rückreaktion von 5-34 werden instabile aus stabilen Komplexen gebildet und damit zusätzliche aktive C<sub>f</sub>-Plätze für die Reaktion 5-30 erzeugt. Die Reduktion von NO an C(O)-Plätzen (Gl. 5-35) wird nicht ausgeschlossen, aber als weniger wahrscheinlich betrachtet. Ihrer Ansicht nach ist die Reaktivität der C<sub>f</sub>-Plätze gegenüber NO viel höher als die der C(O)-Plätze. Ebenso wird die Reduktion des NO durch gebildetes CO (Gl. 5-36) berücksichtigt aber als nicht ausschlaggebend für die gesamte Erhöhung der Reaktivität angesehen.

Bei den Untersuchungen von Suzuki et al. [110] ( $T = 600$  °C) wurde ein Pyrolysat aus Phenol-Formaldehyd-Harz eingesetzt. Sie beobachteten, dass unter dem Einfluss von NO eine Abspaltung von Sauerstoffkomplexen stattfand und dass dadurch die Re-

duktion beschleunigt wurde. Sie stellten außerdem fest, dass der Unterschied zwischen stabilen und instabilen Komplexen bei der NO-Reduktion in Anwesenheit von O<sub>2</sub> bei 600 °C sehr klein ist. Ihrer Ansicht nach beteiligen sich beide Komplexe durch ihre Abspaltung und Bildung von reaktiven Plätzen gleichermaßen an der Reduktion. Im aufgestellten Reaktionsmechanismus wird dann kein Unterschied zwischen den Komplexen gemacht. Im Gegensatz zu anderen Autoren, nach denen C(N)-Komplexe schnell zu N<sub>2</sub> reagieren und daher keine Rolle in der Reduktion spielen, haben sie aus einer N-Bilanz zwischen reagiertem NO und gemessenem N<sub>2</sub> und aus XPS-Messungen hohe Mengen an C(N)-Komplexen an der Oberfläche des Pyrolysats festgestellt. Diese nahmen jedoch im Verlauf der Reaktion ab. Aus einer O-Bilanz wurde dagegen, wegen der hohen Temperatur, keine Akkumulation der gebildeten Komplexe festgestellt. Sie schlugen vor, dass die Reduktion des NO über die Bildung von C(N)-Komplexen, die später unter dem Einfluss von O<sub>2</sub> und NO zu N<sub>2</sub> reagieren, abläuft. Folgender Reaktionsmechanismus wurde zusammengestellt:



Die Gleichungen 5-39 und 5-40 stellen die O<sub>2</sub>-Vergasung und Bildung von reaktiven Plätzen dar. Durch Gleichungen 5-41 bis 5-44 wird die NO-Reduktion und N<sub>2</sub>-Bildung über C(N)-Komplexe beschrieben.

Yang et al. [127] veröffentlichten 2000 als Fortsetzung zu ihrer Arbeit zum System NO-C [126] (Abschnitt 5.1.1 auf Seite 39) ihre Ergebnisse über den Einfluss von Sauerstoff auf die NO-Reduktion an einem aschefreien Ruß. Obwohl die Reaktion bei Temperaturen zwischen 35 und 900 °C untersucht wurde, konzentrierten sie sich auf Messungen bei 500 °C. Aus Versuchen, in denen dem Gasgemisch CO zugegeben wurde, stellten sie fest, dass eine Reduktion des NO mit dem aus der O<sub>2</sub>-Vergasung gebildeten CO durch Gasphasenreaktion nach Gl. 5-36 nicht stattfindet.

Bei ihren Versuchen zur Untersuchung der Rolle von Sauerstoffkomplexen wurde eine direkte Reaktion des NO mit den Sauerstoffkomplexen ausgeschlossen (Gl. 5-35). Bei Temperaturen unter 400 °C wurde keine NO-Reduktion festgestellt, weder bei voroxidiertem noch bei frischem Ruß. Das führten sie auf die Blockierung von aktiven Zentren durch gebildete C(O)-Komplexe zurück. Bei höheren Temperaturen wurde eine Erhöhung der NO-Reduktion mit der Zeit der Voroxidation festgestellt. Sie berechneten Aktivierungsenergien von  $161 \pm 29$  kJ/mol für die Reaktion an unmodifizierten Ruß. Für Proben, die für 30 und 60 Minuten bei 500 °C voroxidiert wurden, wurden Aktivierungsenergien von  $97 \pm 14$  und  $78 \pm 7$  kJ/mol berechnet. Sie beobachteten auch, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit größer als die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand

war. Daraus und auf Basis ihrer früheren Untersuchung wird vorgeschlagen, dass im Ablauf der Reaktion eine Änderung des reaktionsbestimmenden Schrittes stattfindet. Aus N- und O-Bilanzen wurde eine Bildung von C(N)- und C(O)-Komplexen während der Reaktion ermittelt, die von der Temperatur abhängig war. Je niedriger die Temperatur desto mehr C(O)- und weniger C(N)-Komplexe wurden erhalten, ab 750 °C wurde keine C(O)-Akkumulation mehr festgestellt. Ihrer Auffassung nach läuft die Reduktion des NO über die Bildung von C(O)- und C(N)-Komplexen. Diese Komplexe sind thermisch stabil, die Reaktion kommt zum Erliegen, wenn die Oberfläche mit diesen stabileren Komplexen gesättigt ist.

Sie schlugen vor, dass die NO-Reduktion an reaktiven Plätzen stattfindet, die unter dem Einfluss von benachbarten stabilen C(O)-Komplexen, für die Adsorption und folgende Dissoziation des NO aktiviert werden. Diese Aktivierung wird mit einer Änderung der elektrischen Eigenschaften der aktiven Plätze erklärt. Die Bildung von reaktiven Plätzen wird durch direkte O<sub>2</sub>-Vergasung oder durch NO<sub>2</sub>-Reduktion und CO-Bildung (Gl. 5-29) erklärt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Einfluss von Sauerstoff auf die NO-Reduktion hauptsächlich mit der Bildung von reaktiven Plätzen durch Abspaltung von Sauerstoffkomplexen erklärt wird. Diese Bildung kann einerseits, und als maßgebender Vorgang, durch O<sub>2</sub>-Vergasung und andererseits durch die Bildung von NO<sub>2</sub> und nachfolgender Reduktion zu NO erfolgen. Letzteres spielt jedoch bei Temperaturen über 500 °C eine untergeordnete Rolle [127]. Es wurde auch vorgeschlagen, dass wegen der höheren Reaktivität des NO<sub>2</sub>, eine erhöhte Reduktion des NO durch ein Oxidation-Reduktion-Mechanismus stattfinden könnte [124, 125]. Mit späteren Messungen wurde dies durch die Feststellung, dass das meiste NO<sub>2</sub> zu NO statt zu N<sub>2</sub> reagiert [110, 127], widerlegt.

In Arbeiten, die die Reaktion über 700 °C untersuchten, wurde der Einfluss von Sauerstoff auf das gebildete CO zurückgeführt. Chan et al. [14] (1983) nahmen an, dass, wenn Diffusionsbeschränkungen für das O<sub>2</sub> auftreten, dieses zunächst, wegen seiner höheren Reaktionsgeschwindigkeit, an der Oberfläche der Aktivkohle reagiert. Das durch O<sub>2</sub>-Vergasung gebildete CO diffundiert dann zusammen mit dem NO in das Innere der Poren, wo einerseits das NO direkt durch katalytische homogene Reduktion nach Gl. 5-36 reduziert wird und neue aktive Plätze für die NO-Reduktion durch Reaktion des CO mit einem gebildeten C(O)-Komplex nach Gleichung 5-25 gebildet werden. Der zuletzt genannte Vorgang wird von Rodriguez-Mirasol et al. [87] (1994) als maßgebend für die Reduktion angegeben. Nach Yang et al. [127] und Yamashita et al. [124] spielt jedoch dieser Einfluss bei Temperaturen unter 500 °C keine Rolle. In Tabelle 5-2 wird eine Zusammenfassung der vorgeschlagenen Mechanismen gegeben.

Tabelle 5-2: Einfluss von Sauerstoff auf die Reduktion von NO an Aktivkohlen und Pyrolysat

Einfluss	Autor	Mechanismus
Bildung von C(O)-Komplexen	Hoang-Phu [31] Kleinschmidt [49] Raupach [75]	NO-Reduktion an den gebildeten Komplexen.
	Yang et al. [127] Yamashita et al. [124] Suzuki et al. [110]	Bildung von reaktiven Plätzen durch Abspaltung gebildeter C(O)-Komplexe.
NO <sub>2</sub> -Bildung	Yamashita et al. [124, 125]	Höhere Reaktivität des NO <sub>2</sub> gegenüber C als die des NO. Reduktion zu N <sub>2</sub> und NO. NO oxidiert und reagiert weiter
	Yang et al. [127] Yamashita et al. [124]	Bildung von reaktiven Plätzen durch NO <sub>2</sub> -Reduktion zu NO.
CO-Bildung <sup>a</sup>	Chan et al. [14]	CO diffundiert zusammen mit dem NO. NO wird durch homogene katalytische Reaktion mit dem CO reduziert.
	Rodriguez-Mirasol et al. [87] Chan et al. [14]	Durch den Einfluss von CO werden C(O)-Komplexe abgespalten und reaktive Plätze gebildet

<sup>a</sup> nur bei hohen Temperaturen

Im folgenden werden die Arbeiten dargestellt, die sich mit der NO-Adsorption an Aktivkohle beschäftigen. Wie in den oben Abschnitten schon genannt wurde, läuft im System C-NO außer einer NO-Reduktion auch eine NO-Adsorption ab, letztere nur bei Temperaturen unter ca. 300 °C. In Anwesenheit von O<sub>2</sub> wird eine Erhöhung der NO-Adsorption an Aktivkohlen festgestellt. Dieser Effekt nimmt bei niedrigen Temperaturen zu. Je niedriger die Temperatur wird, desto mehr NO-Adsorption und weniger NO-Reduktion wird beobachtet. Bei Umgebungstemperatur wird sogar keine NO-Reduktion mehr festgestellt oder wird nicht berücksichtigt. Es wird außerdem stets eine NO<sub>2</sub>-Bildung ermittelt. Der Einfluss von O<sub>2</sub> auf die NO-Adsorption wird anhand der Messung von NO- und NO<sub>2</sub>-Durchbruchkurven in Festbettreaktoren durch, in den meisten Fällen, anschließende thermische Desorption untersucht. Die meisten Arbeiten werden bei Umgebungstemperatur durchgeführt. Der Einfluss von Sauerstoff wird auf die katalytische NO<sub>2</sub>-Bildung und nachfolgende effektivere Adsorption wegen dessen hohen Adsorptionspotentials zurückgeführt. In den folgenden Abschnitten wird eine Zusammenfassung der Schlussfolgerungen und aufgestellten Oxidationsmechanismen von vier Arbeiten präsentiert. Diese stellen eine Fortsetzung der Untersuchungen von Rao und Hougen [73] und von Becker [7] und Dislanken [18] dar. Die Versuchsbedingungen und die vorgeschlagenen Mechanismen werden in der Tabelle 5-4 zusammengefasst. Zum Schluss werden die Arbeiten von Garcia et al. [22] und Long et al. [61] zusammengefasst, die die adsorbierten Spezies im System NO-O<sub>2</sub>-C mittels XPS- und FTIR-Messungen identi-

ziert haben.

Die Arbeitsgruppe von Stencel und Rubel et al. [69, 89, 90, 92] beschäftigte sich zwischen 1993 und 1997 mit der Entwicklung eines Verfahrens zur NO-Abscheidung aus Rauchgasen, das die Adsorption von NO an Aktivkohlen bei Temperaturen zwischen 25 und 125 °C nutzt. Bei diesem Prozess wird zunächst NO in Anwesenheit von O<sub>2</sub> als NO<sub>2</sub> adsorbiert und in einem anschließenden Desorptionsschritt konzentriertes NO<sub>2</sub> gewonnen. Das NO<sub>2</sub> kann später bei der Herstellung von Salpetersäure oder Ammoniumnitrat verwendet werden. Sie führten Versuchen im Labor- und Technikumsmaßstab durch. Bei Ihren Untersuchungen im Labormaßstab [89, 90, 92] wurden die Einflüsse von O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf die NO-Adsorption untersucht. Sie verwendeten eine TG/DTA<sup>1</sup>-Apparatur gekoppelt an ein Massenspektrometer. Das Modellgas bestand entweder aus NO oder NO<sub>2</sub> oder aus einem Gemisch aus NO und O<sub>2</sub> mit und ohne CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Als Trägergas wurde Helium benutzt. Die Proben (20 mg) wurden mit dem Modellgas zwischen 30 und 60 min durchströmt. Anschließend wurde eine thermische Desorption unter He-Atmosphäre bis 400 °C durchgeführt. Aus der Masseänderung der Proben während des ersten Schritts wurde die adsorbierte Masse bestimmt. Bei Versuchen mit NO im Modellgas wurde eine sehr starke Abhängigkeit der Sauerstoff-Konzentration auf die adsorbierte Menge festgestellt. Diese trat bei Versuchen mit NO<sub>2</sub> nicht auf. In Abwesenheit von Sauerstoff wurde sogar keine NO-Adsorption beobachtet. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration hatte keinen Einfluss auf die NO-Adsorption. Eine Vorbehandlung der Aktivkohle mit O<sub>2</sub> bewirkte eine Erhöhung der adsorbierten Menge bei Versuchen mit nur NO, diese war jedoch nicht so stark wie bei Versuchen mit O<sub>2</sub> in der Gasphase. Die adsorbierte Menge betrug bei 70 °C im Durchschnitt 0,14 g/g<sub>AK</sub>. Die katalytische Oxidation des NO konnte aus den DTA-Kurven bestätigt werden. Bei den Versuchen mit NO und O<sub>2</sub> wurde eine Exothermie beobachtet, die bei den Versuchen mit NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> nicht auftrat. Daraus berechneten sie einen außergewöhnlichen hohen Wert von -223 kJ/mol für die Adsorptionsenthalpie. Da dieser Wert in der gleichen Größenordnung wie die Reaktionsenthalpie der Oxidation von NO von -114 kJ/mol (siehe Gl. 5-26) und viel höher als der Wert der Adsorptionsenthalpie des NO in Abwesenheit von O<sub>2</sub> von 45 kJ/mol [113] liegt, schließen sie, dass an der Oberfläche der Aktivkohle eine Oxidation des NO stattfindet. Ihrer Ansicht nach läuft diese über die Bildung eines Ionenpaares nach dem Schema in der Tabelle 5-4 ab. Aus den Desorptionmessungen wurde nur NO<sub>2</sub> mit einem Maximum bei 140 °C festgestellt. Da sie bei diesen Messungen kein CO<sub>2</sub> ermittelten, wurde eine Reduktion des NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> ausgeschlossen.

Im Jahr 1997 [69] wurden die Ergebnisse ihrer Untersuchungen im Technikumsmaßstab veröffentlicht. Die Versuche wurden in einer zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) mit einer kommerziellen Aktivkohle der Firma Westvaco bei 171, 93 und 38 °C durchgeführt. Das Modellgas bestand aus Verbrennungsgas von Propan mit 500 ppm NO. Die Konzentrationen der Produktgase NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und CO wurden mittels Gasanalytoren erfasst. Die NO-Konzentration nahm unmittelbar nach Versuchsbeginn schnell zu, nach

---

<sup>1</sup>DTA = Differenzialthermoanalyse

ungefähr 10 min wurde der Anstieg langsamer und die NO-Konzentration näherte sich langsam dem Eingangswert. Die berechneten Werte der NO<sub>x</sub>-Mengen als Massenanteile der Kohle betragen 0,3 % bei 171 °C, 0,46 % bei 93 °C und 3,5 % bei 38 °C. Am Ausgang des Reaktors wurde eine Erhöhung der NO<sub>2</sub>-Konzentration im Produktgas festgestellt. Diese hing von der Temperatur ab und erreichte ihren maximalen Wert bei der niedrigsten Temperatur. Als optimale Temperaturen für den Prozess gaben sie ein Intervall von 35 bis 120 °C. Bei höheren Temperaturen wurde die NO<sub>2</sub>-Menge, die an der Aktivkohle adsorbiert blieb, zu klein um eine weitere Verwendung zu ermöglichen.

In [94] wird 1996 von einer Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle mit dem Druck berichtet. Bei 17 bar betragen die adsorbierten Mengen den 3 bis 4-fachen Wert der adsorbierten Mengen bei atmosphärischen Druck. Durch eine anschließende Absenkung des Druckes von 17 auf 1 bar konnte das ganze adsorbierte NO<sub>2</sub> wieder gewonnen werden. Hierbei wird dann auf die Möglichkeit der Druckwechseladsorption für den Prozess verwiesen.

Weitere Aussagen über die Erprobung des Prozesses in industriellen Anlagen werden nicht gemacht.

Kong et al. [53] (1996), Zhu et al. [130] (2000) und Mochida et al. [68] (2000) führten Messungen von NO- und NO<sub>2</sub>-Durchbruchkurven in Festbettreaktoren bei 24 (Kong) und 30 °C (Zhu und Mochida) durch. Die Konzentrationen von NO und NO<sub>2</sub> wurden mittels Gasanalysatoren erfasst. Zhu et al. und Mochida et al. führten anschließend an den Beladungsvorgang TPD-Versuche in inerter Atmosphäre bis 300 bzw. 230 °C durch. Das Modellgas bestand aus NO und O<sub>2</sub> mit entweder N<sub>2</sub> bzw. Ar als Trägergas. Bei der Arbeitsgruppe von Kong wurde der Festbettreaktor an einer digitalen Waage aufgehängt, damit wurde zusammen mit den Durchbruchkurven die Massenänderung der Proben kontinuierlich gemessen. Diese Gruppe stellte bei der Herstellung des Modellgases eine homogene Oxidation des NO mit dem zugegebenen O<sub>2</sub> fest und untersuchten außerdem den Einfluss von H<sub>2</sub>O auf die Adsorption. Das Modellgas bestand dann außer aus NO und O<sub>2</sub> auch aus NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die Konzentrationen von NO und NO<sub>2</sub> hingen daher von der O<sub>2</sub>-Konzentration ab. Bei allen Arbeiten wurde sowohl NO als auch NO<sub>2</sub> am Ausgang des Reaktors erfasst. Letztes brach viel später durch als das NO. Es wird angenommen, dass, nachdem das NO katalytisch zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird, dieses zunächst vollständig an der Oberfläche der Kohle adsorbiert bleibt. Erst bei Sättigung werden die ersten Spuren an NO<sub>2</sub> erfasst. Die Oxidation läuft dann weiter mit direkter Abspaltung von NO<sub>2</sub> ab. In der Tabelle 5-4 sind die Eigenschaften der eingesetzten Aktivkohlen und die Versuchsbedingungen zusammengefasst. Im Folgenden werden die Schlussfolgerungen der einzelnen Arbeiten wiedergegeben.

Bei Kong et al. [53] erstreckten sich die Versuchsdauern von 60 bis zu 70 h. Die eingesetzte Aktivkohlemasse betrug 36,1 g. NO brach nach ungefähr 5 h durch und nach einem steilen Anstieg wurde nach 40 h der stationäre Zustand erreicht. NO<sub>2</sub> brach 3 bis 4 mal später durch, die Konzentration stieg langsam an. Nach 70 h wurde der stationäre Zustand noch nicht erreicht. Am Ende jedes Versuches war die NO<sub>2</sub>-Konzentration am

Ausgang des Reaktors höher als die  $\text{NO}_2$ -Eingangskonzentration und entsprechend die NO-Konzentration kleiner. Sie fanden eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen Massenzunahme der Probe und dem aus den Durchbruchkurven berechneten Wert, wenn als Adsorbat  $\text{NO}_2$  angenommen wurde. Die Aufstellung ihres Reaktionsmechanismus begründen sie auf Untersuchungen anderen Autoren, die Messungen an mit Kalium dotierten Aktivkohlen durchgeführt haben. Dabei stimmten die desorbierten Mengen der Adsorption von  $\text{NO}_2$  an frischen Proben und die von NO an voroxidierten Proben überein. Daraufhin wurde vorgeschlagen, dass die NO-Oxidation an gebildeten C(O)-Komplexen zu adsorbiertem  $\text{NO}_2$  (Gl. 5-45 und 5-46) stattfindet. Bei Sättigung findet eine  $\text{NO}_2$ -Desorption nach Gl. 5-47 statt.



Hier muss darauf hingewiesen werden, dass obwohl diese Schlussfolgerungen zwar mit Ergebnissen aus den Arbeiten der Bergbau-Forschung von Becker [7] und Dislanken [18] übereinstimmen, jedoch aus Arbeiten, die den Einfluss von C(O)-Komplexen an der NO-Adsorption untersuchten (Yang et al. [127], Stencel und Rubel et. al. [92] und Zhu et. al [130] u.a.) zu folgern ist, dass diese Komplexe keinen entscheidenden Einfluss auf die Adsorption haben. Kong et al. führten keine Messungen zur Bestätigung ihres Mechanismus durch. Außerdem können die Ergebnisse der Untersuchungen an dotierter Aktivkohle von der katalytischen Wirkung der Dotierungen abhängen.

Bei Zhu et al. [130] zeigte der Verlauf der Durchbruchkurven die gleiche Tendenz wie bei Kong et al. [53]. Bei einem Versuch mit einer Aktivkohlemasse von 0,5 g erreichten die NO- und  $\text{NO}_2$ -Durchbruchkurven nach 2,5 bzw. 5 h den stationären Zustand. Die Messungen dauerten insgesamt 7 h. Sie konzentrierten sich auf die Analyse der TPD-Messungen nach der Beladung der Proben. Da sie bei den Desorptionskurven unterschiedliche Peaks feststellten, schlugen sie vor, dass an der Oberfläche der Aktivkohle unterschiedliche Adsorptionsplätze und adsorbierte Spezies vorhanden sind. Nach einer Beladung mit nur NO an frischen und voroxidierten Proben wurden kleine Mengen an NO und kein  $\text{NO}_2$  erfasst. Bei diesen Messungen wurden vier Peaks bei 70, 110, 160 und 200 °C festgestellt. Die Anwesenheit von C(O)-Komplexen an der Oberfläche der Kohle verursachte eine Erhöhung der ersten und zweiten Peaks und eine Senkung der dritten und vierten, die desorbierte NO-Menge stieg geringfügig an. Bei Versuchen mit NO und  $\text{O}_2$  im Modellgas wurden dagegen sowohl NO als auch  $\text{NO}_2$  während der Desorption ermittelt. Die NO-Desorptionskurven wiesen zwei ausgeprägte Peaks bei 115 und 155 °C auf, die entsprechende Peaks bei 70 und 200 °C tauchten nur als Schultern auf. Die  $\text{NO}_2$ -Desorptionskurve zeigte zwei Peaks bei ungefähr den gleichen Temperaturen wie die Peaks der NO-Desorption. Die ermittelte desorbierte NO-Menge war acht-mal größer als die desorbierte NO-Menge in Abwesenheit von  $\text{O}_2$ . Die desorbierte  $\text{NO}_2$ -Menge betrug ungefähr die Hälfte der desorbierten NO-Menge. Da sie kein CO während der Desorption

ermittelten, wurde eine Reduktion von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  während der Desorption nach Gl. 5-29 ausgeschlossen.

Aus einer Analyse der Desorptionskurven zusammen mit den in [48] bei Kijlstra et al. (1997) ermittelten thermischen Stabilitäten adsorbierter NO-Komplexe wie Nitrosyl ( $\text{NO}$ -), Nitrit ( $\text{NO}_2$ -) und Nitrat ( $\text{NO}_3$ -), wurden folgende Aussagen über die Natur der adsorbierten Spezies gegeben: Der Peak bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  stammt, wegen seiner niedrigen Temperatur, aus einer physikalisch adsorbierten Spezies wie Nitrosyl ( $\text{NO}$ -). Die anderen drei wurden auf chemisch adsorbierte Spezies wie Nitrit ( $\text{NO}_2$ -) oder Nitrat ( $\text{NO}_3$ -) zurückgeführt. Die Erhöhung der mittleren Peaks bei den Versuchen mit  $\text{O}_2$  im Modellgas wurde mit der Bildung dieser beiden Komplexe erklärt. Die Anwesenheit von  $\text{NO}$  im Desorptionsgas wurde auf die Abspaltung von Nitrit und die Anwesenheit von  $\text{NO}_2$  auf die Abspaltung von Nitrat zurückgeführt. Jede Komponente ist in mindestens zwei Formen an der Oberfläche vorhanden, so dass jede einen Peak bei der Desorption verursacht.

Zhu et al. leiten insgesamt einen Oxidationsmechanismus ab, der an der Oberfläche der Kohle zwei Typen von Adsorptionsplätzen voraussetzt: Plätze, an denen  $\text{NO}$  und die oxidierten Spezies (Nitrat und/oder Nitrit) adsorbiert werden und Plätze, an denen nur die oxidierten Spezies adsorbiert werden. Aus ihrer Untersuchung wird die  $\text{NO}$ -Oxidation hauptsächlich auf gasförmigen Sauerstoff zurückgeführt. Eine Oxidation durch adsorbierten Sauerstoff wird dennoch nicht ausgeschlossen. In der Tabelle 5-4 ist ein Schema des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus dargestellt. Ihrer Ansicht nach wird  $\text{NO}$  in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  zunächst an den A-Plätze über zwei Wege oxidiert: Adsorption von  $\text{NO}$  und nachfolgende Oxidation mit dem  $\text{O}_2$  in der Gasphase und die direkte Adsorption von  $\text{NO}$  an oxidierten A-Plätzen. Anschließend wandern die oxidierten Spezies ( $\text{NO}_2$  im Schema) zu B-Plätzen entweder über einen „spillover“-Prozess oder über Desorption und nachfolgende Readsorption. Damit werden A-Plätze wieder frei für  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ -Moleküle. Dieser Prozess findet solange statt, bis die A- und B-Plätze gesättigt sind.

Bei Mochida et al. [68] wurden außer der  $\text{O}_2$ -Konzentration auch die  $\text{NO}$ -Konzentration und die eingesetzte Masse variiert. Die ermittelten Durchbruchkurven weisen eine andere Tendenz auf als bei den anderen Arbeiten. Zwar brach das  $\text{NO}_2$  später als das  $\text{NO}$  durch, der Anstieg der Konzentration verläuft jedoch zunächst langsam und nach einer gewissen Zeit schneller. Der langsame Anstieg wurde als Induktionsperiode bezeichnet und hing von der Masse und den  $\text{O}_2$ - und  $\text{NO}$ -Eingangskonzentrationen ab. Der Verlauf der  $\text{NO}$ -Durchbruchkurve zeigte ein Überschwingen auf, dessen Maximum mit dem Anfang des schnelleren  $\text{NO}_2$ -Anstiegs übereinstimmte. Beide Durchbruchkurven erreichten gleichzeitig den stationären Zustand. Die maximale  $\text{NO}$ -Ausgangskonzentration nahm mit zunehmender  $\text{O}_2$ -Konzentration ab, das Überschwingen wurde dabei höher und schneller. Bei niedrigen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen verlief die Adsorption bzw. Oxidation sehr langsam, mit einer Erhöhung der  $\text{O}_2$ -Konzentration beschleunigten sich die Vorgänge sehr stark und die Zeit bis zum stationären Zustand wurde verkürzt (von 45 auf 15 h mit einer Änderung von 0,5 auf 24,6 % Vol.  $\text{O}_2$ ). Je höher die  $\text{O}_2$ -Konzentration desto mehr Adsorption und stationäre  $\text{NO}$ -Oxidation wurden erhalten. Ein stärkerer Einfluss

wurde bei Konzentrationen bis 5 Vol.% O<sub>2</sub> beobachtet. Die adsorbierte Menge bei 5 Vol.% O<sub>2</sub> und 500 ppm NO betrug 2,18 mol/kg. Gleiche Tendenzen wurden mit einer Änderung in der NO-Eingangskonzentration ermittelt. Ihr Einfluss auf die NO-Oxidation im stationären Zustand war dennoch nicht so stark wie der Einfluss vom O<sub>2</sub>. Die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands mit einer Änderung von 100 auf 500 ppm NO (13 Vol.% O<sub>2</sub>) wurde von 90 auf 17 h verkürzt. Mit TPD-Versuche wurde die Änderung der adsorbierten Spezies mit der Beladungsdauer untersucht. Unmittelbar nach Anfang des Versuches wurde nur NO im desorbierten Gas festgestellt. Mit einer Erhöhung der Beladungszeit bis zum NO<sub>2</sub>-Durchbruch verdoppelte sich die Menge an desorbiertem NO und außerdem wurde NO<sub>2</sub> festgestellt. Die NO<sub>2</sub>-Menge betrug ungefähr ein Drittel der Menge an desorbierten NO. Im stationären Zustand tauschten sich die Tendenzen aus. Die NO<sub>2</sub>-Menge stieg stark an und die NO-Menge sank, sodass NO<sub>2</sub> die am meisten desorbierte Spezies war.

Die Aktivierung der NO-Oxidation, die zum Auftreten des Überschwingens der NO-Durchbruchskurve führte, wurde auf die Wirkung eines multimolekularen Zwischenprodukts der Form (NO – O – NO<sub>2</sub>)<sub>Ads</sub> zurückgeführt. Ein Schema des vorgeschlagenen Mechanismus ist in der Tabelle 5-4 dargestellt. Mochida et al. [68] nahmen an, dass das NO zunächst an der Oberfläche adsorbiert wird und mit dem O<sub>2</sub> aus der Gasphase zu adsorbiertem NO<sub>2</sub> reagiert. Durch reduktive Desorption wird ein Teil des gebildeten NO<sub>2</sub> zu NO desorbiert (nicht im Schema dargestellt). Dieses Vorgang überwiegt im ersten Stadium des Prozesses. Mit der Zeit wird die NO<sub>2</sub>-Oberflächenbedeckung mit dem Teil des NO<sub>2</sub>, der an der Oberfläche bleibt, erhöht. Nach dem NO<sub>2</sub>-Durchbruch fängt die NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase langsam an anzusteigen (a im Schema) bis zu einem Punkt, in dem die NO<sub>2</sub>-Oberflächenbedeckung groß genug ist, um zusammen mit NO- und O<sub>2</sub>-Molekülen die (NO – O – NO<sub>2</sub>)<sub>Ads</sub>-Komplexe zu bilden. Ab diesem Moment wird der Prozess von der Bildung dieses Komplexes bestimmt. Die NO-Oxidation wird damit erhöht, wodurch die Abnahme des desorbierten NO in der Gasphase verursacht wird. Aus diesem Komplex wird anschließend NO<sub>2</sub> desorbiert (b im Schema).

Die oben beschriebenen Mechanismen basieren auf der Oxidation von NO und der Anwesenheit der adsorbierten Spezies an der Aktivkohleoberfläche. Die Folgerungen basieren hauptsächlich auf Messungen wie TPD oder DTA oder aus Ergebnissen anderer Autoren, die XPS- oder FTIR-Messungen zur Identifizierung der adsorbierten Spezies durchgeführt haben. Die Untersuchungen von Zhu et al. [130] beruhen zum Beispiel auf FTIR-Messungen an mit Manganoxid dotierten Aluminiumoxid. Aus XPS-Untersuchungen von Suzuki et al. [110] (Seite 48) wurden unterschiedliche Stickstoff-Verbindungen (Pyridinisch, Pyrrolisch, Quartäres, -NO<sub>2</sub> und -NO) identifiziert. Ihre Messungen wurden jedoch an Proben, die bei Temperaturen über 600 °C behandelt wurden, durchgeführt. Zur Klärung des tatsächlichen Mechanismus ergibt sich dennoch die Notwendigkeit der Identifizierung der adsorbierten Spezies im System NO-O<sub>2</sub>-C bei Temperaturen unter 200 °C. Veröffentlichungen in diesem Gebiet sind allerdings sehr selten. Zwei Arbeiten wurden in den letzten Jahren von Long et al. [61] (2001) und García et al. [22] (2002) veröffentlicht. Diese werden zum Schluss dieses Abschnitts kurz zusammengefasst.

Bei García et al. [22] wurden mittels Röntgen-Photoelektron-Spektroskopie (XPS) die Natur von C(N)- und C(O)-Komplexen bei der C-NO-, C-NO-O<sub>2</sub>- und C-NO-H<sub>2</sub>O-Reaktion identifiziert. Sie verwendeten ein Pyrolysat aus Gaskohle, das mit Gasgemischen mit 2000 ppm NO, 5 Vol.% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> als Trägergas bei 100 °C durchströmt wurde. Bei allen Versuchen wurde eine Erhöhung der O- und N-Komplexe an der Oberfläche der Kohle beobachtet. Dabei war die Bildung von O-Komplexen viermal größer als die Bildung von N-Komplexen. Zwei Arten von Stickstoffkomplexen wurden identifiziert: NO<sub>2</sub>-Komplexe, die fast 80 % ausmachten und Pyridin-Komplexe. Die zwei Arten wurden auch bei Proben, die nur mit NO beladen wurden, ermittelt.

Long et al. [61] untersuchten die NO-Adsorption an Kohlenstoff-Nanoröhrchen bei Umgebungstemperatur. Sie führten Adsorptionsversuche in einer TGA, TPD-Versuche bis 400 °C in einem Festbettreaktor und FTIR-Messungen durch. Das Modellgas bestand aus 1000 ppm NO, 5 Vol.% O<sub>2</sub> und He als Trägergas. Die Konzentrationen der Gase NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wurden mit einem Massenspektrometer ermittelt. Für die Ermittlung der NO und NO<sub>x</sub>-Konzentrationen wurde außerdem ein Gasanalysator eingesetzt. Die Porengrößenverteilung der Nanoröhrchen zeigte zwei Maxima bei 2 und 3,9 nm. Die spezifische Oberfläche nach BET und das Porenvolumen der Proben waren 462 m<sup>2</sup>/g und 410 cm<sup>3</sup>/g. Die adsorbierte NO<sub>x</sub>-Menge nach 120 min Beladungszeit in der TGA betrug 78 mg/g, das Gleichgewicht wurde nach 12 h erreicht; in diesem Punkt betrug die adsorbierte Menge 90 mg/g. Bei den TPD-Versuchen wurden NO, NO<sub>2</sub> und eine kleine Menge an CO<sub>2</sub> festgestellt. NO<sub>2</sub> war die am meisten desorbierte Spezies. Bei niedrigen Temperaturen desorbierte hauptsächlich NO<sub>2</sub> und bei höheren NO; die ganzen Stickoxide wurden unter 300 °C desorbiert. Bei den FTIR-Messungen wurde überwiegend Nitrat (-NO<sub>3</sub>) und kleine Mengen an NO<sub>2</sub> und der dimerisierten Form des NO ((NO)<sub>2</sub>) festgestellt. Sie erklären, dass das durch NO-Oxidation gebildete NO<sub>2</sub> als Nitrat adsorbiert wird und dass durch Mikroporenfüllung ein kleiner Teil des NO als sein Dimer adsorbiert wird. Die guten Adsorptionseigenschaften für NO<sub>x</sub> wurden u.a. auf die einzigartige Struktur, die elektrischen Eigenschaften und funktionelle Gruppen der Nanoröhrchen zurückgeführt.

### 5.1.3 Einfluss von Wasserdampf

Die Wasserdampfkonzentration im Rauchgas kann je nach Brennstoff und Verbrennungsbedingungen bis zu 25 Vol.% betragen. Veröffentlichungen, die den Einfluss von Wasserdampf auf das System untersuchen, konzentrieren sich auf das System in Anwesenheit von sowohl O<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub>O. In der Literatur werden widersprüchliche Aussagen über seinen Einfluss gemacht. Bei den meisten Arbeiten (Becker [7, 8], Richter [79], Raupach [75], Mochida et al. [66] und Rubel et al. [92]) wird über eine Verminderung des NO-Umsatzgrades und der NO-Adsorption mit dem Wasserdampf berichtet. Eine Erhöhung wurde bei Kleinschmidt [49] und Kong et al. [53] beobachtet.

Becker [7], Richter et al. [79] und Mochida et al. [66], die NO- und NO<sub>2</sub>-Durchbruchskurven des Systems NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-C ermittelten, stellten eine starke Verminderung des Umsatzgrades der NO-Oxidation (stationäre Konversion von NO zu NO<sub>2</sub> am Ausgang des Reaktors) in Anwesenheit von Wasserdampf fest. Bei allen Untersuchungen wurde eine Senkung sowohl der Durchbruchzeit als auch der Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands bei der NO-Durchbruchskurven beobachtet. Becker [7] (1976) ermittelte eine NO-Reduktion von bis zu 75 % bei 65 °C und von 34 % bei 125 °C, wenn die H<sub>2</sub>O-Konzentration von 0 auf 12 Vol.% erhöht wurde. Richter et al. [79] (1985), die Durchbruchskurven bei 25 °C an einer Aktivkohle aus bituminöser Kohle mit 710 m<sup>2</sup>/g BET-Oberfläche ermittelten, stellten eine NO-Verminderung von 70 % fest, wenn das Modellgas mit Wasserdampf gesättigt war. Bei diesen Messungen bestand das Modellgas aus 1000 ppm NO, 3,5 Vol.% O<sub>2</sub> Wasserdampf und N<sub>2</sub> als Trägergas. In einer späteren Untersuchung an aktivierten Kohlenstofffasern auf Pech-Basis haben Mochida et al. [66] (1994) sogar keine Oxidation mehr bei 25 °C beobachtet, wenn das Modellgas mit Wasserdampf gesättigt wurde (100 % relative Feuchte). Die Verminderung der NO-Oxidation wurde ab einer relativen Feuchte von 80 % ausgeprägter. Bei ihrer Messungen wurde eine Konzentration von 380 ppm NO, 4 Vol.% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> als Trägergas verwendet, die spezifische Oberfläche nach BET der Fasern variierte zwischen 480 und 1550 m<sup>2</sup>/g. Die Änderung der adsorbierten Menge mit der Anwesenheit von Wasserdampf wurde von Raupach [75] (1992) und Rubel et al. [92] (1995) bestimmt. Raupach stellte bei 125 °C eine Verminderung von 45 % bei einer Änderung der H<sub>2</sub>O-Konzentration von 0 % auf 25 % fest. Rubel et al. ermittelten eine Absenkung von 8 % bei 70 °C wenn die H<sub>2</sub>O-Konzentration von 0,4 Vol.% auf 6,0 Vol.% erhöht wurde.

Im Gegensatz zu dem starken Einfluss des Wasserdampfes auf die NO-Oxidation und -Adsorption wurde bei Raupach nur eine geringfügige Verminderung des Umsatzgrades der NO-Reduktion von 0,85 % festgestellt. Die Versuchsbedingungen der o.g. Autoren sind in den Tabellen 5-3 und 5-4 zu sehen.

Obwohl diese Autoren unterschiedliche Vorgänge untersuchten, führen alle die Senkung der NO-Oxidation, -Adsorption und/oder -Reduktion auf eine Blockierung von Adsorptionsplätzen durch H<sub>2</sub>O-Moleküle zurück. Obwohl Aktivkohlen und -kokse als hydrophob bezeichnet werden, besitzen sie dennoch eine hohe Adsorptionsfähigkeit gegenüber Wasserdampf. Becker und Raupach schlagen vor, dass das H<sub>2</sub>O und das NO gleiche Adsorptionsplätze der Aktivkohle belegen. Je höher die Wasserdampfkonzentration ist, desto mehr H<sub>2</sub>O wird adsorbiert und blockiert Adsorptionsplätze für NO. Becker ermittelte eine reziproke Abhängigkeit des NO-Umsatzgrades vom Wurzelwert des Wasserdampfpartialdruckes. Aus Versuchen bei Taupunkttemperatur des Wasserdampfes stellte er fest, dass der Umsatzgrad fast Null war. Dies wurde auf das Verschließen der Poren durch kondensiertes Wasser zurückgeführt.

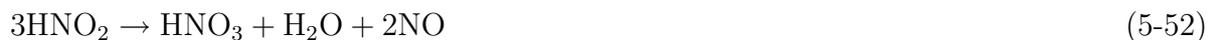
Kleinschmidt [49] und Kong et al. [53] berichten dagegen über eine Erhöhung des NO-Umsatzgrades und der NO-Adsorption mit der H<sub>2</sub>O-Konzentration. Die zusätzliche Steigerung wird auf die Bildung von Salpetersäure durch Reaktion mit dem adsorbierten

Wasser zurückgeführt.

Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) kann aus der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Wasserdampf nach Gl. 5-48 und mit zusätzlichem  $\text{O}_2$  nach Gl. 5-49 gebildet werden [9].



Weiter wird durch Reaktion des Dimers  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  Salpetersäure und salpetrige Säure (Gl. 5-51) gebildet. Bei Temperaturen zwischen 20 und 150 °C hat das  $\text{NO}_2$  die Tendenz zu dimerisieren. Das Gleichgewicht der Reaktion (Gl. 5-50) verschiebt sich mit steigender Temperatur zur Seite des  $\text{NO}_2$  [29, 49]. Bei 120 °C liegen dennoch nur 4 % als  $\text{N}_2\text{O}_4$  vor [52]. Die gebildete salpetrige Säure ist sehr instabil und zerfällt leicht zu Salpetersäure, Wasser und Stickstoffmonoxid nach Gl. 5-52. Salpetersäure ist thermisch stabil und bildet zusammen mit Wasser ein Azeotrop mit einem Siedepunktmaximum bei 121 °C, 99 % Säure hat einen Siedepunkt bei 82 °C.



Die thermische Desorption von adsorbierter  $\text{HNO}_3$  an Aktivkohle wurde von Richter et al. [79] 1985 untersucht. Obwohl sie eine Verminderung der  $\text{NO}$ -Oxidation in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  ermittelt haben, schließen sie eine  $\text{HNO}_3$ -Bildung nicht aus. Sie führten TPD-Versuche mit  $\text{HNO}_3$  beladenen Proben bis 350 °C durch und stellten dabei fest, dass sich  $\text{HNO}_3$  in die Produkte  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  an der Oberfläche der Aktivkohle zersetzt. Die Desorptionpeaks der einzelnen Spezies traten nicht bei der gleichen Temperatur auf. Sie schlagen folgende Reaktionsgleichung für die Zersetzung vor:



Aus einem Vergleich der Desorptionsspektren ihrer mit  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beladenen Proben, schlugen sie vor, dass die meiste eventuell gebildete Salpetersäure unmittelbar nach ihrer Entstehung während des Prozesses nach Gl. 5-53 desorbiert wird. An der Oberfläche der Kohle bleiben nur sehr kleinen Mengen adsorbiert. Das Hauptprodukt der Desorption bei diesen Proben war Wasserdampf. In einer späteren Arbeit weist Richter [78] (1989) darauf hin, dass bei Temperaturen über 80 °C nur vernachlässigbare Mengen an Salpetersäure an der Kohlenstoffoberfläche gebildet werden, ab 120 °C liegen die Mengen an der Nachweisgrenze.

Bei den Untersuchungen von Kleinschmidt [49] ( $T = 150$  °C) wurde bis zu einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration von 10 Vol.% keine nennenswerte Steigerung des Umsatzgrades festgestellt. Eine weitere Erhöhung bis 20 Vol.% bewirkte jedoch eine Steigerung um 12%. Er schlug die Bildung eines  $\text{HNO}_3$ -C-Komplexes vor, der je nach Temperatur, entweder zu

HNO<sub>3</sub> kondensiert und aktive Plätze blockiert oder zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zerfallen kann. Für die letztere Reaktion müssen zwei HNO<sub>3</sub>-C-Komplexe an benachbarten aktiven Zentren stehen. Das gebildete H<sub>2</sub>O-Molekül kann anschließend mit einem C(O)-Komplex reagieren, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird und C-OH-Komplexe entstehen.

Kong et al. [53], die Versuche mit Wasserdampfkonzentrationen zwischen 0,23 und 0,95 Vol.% durchgeführt haben, nahmen an, dass ein Teil des nach Gleichung 5-46 adsorbierten NO<sub>2</sub> mit Wasserdampf zu adsorbierter Salpetersäure nach Gl. 5-49 reagiert und dadurch eine zusätzliche Steigerung des adsorbierten NO erfolgt. Bei ihren Untersuchungen ist dennoch von Nachteil, dass die O<sub>2</sub>- und die H<sub>2</sub>O-Konzentrationen gleichzeitig geändert wurden. Es war dann nicht möglich, den Einfluss eines Parameters allein zu untersuchen.

Da bei den meisten Veröffentlichungen ein inhibierender Einfluss des Wasserdampfs beobachtet wird, kann zunächst angenommen werden, dass dieser Adsorptionsplätze für die NO-Adsorption blockiert. Über eine Bildung von Salpetersäure wird von den meisten Autoren nicht berichtet. Über den Einfluss von Wasserdampf auf den Prozess müssen dennoch weitere experimentelle Arbeiten durchgeführt werden.

## 5.2 Einfluss physikalischer und chemischer Eigenschaften der Aktivkohle auf die Adsorption und Reduktion von NO

Wie in den vorigen Abschnitten detailliert beschrieben wurde, handelt es sich bei dem Prozess um eine katalytische Reaktion, bei der die Oberflächenchemie eine bedeutende Rolle spielt. Es werden wenig Veröffentlichungen gefunden, die den Einfluss der physikalischen Struktur unterschiedlicher Aktivkohlen auf die NO-C-Reaktion untersuchen. Den meisten Autoren ist es nicht gelungen, Abhängigkeiten zwischen der physikalischen Struktur der Aktivkohle und den NO-Umsatzgraden der NO-C-Reaktion zu ermitteln. Chemische Eigenschaften spielen eine viel wichtigere Rolle in der Reaktion. Außer durch die Anwesenheit von Sauerstoffkomplexen kann die Reaktion auch durch anorganische Bestandteile in der Asche oder Metalldotierungen stark beeinflusst werden. Im Folgenden werden die wichtigsten Arbeiten in diesem Gebiet zusammengefasst.

Der Einfluss der Porosität und der spezifischen Oberfläche auf die C-NO-Reaktion wird von Illán-Gomez et al. [37], Rubel et al. [91, 93] und, in einem Übersichtsbeitrag, von Li et al. [58] betrachtet. Ihre Arbeiten und Schlussfolgerungen können wie folgt zusammengefasst werden:

Die Gruppe von Illán-Gomez et al. [37] ist eine der wenigen, die eine Abhängigkeit zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Umsatzgrad der NO-C-Reaktion ermit-

telten. Sie untersuchten 1993 die Reaktion an Aktivkohlen aus Kohlen, Olivenkernen, Phenol-Formaldehyd-Harzen und Aktivkohlefasern aus Pech. In einem Festbettreaktor wurden Reaktivitätsmessungen bei 600 °C mit einem Gasgemisch mit 4000 ppm und He als Trägergas durchgeführt. Die spezifischen Oberflächen der Aktivkohle wurden aus N<sub>2</sub> (77 K)- und CO<sub>2</sub> (273 K)-Sorptionsisothermen mit der BET- bzw. Dubinin-Radushkevich(DR)-Methode ermittelt. Diese variierten zwischen 457 und 2078 m<sup>2</sup>/g für N<sub>2</sub>-Adsorption und zwischen 507 und 1740 m<sup>2</sup>/g für die CO<sub>2</sub>-Adsorption. Sie fanden einen linearen Zusammenhang zwischen der N<sub>2</sub>-spezifischen Oberfläche und der Aktivität der Aktivkohle. Daraus folgten sie, dass die gesamte spezifische Oberfläche effektiv für die Reaktion ist und dass Diffusionsvorgänge eine untergeordnete Rolle spielen. Zwischen den Mikroporenvolumina aus der CO<sub>2</sub>-Isothermen und NO-Reduktion konnten keine Abhängigkeiten festgestellt werden.

Li et al. [58] fassten in ihrem Übersichtsbeitrag die Ergebnisse von Veröffentlichungen über die Reduktion von NO und N<sub>2</sub>O an Pyrolysaten und Aktivkohlen bei der Verbrennung in der Wirbelschicht zusammen. Die dargestellten Arbeiten konzentrierten sich auf Temperaturen über 650 °C. Nach Ergebnissen von Shimizu et al. [104] und Johnson [41] u. a. weisen der wahre Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient und die spezifische Oberfläche eine lineare Abhängigkeit auf. Ihrer Ansicht nach ist die Reaktivität der unterschiedlichen Aktivkohlen ungefähr die gleiche, die Unterschiede sind nur auf die innere spezifische Oberfläche zurückzuführen. Aus den Arbeiten von Mochida et al. [67], Suzuki et al. [110], Wang et al. [119] und Ruiz-Machado et al. [95] konnte dagegen keine Beziehung gefunden werden. Li et al. [58] weisen darauf hin, dass die dargestellten Arbeiten sich auf die Anfangsoberfläche der Kohle beschränken, während des Prozesses kann sich die spezifische innere Oberfläche stark verändern und die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Der Einfluss physikalischer Eigenschaften der Aktivkohle auf die NO-Adsorption wurde von Rubel et al. [91, 93] 1994 und 1995 untersucht. Sie führten Adsorptions- und Desorptionsversuche an Aktivkohlen aus Kohle, Kokosnussschale und Petrolpech bei Temperaturen zwischen 70 und 120 °C durch. Die spezifischen Oberflächen nach BET variierten zwischen 460 und 2000 m<sup>2</sup>/g. Sie versuchten, Korrelationen zwischen den Adsorptionskapazitäten oder maximalen Adsorptionsgeschwindigkeiten und physikalischen und chemischen Eigenschaften der Aktivkohlen zu bilden. Weder die spezifische Oberfläche und Mikro- und Mesoporenvolumen noch die Wasser- und Aschegehalte, die Flüchtigen Bestandteile und die Gehalte an C, H, N, S und O zeigten gute Korrelationskoeffizienten. Sie beobachteten nur, dass die Aktivkohlen mit den besten Adsorptionskapazitäten den kleinsten effektiven Porendurchmesser und die engsten Porengrößenverteilungen hatten.

Chemische Eigenschaften der Aktivkohlen spielen eine wichtige Rolle in der NO-C-Reaktion. Braunkohle z.B. enthält eine große Menge an mineralischen Bestandteilen, die die C-NO-Reaktion katalytisch beeinflussen können [58]. Die verwendeten Aktivkohlen der meisten kinetische Untersuchungen wurden daher zweckmäßig mit einem sehr

niedrigen Aschegehalt gewählt. Zum Schluss dieses Abschnittes werden die Arbeiten von Zenter [129] und der Arbeitsgruppe von Illán-Gomez et al. [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39], die den Einfluss von unterschiedlichen Mineralien auf die C-NO-Reaktion untersucht haben, präsentiert.

1979 untersuchte Zenter [129] die Wirkung von Aschegehalt und Metalldotierungen auf die Reduktion von NO an Braunkohlenkoks bei Temperaturen zwischen 300 und 800 °C. Die Koks wurden aus rheinischer Braunkohle hergestellt; zwei Koks der Bergbau-Forschung mit 1,5 und 3,2% Aschegehalt, die aus Steinkohle hergestellt wurden und einen niedrigen Metallgehalt aufwiesen, wurden auch untersucht. Die Versuche wurden in einem kontinuierlich durchströmten Festbettreaktor mit 2,0 g Koks durchgeführt. Das Modellgas enthielt 2000 ppm NO mit Stickstoff als Trägergas. Die Reaktivität der Aktivkohlen wurde durch die Anwesenheit metallischer Bestandteile bei allen Versuchen erhöht. Die ermittelten Aktivierungsenergien der Reaktion an aschearmem Braunkohlenkoks (0,4 bis 1,4% Aschegehalt) lagen zwischen 140 bis 150 kJ/mol; für unbehandelte Braunkohlekoks mit 7,8% Aschegehalt betrug die Aktivierungsenergie 127 kJ/mol. Für die Koks der Bergbau-Forschung wurden Aktivierungsenergien von 111 kJ/mol und 114,6 kJ/mol und für metalldotierte Aktivkoksen wurden Aktivierungsenergien von 150 kJ/mol für mit Phosphat dotierte Koks ermittelt. Für Dotierungen mit Nebengruppenmetallen sanken die Aktivierungsenergien auf 116 bis 82 kJ/mol in folgender Reihenfolge: Barium > Kupfer > Kobalt > Eisen > Chrom > Mangan > Nickel, wobei die Aktivierungsenergien von Kupfer und Kobalt sowie die von Chrom und Mangan haben jeweils fast den gleichen Wert. Die niedrigsten Aktivierungsenergien zwischen 68 und 74 kJ/mol wurden für dotierte Koks mit Kalium berechnet. Die Reaktionsordnungen lagen bei allen untersuchten Koks zwischen 0,5 und 1. Aus seinen Ergebnissen folgerte Zenter, dass die Reaktivität der Koks fast ausschließlich durch den Metallgehalt und die Art des katalytisch wirksamen Metalls bestimmt wird.

Zwischen 1993 und 1996 untersuchten Illán-Gomez et al. [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39] den Einfluss anorganischer Bestandteile auf die Reaktivität von NO an Aktivkohlen, die aus Kohlen, Olivenkerne, Phenol-Formaldehyd-Harzen und Aktivkohlefasern aus Pech bei chemischer und physikalischer Aktivierung hergestellt wurden. Sie führten Versuche an Aktivkohlen frei von metallischen Bestandteilen durch, sowie an Aktivkohlen, die mit Kalium, Kalzium, Eisen, Kupfer, Chrom, Kobalt und Nickel dotiert wurden. Die Reduktion wurde in einem Festbettreaktor bei Temperaturen bis 900 °C und einem Gasgemisch mit 4000 ppm NO und He als Trägergas untersucht. Folgende Schlussfolgerungen wurden gezogen:

- Aktivkohlen und Pyrolysate ohne signifikante anorganische Bestandteile sind effektiv für die NO-C-Reaktion bei Temperaturen über 500 °C.
- Alle Elemente zeigten einen katalytischen Effekt auf die NO-C-Reaktion. Sie beobachteten eine erhebliche Abnahme der Aktivierungsenergie der Reaktion und eine Verschiebung zu niedrigen Temperaturen.

- Bei Temperaturen unter 400 °C wird die Aktivität in folgender Reihenfolge erhöht: Nickel < Kobalt < Eisen < Kalium. Bei höheren Temperaturen steigt die Aktivität in der Reihenfolge Kupfer < Nickel < Kobalt < Kalium.
- Kalium zeigte eine sehr hohe Aktivität bei 200 °C, bei der Umsatzgrade bis 95 % erreicht wurden. Mit einer Erhöhung der Temperatur sank die Aktivität bis 0 bei 300 °C, und ab 400 °C begann sie wieder zu steigen. Bei 500 °C wurde 100 %-Umsatz erreicht.

Aus diesen letzten zwei Arbeiten kann geschlossen werden, dass von allen untersuchten Metallen Kalium den größten Einfluss auf die Reaktion hat und Kupfer die niedrigste Aktivität zeigt. Nickel und Kobalt stehen an umgekehrte Stellen in den ermittelten Reihenfolgen. Beiden Arbeiten ist dennoch gemeinsam, dass die Anwesenheit von anorganischen Bestandteilen der Asche und Metallen in Form von Dotierungen an der Oberfläche der Aktivkohlen einen günstigen Einfluss auf die Reaktivität der Aktivkohle haben.

Die in dieser Literaturübersicht vorgestellten Ergebnisse und Schlussfolgerungen zeigen, dass es sich bei den ablaufenden Vorgänge der NO-C-Reaktion um ein kompliziertes System handelt, bei dem die Oberflächenchemie eine sehr wichtige Rolle spielt. Dabei wird der Prozess je nach Temperatur von einer NO-Reduktion oder einer NO-Oxidation bestimmt. Eine einheitliche Erklärung über die ablaufenden Vorgänge und die Reaktionsmechanismen gibt es noch nicht. Obwohl für die NO-Reduktion detaillierte Reaktionsmechanismen aufgestellt wurden, wird auf eine Berechnung von kinetischen Parameter der einzelnen Reaktionen verzichtet. Viele Untersuchungen beschäftigen sich mit der Ermittlung von formalen kinetischen Parametern im stationären Zustand und bei Temperaturen über 500 °C, der Ablauf des Prozesses wird dabei nicht berücksichtigt. Die Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt die NO-Reduktion und die NO-Oxidation; in den Veröffentlichungen werden dennoch unterschiedliche Auffassungen über diesen Einfluss und die Rolle von Sauerstoffkomplexe vertreten. Über den Einfluss von Wasserdampf gibt es sogar widersprüchliche Ergebnisse. Die Untersuchungen konzentrieren sich entweder auf die NO-Reduktion oder auf die NO-Oxidation und weitere Adsorption. Bis ca. 200 °C finden beide Vorgänge gleichzeitig statt. Da das Rauchgas in Kraftwerken die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) bei Temperaturen zwischen 80 und 150 °C verlässt, ist die Implementierung eines Entstickungsverfahrens, das nach der REA ohne die Notwendigkeit der Wiederaufheizung des Rauchgases effektiv abläuft, von hohem Stellenwert. Abschließende Folgerungen über die einzelnen Reaktionsschritte sind aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse kaum möglich. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind notwendig.

Tabelle 5-3: Literatur zur Reduktion von NO an Aktivkohle

Autor	Reaktor/ Verfahren	Aktivkohle/-koks	Versuchsbedingungen	Reaktionsmechanismus	Reaktionskinetischer Ansatz / Parameter
Smith et al. (1956) [107]	kontinuierlich zyrkulierendes Festbett $m_{Ak} = 0,85 \text{ g}$	Ak. <sup>2</sup> aus Zuckerrohr $S_{BET} = 1060 \text{ m}^2/\text{g}$ $a < 0,005 \%$	$T = 450 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_{NO} = 266 \text{ mbar}$ kein $\text{O}_2$ kein $\text{H}_2\text{O}$ vorb. mit $\text{O}_2$ und $\text{H}_2$	Siehe Gl. 5-3 bis 5-8	Für Temperaturen zwischen 450 und 600 °C: $\text{O}_2$ -Vorb. $E_A = 62 \text{ kJ/mol}$ $\text{H}_2$ -Vorb. $E_A = 77 \text{ kJ/mol}$ $n = 1$
Bahr (1976) [6]	volumetrische Sorptionsappa- ratur	Ak. aus Steinkohle $S_{BET} = 559 -$ $1356 \text{ m}^2/\text{g}$ $a = 2,5 - 6,5 \%$	$T = 30 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ $P_{NO} = 266 \text{ mbar}$ kein $\text{O}_2$ kein $\text{H}_2\text{O}$	Siehe Gl. 5-9 bis 5-10	Potenzansatz $E_A = 16 - 60 \text{ kJ/mol}$ $k_0 = 1,7 \cdot 10^3 - 4,6 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{s}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right)^{n-1}$ $n = 1,61 - 2,15$
Becker (1976) [7]	DBK <sup>3</sup> -TPD Festbettreaktor $D_R = 50 \text{ mm}$ $H = 80 \text{ mm}$	Ak. aus Steinkohle $d_K = 1,5 \text{ mm}$ $S_{BET} = 535 \text{ m}^2/\text{g}$ $\varepsilon_B = 32,65 \%$ $\varepsilon_P = 54,30 \%$ $\rho_{Sch} = 0,63 \text{ g/cm}^3$ $\rho_s = 0,94 \text{ g/cm}^3$	$T = 20 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ $w_0 = 0,19 \text{ m/s}$ $RG = 891 \text{ h}^{-1}$ $x_{NO} = 200 - 2500 \text{ ppm}$ $x_{\text{O}_2} = 2 - 12 \text{ Vol.}\%$ $x_{\text{H}_2\text{O}} = 2 - 12 \text{ Vol.}\%$ Trägergas = $\text{N}_2$	Nur NO : Wie Smith et al. [107] Einfluss $\text{O}_2$ : Bildung $\text{NO}_2$ . Reaktion adsor- biertes NO mit adsorbiertes $\text{O}_2$ Einfluss $\text{H}_2\text{O}$ : Blockierung der Adsorptionsplätze	Potenzansatz $r_{i, \text{Eff}} = -k_{i, \text{Eff}}  v_1  c_i^n$ $k_{i, \text{Eff}} = k_0 \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$ System $\text{NO-O}_2$ : $E^* = E_R - (E_{\text{Ads, NO}} + E_{\text{Ads, O}_2})$ $E^* = -11,1 \text{ kJ/mol}$ $E_R = 28,9 \text{ kJ/mol}$ $n = 1$ (angenommen)
Hoang- Phu (1984) [31]	DBK Festbettreaktor $D_R = 50 \text{ mm}$ $H = 1000 \text{ mm}$	Ak. aus Steinkohle $d_K = 4$ und $9 \text{ mm}$ $S_{BET} = 30,4$ und $624 \text{ m}^2/\text{g}$ $\varepsilon_B = 33,2$ und $40,98 \%$ $\varepsilon_P = 47,3$ und $54,78 \%$ $\rho_{Sch} = 0,68$ und $1,02 \text{ g/cm}^3$ $\rho_s = 0,53$ und $0,89 \text{ g/cm}^3$	$T = 120 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ $w_0 = 0,20 - 0,27 \text{ m/s}$ $RG = 480 - 1700 \text{ h}^{-1}$ $x_{NO} = 200 - 1370 \text{ ppm}$ $x_{\text{O}_2} = 1 - 6 \text{ Vol.}\%$ $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ Vol.}\%$ Trägergas = $\text{N}_2$	Nur NO : Basiert auf Smith et al. [107] Siehe Abb. 5-1 Einfluss $\text{O}_2$ : NO-Reduktion an C(O)-Komplexe Siehe Gl. 5-27 und 5-28	$r_{NO} = f(c_{\text{O}_2}) c_{\text{NO}}^n \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ $f(c_{\text{O}_2}) = \left(a + \frac{b}{c_{\text{O}_2}}\right)$ $E_A = 5,37 \text{ kJ/mol}$ $n = 0,61$ $a = 4,23 \cdot 10^{-6}$ $b = 0,91 \cdot 10^{-6}$

<sup>2</sup>Aktivkohle oder Aktivkoks<sup>3</sup>Messung von Durchbruchskurven

Tabelle 5-3: Literatur zur Reduktion von NO an Aktivkohle (Fortsetzung)

Autor	Reaktor/ Verfahren	Aktivkohle/-koks	Versuchsbedingungen	Reaktionsmechanismus	Reaktionskinetischer Ansatz / Parameter
Kleinschmidt (1988) [49]	DBK Festbettreaktor $D_R = 51$ mm $H = 1500$ mm	Ak. aus Steinkohle $d_K = 4$ mm $S_{BET} = k. A.$ $\epsilon_B = 39,81$ % $\epsilon_P = 61,92$ % $\rho_{Sch} = 0,47$ g/cm <sup>3</sup> $\rho_s = 0,78$ g/cm <sup>3</sup>	T = 80 - 180 °C $w_o = 0,12 - 0,24$ m/s RG = 230 - 580 h <sup>-1</sup> $x_{NO} = 130 - 1000$ ppm $x_{O_2} = 0 - 9$ Vol. % $x_{H_2O} = 0 - 24$ Vol. % Trägergas = N <sub>2</sub>	System C-NO-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O: Oxidation-Reduktion-Mechanismus 1. NO-Oxidation an einem C(O)-Komplex 2. H <sub>2</sub> O-Adsorption 3. C-(HNO <sub>3</sub> )-Bildung 4a. Adsorption als HNO <sub>3</sub> 4b. Reduktion als N <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub>	$r_{NO} = \frac{k_1 c_{NO}^n c_{O_2} c_{H_2O}}{(1 + k_2 c_{NO}^m c_{O_2} + k_3 c_{NO}^n)^n}$ $k_{o1} = 1,074 \cdot 10^{-6}$ m <sup>12</sup> / (mol <sup>3</sup> kg s) $E_{A1} = -36,2$ kJ/mol $k_{o2} = 2,6702 \cdot 10^4$ m <sup>9</sup> / (mol <sup>2</sup> ) $E_{A2} = -11,238$ kJ/mol $k_{o3} = 3,1328 \cdot 10^{-2}$ m <sup>6</sup> / (mol <sup>2</sup> ) $E_{A3} = 10,149$ kJ/mol n = 1
Raupach (1992) [75]	DBK Festbettreaktor $D_R = 52$ mm $H = 1500$ mm	Ak. aus Steinkohle (regenerierter Aktivkoks) $d_K = 4,9$ mm $S_{BET} = 125$ m <sup>2</sup> / g $\epsilon_B = 47$ % $\epsilon_P = 45$ % $\rho_{Sch} = 0,552$ g/cm <sup>3</sup> $\rho_s = 1,04$ g/cm <sup>3</sup>	T = 100 - 150 °C $w_o = 0,19$ m/s RG = 455 h <sup>-1</sup> $x_{NO} = 100 - 550$ ppm $x_{O_2} = 0 - 7,2$ Vol. % $x_{H_2O} = 0 - 25$ Vol. % Trägergas = N <sub>2</sub> , He	NO+O <sub>2</sub> : 1. NO-Sorption an C(O)-Komplexe 2. Bildung (C-NO <sub>2</sub> )-Komplexe 3. Abspaltung als N <sub>2</sub> , NO, CO <sub>2</sub> , CO 4. Parallel: C(O)-Auffoxidation und CO- und CO <sub>2</sub> -Bildung Siehe Abb. 5-2 Einfluss H <sub>2</sub> O: Blockierung Adsorptionsplätze	$r_{NO} = K c_{Ads,NO}^n f'(O_2; H_2O)$ $c_{Ads} = a_F c_{NO}^{0,5m} f(H_2O)$ $f(H_2O) = 1,469 - 0,269 c_{H_2O}^{0,5}$ $r_{NO} = K_G c_{NO}^n f(O_2; H_2O)$ $K_G = K a_F^n; n_G = n m$ $m = 0,860 - 0,483$ $a_F = 2,050 - 0,181$ $n = 0,99 - 1,76$ $K_G = 2,79 \cdot 10^{-5} - 1,01 \cdot 10^{-5}$ mol <sup>0,15</sup> m <sup>2,55</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> $E_{AG} = -26,82$ kJ/mol $n_G = 0,85$
Dislaiken (1994) [18]	DBK Festbettreaktor $D_R = 84,3$ mm $H = 1200$ mm	Ak. aus Steinkohle $d_K = 7,017$ mm $S_{BET} = 500$ m <sup>2</sup> / g $\epsilon_B = 33$ % $\epsilon_P = 49,7$ % $\rho_{Sch} = 0,65$ g/cm <sup>3</sup> $\rho_s = 0,97$ g/cm <sup>3</sup>	T = 75 - 125 °C RG = 420 - 480 h <sup>-1</sup> $w_o = 0,14 - 0,16$ m/s $x_{NO} = 150 - 240$ ppm $x_{O_2} = 5 - 21$ Vol. % kein Wasser Trägergas = N <sub>2</sub>	1. Adsorption und Bildung von C-(NO)- und C-(O <sub>2</sub> )-Komplexe 2. Oxidation zu C-(NO <sub>2</sub> ) 3. Verdrängungsdesorption des NO <sub>2</sub> durch NO. CO-Bildung 4. CO <sub>2</sub> -Bildung durch sekundär Reaktionen mit der Aktivkohle	nur Werte für System mit NH <sub>3</sub>

Tabelle 5-3: Literatur zur Reduktion von NO an Aktivkohle (Fortsetzung)

Autor	Reaktor/ Verfahren	Aktivkohle/-koks	Versuchsbedingungen	Reaktionsmechanismus	Reaktionskinetischer Ansatz / Parameter
Suuberg et al. (1991/ 1993) [112][113] [114]	TGA - TPD GC $m_{Ak} = 50 - 100$ mg	Ak. aus Phenol-Formaldehyd-Harz $S_{BET} = 100$ m <sup>2</sup> /g	T = 50 - 200 °C $x_{NO} = 2 - 10$ Vol.-% kein O <sub>2</sub> kein H <sub>2</sub> O Trägergas = He	1. Chemi- bzw. Physisorption. Bildung C(NO)-Komplexe $2(NO)_g \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} (NO)_2, Ads$ $(NO)_2, Ads + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_2} 2C(NO)$ 2. NO-Zerfall und Bildung von C(N)-, C(O)- und C(O <sub>2</sub> )-Komplexen $C^* + (NO)_2 \xrightleftharpoons[k_3]{k_3} 2C(N) + x C(O) + y C(O_2)$ $2C^* + (NO)_2 \xrightleftharpoons[k_4]{k_4} 2C(O) + N_2$ $2C^* + (NO)_2 \xrightleftharpoons[k_5]{k_5} C(O_2) + N_2$	A. Sorptionskinetik nach Elovich $r_{Ads} = b \exp(-a c_{Ads})$ a = 0,147 - 0,658 · 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /g b = 10,6 - 96,8 · 10 <sup>6</sup> g/(m <sup>2</sup> h) B. Kinetik der Reaktionen 1. Bildung C(NO)-Komplexe $r_2 = k_2 \exp\left(-\frac{E_2 + \Delta H_1}{RT}\right) P_{NO}^2 [C]$ $E_{Ads} = (E_3 + \Delta H_1) = 45$ kJ/mol 2. Bildung C(O) und C(O <sub>2</sub> ) $r_4 = k_4 P_{NO}^2 [C(O)_{max} - C(O)]^2$ $r_5 = k_5 P_{NO}^2 [C(O_2)_{max} - C(O_2)]^2$ $E_4 \approx E_5 \approx 0$
Yama- shita, Tomita, Rado- vich (1993) [124]	- Reaktivitäts- messungen - TK/TPD-MS Festbettreaktor $D_R = 10$ mm $m_{Ak} = 1$ g	Ak. aus Braunkohle mit und ohne Cu-Beladung	T = 300 °C $\dot{V} = 100$ ml/min $x_{NO} = 2$ Vol.-% $x_{O_2} = 5$ Vol.-% kein H <sub>2</sub> O Trägergas = Ar TPD $k = 10$ K/min $T_E = 600$ °C	NO+O <sub>2</sub> : Bildung reaktiver Plätze Siehe Gl. 5-30 bis 5-36 2. Parallel: NO-Oxidation-Reduktion und Bildung neuer aktiver Plätze Siehe Gl. 5-37 und 5-38	k.A.
Zusuki et. al (1994) [110]	- Reaktivitäts- messungen Festbettreaktor $D_R = 10$ mm $m_{Ak} = 0,5$ g -TK GC - Gasanaly- satoren -XPS	Ak. aus Phenol -Formaldehyd-Harz mit und ohne Voroxidation	T = 600 °C $x_{NO} = 420$ ppm $x_{O_2} = 5$ Vol.-% kein H <sub>2</sub> O Trägergas = He Zusätzlich Versuche nur mit NO <sub>2</sub> : $x_{NO_2} = 420$ ppm Trägergas: He	1. Die Reaktion läuft an aktiven C <sub>f</sub> -Komplexe 2. Berücksichtigt die Bildung von C(N)-Komplexe 3. Direkte Reduktion an C(N)-Komplexe Siehe Gl. 5-39 bis 5-44	k.A.

Tabelle 5-3: Literatur zur Reduktion von NO an Aktivkohle (Fortsetzung)

Autor	Reaktor/ Verfahren	Aktivkohle/-koks	Versuchsbedingungen	Reaktionsmechanismus	Reaktionskinetischer Ansatz / Parameter
Yang et. al (2000) [126] [127]	- TPR - TPD: Festbettreaktor $D_R = 8$ mm tiefmAk = 15 mg Gasanalytoren- GC - TDS-MS: Ultrahoch- Vakuum-System	aschenfreier Gasruß: frisch und mit O <sub>2</sub> - Vorbehandlung $S_{BET} = 295$ m <sup>2</sup> /g	- TPR T = 35 - 500 °C $\dot{V} = 200$ ml/min RG = 40000 h <sup>-1</sup> $x_{NO} = 1500$ ppm $x_{O_2} = 2,5$ Vol. % kein H <sub>2</sub> O $x_{CO} = 0,4$ Vol. % Trägergas = He - TPD $\dot{V} = 190$ ml/min $\kappa = 5$ K/min T <sub>E</sub> = 900 °C Trägergas = He - TDS-MS $\kappa = 60$ K/min T <sub>E</sub> = 900 °C	Nur NO: T < 300 °C 1. NO-Adsorption 2. Bildung C(N)- und C(O)-Komplexe 3. Bildung C(O <sub>2</sub> )-Komplexe 4. Abspaltung als CO und CO <sub>2</sub> 5. Sättigung mit C(O)- und C(N)-Komplexe Siehe Gl. 5-16 bis 5-20 T > 300 °C Siehe Gl. 5-21 bis 5-25 Einfluss O <sub>2</sub> : Bildung aktiver Plätze durch Desorption von C(O)-Komplexe	Werte für Tempera- turen höher als 650 °C

Tabelle 5-4: Literatur zur Adsorption von NO an Aktivkohle in Anwesenheit von O<sub>2</sub>

Autor	Reaktor/ Verfahren	Aktivkohle/-koks	Versuchsbedingungen	Reaktionsmechanismus
Stencel, Rubel et al. (1993/ 1995) [89][90] [92]	TG/DTA - MS TPD m <sub>AK</sub> = 20 mg Wirbelschicht/ Gasanalysatoren (NO, NO <sub>x</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO) D <sub>R</sub> = 310 mm m <sub>AK</sub> = 10 Kg	kommerzielle Ak. aus Kohle, Torf und Kokosnußschalen S <sub>BET</sub> = 450 - 1110 m <sup>2</sup> /g a = 1,3 - 12,7 %	TG/DTA T = 25 - 125 °C V̇ = 200 ml/min x <sub>NO</sub> , x <sub>NO<sub>2</sub></sub> = 2 Vol. % x <sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 Vol. % x <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 15 Vol. % x <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0,4; 6 Vol. % Trägergas = He TPD T <sub>E</sub> = 400 °C	$\text{NO} + \text{O}_2 \xrightarrow{50-140^\circ\text{C}} \text{NO}^+ \cdot \text{O}_2^- \cdot \text{C}$ $2 \left[ \begin{array}{c} \text{NO}^+ \cdot \text{O}^- \\   \\ \text{C} \end{array} \right] \rightarrow 2 \left[ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{C} \end{array} \right] + \text{C}$
Kong, Cha (1996) [53]	DBK - TGA Festbettreaktor/ Gasanalysatoren (NO, NO <sub>2</sub> ) D <sub>R</sub> = 13,8 mm H = 508 mm m = 36,1 g	Koks aus Gas- kohle mit einer Mikrowellen- Behandlung S <sub>BET</sub> = 163 m <sup>2</sup> /g	DBK T = 24 °C w <sub>o</sub> = 0,1 m/s RG = 1565 h <sup>-1</sup>	Siehe Gl. 5-45 bis 5-47
Zhu et. al (2000) [130]	DBK - TPD Festbettreaktor/ Gasanalysator (NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO) D <sub>R</sub> = 10 mm m <sub>AK</sub> = 0,5 - 2 g	Ak. aus kommer- ziellem Halbkoks aus Kohle S <sub>BET</sub> = 647 m <sup>2</sup> /g v <sub>Mikro</sub> = 0,338 ml/g d <sub>K</sub> = 0,25 - 0,6 mm	TPD V̇ = 300 ml/min κ = 5 K/min T <sub>E</sub> = 300 °C Trägergas = Ar	
Mochi- da et al. (2000) [68]	DBK - TPD Festbettreaktor/ Gasanalysator (NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O) D <sub>R</sub> = 10 mm m = 0,1 - 0,5 g	Kohlenstoffasern aus Pech S <sub>BET</sub> = 1568 m <sup>2</sup> /g a = 0,54 % v <sub>Mikro</sub> = 0,031 ml/g v <sub>Meso</sub> = 0,717 ml/g r <sub>p</sub> = 6,2 Å	DBK T = 30 °C RG = 509 h <sup>-1</sup> w <sub>o</sub> = 0,021 m/s x <sub>NO</sub> = 100 - 500 ppm x <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0 - 25 Vol. % kein H <sub>2</sub> O Trägergas = N <sub>2</sub>	$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_{\text{Ads}} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_{2,\text{Ads}} \rightarrow \text{NO}_2 \text{ (a)}$ $\text{NO}_{2,\text{Ads}} \rightarrow \text{NO}_2 \text{ (b)}$



# 6 Experimenteller Teil

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Adsorption und Reduktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle unter den Bedingungen der Rauchgasreinigung. Anhand der Messung von Durchbruchkurven und Desorptionsversuchen sollen die Vorgänge, die bei der Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohlen und -koksen ablaufen, aufgeklärt werden.

Für die Durchführung der experimentellen Untersuchungen wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, bei der NO-Durchbruchkurven und -Desorptionsspektren des Systems  $O_2$ - $H_2O$ -NO-C in einem Festbettreaktor aufgenommen werden können. Zusätzlich zur NO-Messung werden die Konzentrationen an gebildetem CO und  $CO_2$  ermittelt.

Im folgenden Abschnitt 6.1 werden die verwendeten Aktivkohlen und ihre Charakterisierung dargestellt. Die Abschnitte 6.2 bis 6.4 enthalten die Auswahl der Versuchsparameter, die Anforderungen und Kriterien, die beim Entwurf der Versuchsanlage berücksichtigt wurden, die Beschreibung der Versuchsanlage und die Versuchsdurchführung. Anschließend werden in Abschnitten 6.5 und 6.6 die Versuchsplanung und die Auswertemethode beschrieben. Die Messergebnisse werden in Kapitel 7 dargestellt und diskutiert.

## 6.1 Verwendete Aktivkohlen und -kokse

Bei der vorliegenden Untersuchung werden Aktivkohlen aus Ölpalmschalen, die am Institut für Thermische Energietechnik der Universität Kassel hergestellt wurden, und kommerzielle Aktivkohlen und -kokse unterschiedlicher Herkunft und Hersteller verwendet. Zunächst werden die durchgeführten analytischen Untersuchungen zur Charakterisierung der Aktivkohlen und -kokse kurz beschrieben. Anschließend werden die verwendeten Aktivkohlen und die Ergebnisse dieser Untersuchungen präsentiert. In den Tabellen A-1 bis A-4 des Anhangs A findet sich eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Der Wassergehalt der Aktivkohlen wird nach DIN 51718 in einem Trockenschrank bei  $106\text{ }^\circ\text{C}$ , der Aschegehalt nach DIN 51719 durch Veraschung bei  $815\text{ }^\circ\text{C}$  und der Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen nach DIN 51720 durch siebenminütigen Einsatz in einem Muffelofen bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt. Bei dem Wassergehalt handelt es sich um die Analysenfeuchtigkeit der Proben, diese entspricht dem Wassergehalt der Proben in Abhängigkeit von der Umgebungsbedingungen zum Zeitpunkt der Durchführung der analytischen

Untersuchungen.

Die Schüttdichte wird nach DIN 51705 mit Hilfe einer Rüttelrinne und eines Messzylinders bestimmt. Die Messung der scheinbaren Dichte erfolgt durch Wägung und Volumenbestimmung mit Quecksilber in der Makroporeneinheit, Modell Pascal 140, eines Quecksilberporosimeters der Fa. Carlo Erba Instruments. Die wahre Dichte wird durch Wägung und Volumenbestimmung mit Helium in einer Apparatur, bestehend aus zwei Behältnissen mit bekannten Volumen und einem Vakuumsystem der Fa. Leybold AG mit einer Drehschieberpumpe TRIVAC D 1.6B und einer Turbomolekularpumpe TURBOVAC 50, das Drücke bis  $6 \cdot 10^{-9}$  Torr erreicht, bestimmt. Aus diesen Messungen werden anschließend der Lückengrad ( $\varepsilon_B$ ) und die Porosität ( $\varepsilon_P$ ) berechnet.

Die Bestimmung der Massenanteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgt mittels eines Elementaranalysators, Modell 1106, der Fa. Carlo Erba Instruments durch Verbrennung bei 1023 °C und anschließender gaschromatographischer Analyse der Verbrennungsprodukte. Für die Aktivkohlen aus Biomasse kann der Schwefelgehalt vernachlässigt werden, da dieser bei Biomassen sehr gering ist (i.a.  $< 0,2$  %) [121]. Dies konnte aus eigenen Messungen an Aktivkohlen aus Ölpalmschalen und Olivenkernen bestätigt werden. Der Sauerstoffgehalt wird aus der Differenz bestimmt.

Die spezifische innere Oberfläche wird in einer Sorptionsapparatur, Modell 1990, der Fa. Fisons Instruments durch die Bestimmung einer Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 77 K und Auswertung nach der BET-Methode [11, 26] ermittelt. Das Mikroporenvolumen und die Mikroporenradienverteilung werden nach den Methoden von Dubinin-Radushkevich (DR-Methode) [26] und Horvath-Kawazoe [32] aus derselben Isothermen bestimmt.

Die Porenradienverteilung im Bereich der Meso- und Makroporen wird mittels der Quecksilberintrusion mit einer Porosimereinheit des Typs 4000 der Fa. Carlo Erba Instruments bestimmt. Diese besteht aus zwei Geräten: Dem Pascal 140 für die Makroporenerfassung und dem Porosimeter 4000, das einen Druck von 4000 bar erreicht und für die Erfassung der Mesoporen eingesetzt wird.

Die mittlere Partikelgröße wird nach DIN 22019 Teil 1 durch Siebanalyse mit einer Siebmaschine des Typs VIBRO und einem Analysensiebsatz nach DIN 4188 Teil 1 der Fa. RETSCH bestimmt. 300 g der Probe werden auf das oberste Sieb gegeben und 20 min abgesiebt. Durch Differenzwägung der einzelnen Siebe werden die mittlere Partikelgröße ( $\bar{x}$ ) und der Sauterdurchmesser ( $d_s$ ) bestimmt. Der hydraulische Durchmesser der Schüttung wird nach Gl. 4-3 berechnet.

Die Verwendeten Aktivkohlen aus Ölpalmschalen werden mit den Bezeichnungen OSA und OSPA gekennzeichnet. Die Schüttung besteht aus unregelmäßigen Partikeln mit Partikelgrößen kleiner als 4 mm. Die Proben wurden durch Aktivierung mit Wasserdampf

in einem Drehrohrreaktor im Kilogramm-Maßstab hergestellt. Die Probe OSA wurde in einem einstufigen Prozess hergestellt, d.h. Pyrolyse und Aktivierung laufen unter Reaktionsatmosphäre hintereinander im Reaktor ab. Der Prozess wurde bei 850 °C mit einer Wasserdampfkonzentration von 58 % und einer Verweilzeit von 106 min durchgeführt. Die Probe OSPA wurde in einem zweistufigen Prozess hergestellt. Dabei wird zunächst der Eingangsstoff unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert und anschließend das erhaltene Pyrolysat unter Reaktionsatmosphäre aktiviert. Beide Prozesse wurden im gleichen Reaktor durchgeführt. Die Pyrolyse wurde bis zu einer Endtemperatur von 660 °C durchgeführt. Die Aktivierung erfolgte bei 850 °C mit einer Wasserdampfkonzentration von 77 % und einer Verweilzeit von 75 min.

Die kommerziellen Aktivkohlen und -kokse werden als OK, BKK, SK-1, SK-2, COL-1 und COL-2 gekennzeichnet. Sowohl ihre physikalischen als auch ihre chemischen Eigenschaften weisen ein sehr breites Spektrum auf (siehe Anhang A). Die Aktivkohle OK wird von einer spanischen Firma aus Olivenkernen durch Aktivierung mit Wasserdampf hergestellt. Die Pyrolyse und die Aktivierung werden in zwei Drehrohrreaktoren getrennt durchgeführt. Aus Angaben des Herstellers erfolgte der Aktivierungsschritt bei 900 bis 930 °C mit einer Verweilzeit von 180 bis 210 min. Diese Probe weist die höchste BET-spezifische Oberfläche und die höchsten Mikro- und Makroporenvolumina aller Proben auf.

Die Kokse SK-1 und BKK werden in Deutschland aus Steinkohle und Braunkohle produziert. Der Aktivkoks SK-1 wird für die selektive katalytische Reduktion des NO mit Ammoniak eingesetzt. Dabei handelt es sich um extrudierte zylinderförmige Partikeln (Formlinge) mit einem Durchmesser von 5,1 mm und unterschiedlichen Längen zwischen 5,0 und 11,5 mm. Diese werden mit H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aktiviert. Da es sich um regelmäßiger und deutlich größere Partikeln als bei den anderen Proben handelt, wird, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, eine Probe aus gemahlenden Partikeln verwendet. Diese wird als SK-2 bezeichnet. Braunkohlenkoks (BKK) wird aus rheinischer Braunkohle nach dem Herdofenverfahren hergestellt [45]. Dieses Material findet u.a. Anwendung sowohl in der Rauchgasreinigung von zahlreichen Schadstoffen als auch in der Trinkwasserfiltration und Abwasserreinigung. Zu den wichtigen Eigenschaften des BKK zählen seine hohe Reaktivität, sein niedriger Schwefelgehalt ( $a_{wf} = 0,45 \%$ ), seine basische Asche [45] und nicht zuletzt seine niedrigen Herstellungskosten (ungefähr zehn-mal billiger als SK-1 [26]).

Bei den Proben COL-1 und COL-2 handelt es sich um Aktivkohlen, die in Kolumbien verwendet werden. Die Probe COL-1 wird im Handel für mittlere und kleine Anwender angeboten und die Probe COL-2 wird direkt von einer Firma der Getränkeindustrie für ihre eigene Verwendung aus dem Ausland importiert. Die Herkunft dieser beiden Proben ist nicht bekannt. Die Eigenschaften der Probe COL-1 weichen in vielerlei Hinsicht von denen der anderen Proben ab. Die Probe weist einen extrem hohen Aschegehalt ( $a_{wf} \approx 88 \%$ ) und auch einen hohen Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen ( $F_{wf} = 45 \%$ )

(siehe Tabelle A-1)) auf. Letzteres spiegelt sich auch in ihrem hohen Sauerstoff- und niedrigen Kohlenstoffgehalt wider. Da der größte Teil der Probe nicht aus Kohlenstoff sondern aus Asche besteht, liegt der Wert der wahren Dichte ( $3,2 \text{ g/cm}^3$ ) weit über dem des Graphits ( $2,3 \text{ g/cm}^3$ ) und in der Nähe des Wertes der Oxide des Calciums, Magnesiums und Aluminiums; alles typische Komponenten der Asche. Bei dieser Probe handelt es sich außerdem um ein Material mit Poren, die fast ausschließlich im Mesoporenbereich liegen. Die Probe COL-2 weist einen sehr hohen Schwefelgehalt auf, was auf eine bereits vorhandene Beladung der Probe zurückgeführt werden kann.

Im folgenden werden die physikalischen Strukturen von vier Aktivkohlen und -koxen, die unterschiedliche Merkmale aufweisen, dargestellt.

In Bild 6.1(a) sind die  $\text{N}_2$ -Sorptionisothermen bei 77 K der Proben OK, OSPA, BKK und COL-1 zu sehen. Alle Isothermen sind vom Typ IV der IUPAC-Klassifizierung [105] (siehe Abschnitt 3.2), die typisch für Aktivkohlen ist. Der erste Anstieg bei niedrigen Partialdrücken ist ein Zeichen der Mikroporosität der Proben. Die nachfolgende Steigung und die Hystereseschleife geben Hinweise über die Anwesenheit von Mesoporen. Die Isothermen aller anderen Proben (OSA, SK1, SK2 und COL-2) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve der Probe OSPA. Der einzige Unterschied liegt im gesamten adsorbierten Volumen, das fast nur vom Mikroporenvolumen der Proben abhängt. In Bild 6.1(b) sind die Mikroporenradienverteilungen, die aus den Isothermen nach der Methode von Horvath-Kawazoe berechnet wurden, zu sehen. Die Proben OK und OSPA haben Maxima bei effektiven Porenradien bei  $r_p = 0,23 \text{ nm}$ , die anderen beiden weisen dagegen, wie auch aus der Isothermen zu entnehmen ist, sehr niedrige Mikroporenvolumina auf.

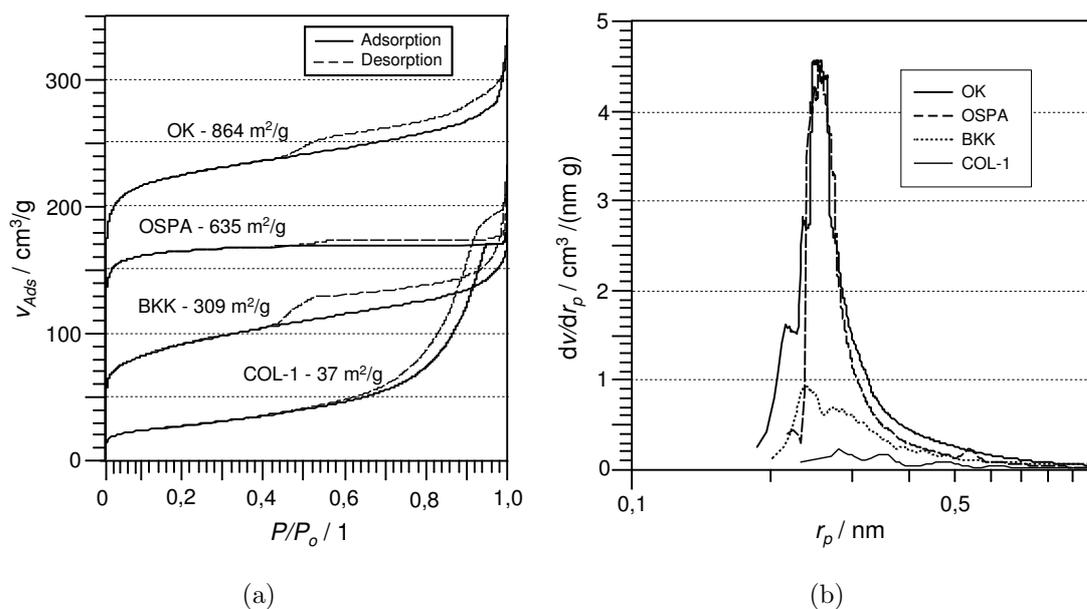


Bild 6-1:  $\text{N}_2$ -Sorptionisothermen bei 77 (a) und Mikroporenradienverteilung nach Horvath-Kawazoe (b) von Aktivkohlen und -koxen mit unterschiedlicher poröser Struktur.

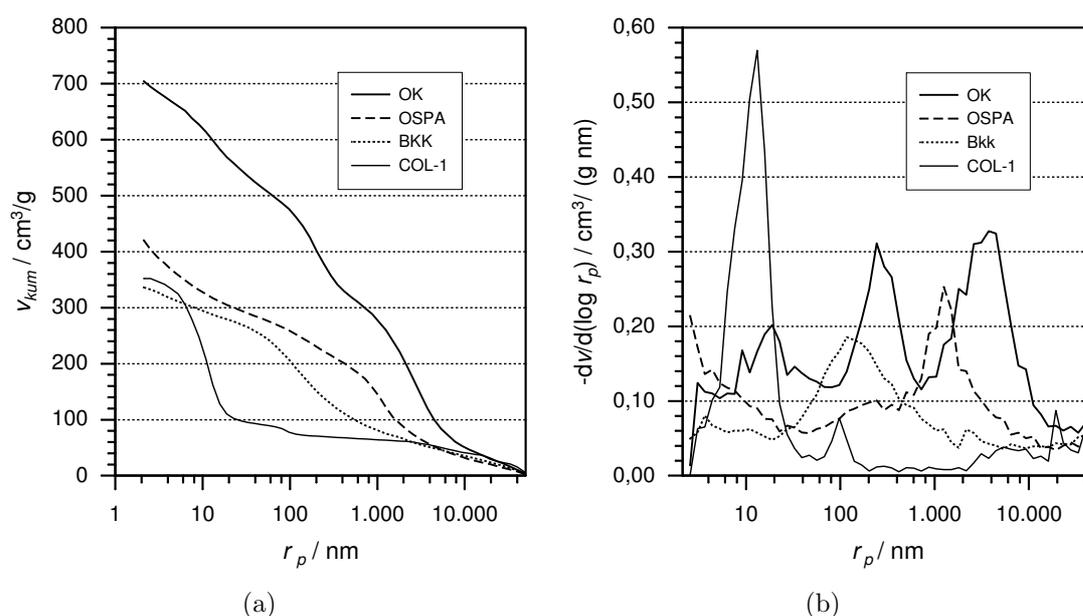


Bild 6-2: Kumuliertes Volumen (a) und Meso- und Makroporenradienverteilung (b) aus der Quecksilberintrusion von Aktivkohlen und -koks mit unterschiedlicher poröser Struktur.

Die Ergebnisse der Quecksilberintrusion sind in Bild 6-2 dargestellt. In Bild 6.2(a) ist das kumulierte Porenvolumen der Proben in Abhängigkeit von der Porengröße zu sehen. Die unterschiedlichen Meso- und Makroporenverteilungen sind in Bild 6.2(b) dargestellt. Hier wird der mesoporöse Charakter der Probe COL-1 deutlich. Die Probe OK weist das höchste kumulierte Volumen (fast 50 % mehr als bei den anderen Proben) und zwei Maxima im Makroporenbereich auf. Die Verteilung der Probe OSPA zeigt ebenso zwei Peaks, wobei der erste als ein Schulter zu erkennen ist. Der BKK weist dagegen nur einen Peak auf. Bei der gemahlten Probe SK-2 wurde eine Verminderung des Makroporenvolumens ab Poren mit Größe  $r_p > 4000 \text{ nm}$  im Vergleich mit der nicht gemahlten Probe SK-1 beobachtet. Meso- und Mikroporenvolumina und -verteilungen blieben dabei unverändert.

## 6.2 Festlegung der Versuchsparameter

Die Minderung von Stickstoffmonoxid wird in den vorliegenden Arbeit unter den Bedingungen der Rauchgasreinigung untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse und Schlussfolgerungen sollen als Beitrag zur Entwicklung von Prozessen dienen, die Alternativen zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) an Aktivkohle bzw. -koks mit Ammoniak als Reduktionsmittel bieten. Für die Auslegung des Festbetteaktors werden dann Temperaturen, Raum- und Leerrohrgeschwindigkeiten realisiert, die für die SCR mit Ammoniak typisch sind. Im folgenden werden die Bedingungen angegeben, die bei den Untersuchungen realisiert werden und die für die Konzeption und den Aufbau der Versuchsanlage notwendig sind.

Der Prozess wird bei Temperaturen betrieben, die nach dem Luftvorwärmer oder einer Rauchgasentschwefelungsanlage eines Kraftwerkes herrschen. Diese können zwischen 90 und 150 °C variieren [83, 100].

Die Konzentrationen an Stickstoffmonoxid, Sauerstoff und Wasserdampf werden anhand typischer Werte im Rauchgas einer kohlebetriebenen Feuerung gewählt (siehe Tabelle 6-1). Die mittlere  $\text{NO}_x$ -Rohgaskonzentration eines modernen Steinkohlenkraftwerks (mit Trockenentaschung) beträgt etwa 400 ppm [49].

Tabelle 6-1: Typische  $\text{NO}_x$ -,  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen eines Rauchgases von Stein- bzw. Braunkohlenfeuerungen [101]

Komponente	Steinkohle	Braunkohle
$\text{NO}_x$	200 - 1600 ppm	100 - 500 ppm
$\text{O}_2$	4 - 7 %	4 - 7 %
$\text{H}_2\text{O}$	3 - 8 %	8 - 24 %

Die Raumgeschwindigkeiten im Reaktor umfassen ein großes Spektrum. Nach Richter [78] können Raumgeschwindigkeiten zwischen 400 und 600  $\text{h}^{-1}$  realisiert werden. Schrod [100] gibt einen breiten Bereich zwischen 300 und 2000  $\text{h}^{-1}$  an. Bei den Untersuchungen der Bergbau-Forschung werden Raumgeschwindigkeiten zwischen 230 und 1700  $\text{h}^{-1}$  verwendet [7, 31, 49, 75] (Siehe Abschnitt 5 und Tabelle 5-3).

Die Leerrohrgeschwindigkeiten variieren zwischen 0,12 und 0,24 m/s bei den Untersuchungen der Bergbau-Forschung [7, 31, 49, 75] (siehe Tabelle 5-3). Bei den Untersuchungen zur NO-Adsorption wurden von Kong et al. [53], Zhu et al. [130] und Mochida et al. [68] Leerrohrgeschwindigkeiten zwischen 0,02 und 0,1 m/s verwendet (siehe Tabelle 5-4).

Die aus den o.g. Werten festgelegten experimentellen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Die Versuche werden bei Umgebungsdruck durchgeführt. Als mittlere Konditionen werden eine Temperatur von 120 °C und Konzentrationen von 800 ppm NO, 6 %  $\text{O}_2$  und 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  gewählt.

### 6.3 Versuchsanlage

Ein Fließbild der verwendeten Versuchsanlage ist in Bild 6-3 dargestellt. Sie besteht aus drei Teilen: Gasgemischaufbereitung, Reaktor und Analytik. Für die Ermittlung von Durchbruchkurven wird ein Integralreaktor gewählt. Dieser Reaktortyp bringt einige Probleme hinsichtlich Isothermie und Druckverlust. Jedoch lassen sich diese Schwierigkeiten durch geeignete Bauweise, gute Isolierung und entsprechende Auswahl der Versuchsparameter minimieren. Die Anlage wird so konzipiert, dass Pfropfenströmung und Isothermie im Reaktor angenommen werden können. Im Folgenden werden zunächst

Tabelle 6-2: Experimentelle Versuchsbedingungen

Modellgaszusammensetzung		
NO	200–1200	ppm
O <sub>2</sub>	0–12	%
H <sub>2</sub> O	0–20	%
N <sub>2</sub>	Rest	
T	100–150	°C
RG*	650–860	h <sup>-1</sup>
w <sub>o</sub> *	0,09–0,12	m/s

\*Bezogen auf Reaktorbedingungen

die Anforderungen, die für den Entwurf und Aufbau der Anlage zu beachten sind, präsentiert. Anschließend werden ihre Teile einzeln beschrieben.

Da Stickstoffmonoxid giftig ist und in Anwesenheit von Sauerstoff nach Gl. 5-26 zu dem korrosiven und noch giftigeren Stickstoffdioxid reagiert, müssen besondere Maßnahmen für seine Handhabung getroffen werden. Alle Leitungen und Verbindungen müssen auf Dichtheit geprüft und die Abgase immer zum Abzug abgeleitet werden.

Eine Änderung der Gaszusammensetzung des Modellgasgemisches und der Messergebnisse kann durch eine NO-Oxidation in den Leitungen und/oder durch die Lösung gebildeten Stickstoffdioxids im kondensierten Wasserdampf (siehe Gl. 5-48 bis 5-52) hervorgerufen werden. Die homogene Oxidation des NO läuft jedoch bei den untersuchten Temperaturen nicht so schnell ab. Bei 120 °C mit 6 Vol.% O<sub>2</sub> und 1000 ppm NO liegen nach 1 min 0,8 % des NO als NO<sub>2</sub> vor, nach 15 s sind es nur 0,2 % [52]. Durch ausreichend kurze Leitungen kann dann eine homogene NO-Oxidation verhindert werden. Der Innendurchmesser der verwendeten Schläuche beträgt 4 mm. Um Kondensation des Wasserdampfes zu vermeiden, werden alle Leitungen bis zum Reaktor und vom Reaktor bis zu den Gasanalysatoren beheizt.

Die NO-Oxidation wird vom Werkstoff der meisten Leitungen und Verbindungen, die in Kontakt mit dem Stickstoffmonoxid kommen, katalysiert. Außerdem wird durch die Einwirkung von NO<sub>2</sub> Rost gebildet. Dieser kann selbst als Katalysator der NO-Oxidation dienen oder Verstopfungen in den Leitungen verursachen. Als einsetzbare Materialien kommen Glas, Teflon und Edelstahl in Betracht. Nach Schott [99] haben diese Materialien eine sehr geringe katalytische Wirkung auf die Oxidation des NO, wobei die Wirkung in der Reihenfolge Glas, Teflon, Edelstahl steigt. Der Reaktor wird aus Duran<sup>®</sup>-Glas gefertigt. Sämtliche Leitungen, Ventile und Verbindungen, die in Kontakt mit NO kommen, sind aus Teflon oder Edelstahl. Für alle anderen Verbindungen und Schläuche werden einfachere Materialien (Messing, Silikon, PE, PVC) verwendet.

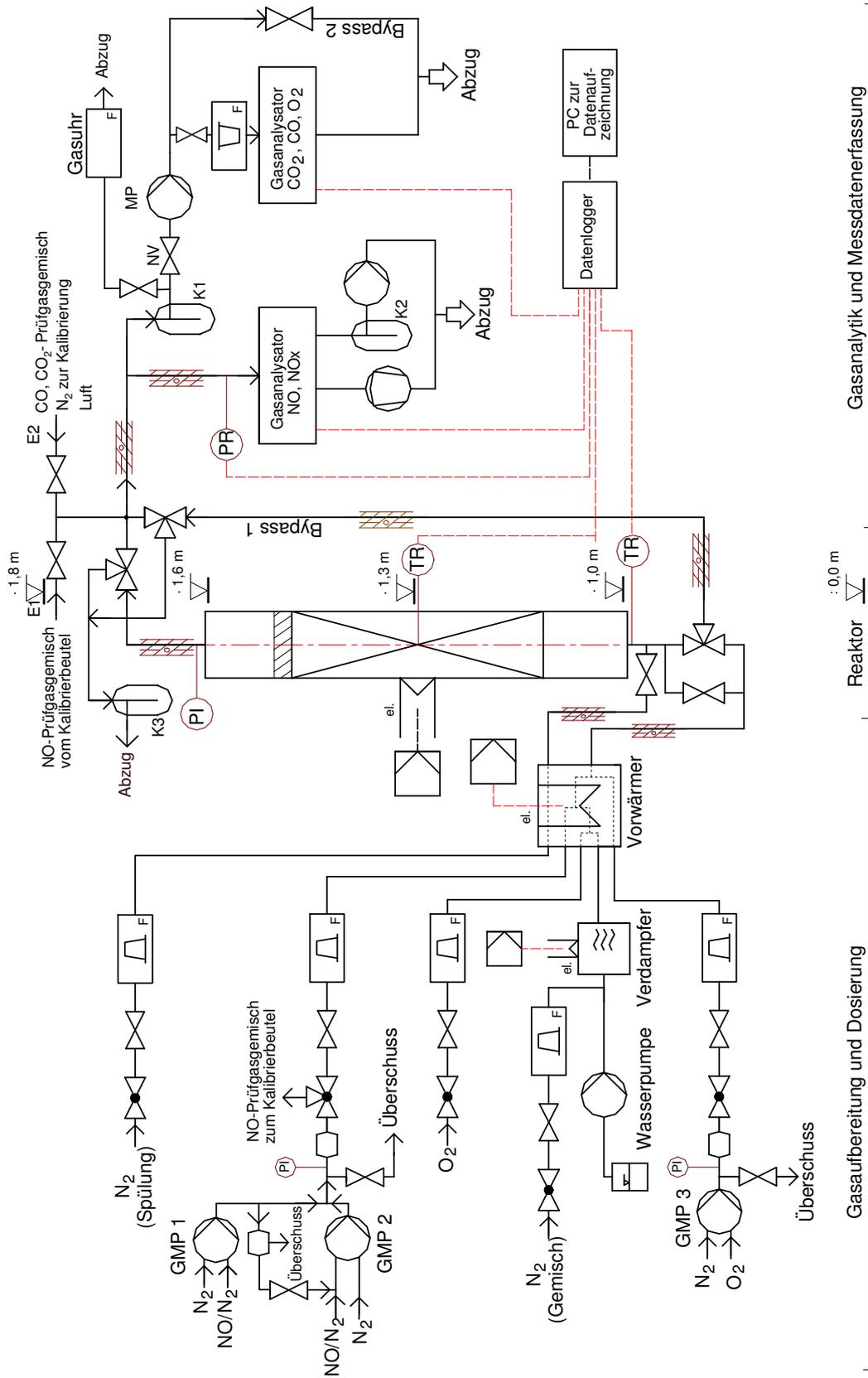


Bild 6-3: Versuchsanlage zur Untersuchung der Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle

Im folgenden werden die einzelnen Teile der Anlage im Detail beschrieben.

### 6.3.1 Modellgasaufbereitung

In der Gasaufbereitung wird das synthetische Modellgas hergestellt und auf Betriebstemperatur gebracht. Die Bereitstellung der Gase erfolgt in Druckgasflaschen. Das Stickstoffmonoxid wird zusammen mit Stickstoff als Gasgemisch (1,77 % NO in N<sub>2</sub>) geliefert. In Tabelle 6-3 sind die Hersteller und die Reinheiten der verwendeten Gase zu sehen.

Gasart	Hersteller
Stickstoffmonoxid 2.5 / Stickstoff 5.0	MESSER - Griesheim GmbH
Sauerstoff 4.5	WESTFALEN - Gas AG
Stickstoff 4.8	WESTFALEN - Gas AG

Tabelle 6-3: Verwendete Gasarten und Gasgemische

Die Einstellung der Volumenströme der einzelnen Gase erfolgt mittels Nadelventilen und Schwebekörperdurchflussmessern.

Die Stickstoffmonoxidkonzentration des Stickstoffmonoxid/Stickstoffgemisches wird mit zusätzlichem Stickstoff mittels eines Gasmischpumpensystems auf eine niedrigere Konzentration, die von der jeweiligen Gaszusammensetzung des Modellgases abhängt, gebracht. Dafür stehen zwei Gasmischpumpen DIGAMIX der Firma WÖSTHOFF der Typenreihen 5KA27/7a-F (Konzentrationen von 1% bis 10%) und 5KA18/7a-F (Konzentrationen von 10% bis 90%) zur Verfügung. Die Pumpen sind so angeschlossen, dass entweder eine oder beide in Reihe verwendet werden können. In Bild 6-3 sind sie als GMP 1 und GMP 2 gekennzeichnet. Nach den Gasmischpumpen wird ein Glasgefäß zur Dämpfung des pulsierenden Förderstromes geschaltet. Mit Hilfe dieser Einrichtung wird auch ein Prüfgasgemisch zur Kalibrierung des NO-Analysators (TECAN) hergestellt. Da die Förderung der Gasmischpumpen niedriger als der notwendige Durchfluss dieses Analysators ist, wird das Prüfgasgemisch zunächst in einen zuvor evakuierten Gasbeutel gebracht. Unmittelbar danach wird das Gemisch zur Kalibrierung geleitet. Um jedes Eindringen von Luftsauerstoff zu vermeiden, erfolgt dieses Prozedur in einem geschlossenen System (nicht in Bild 6-3 dargestellt).

Die Dosierung von Sauerstoff erfolgt über zwei Wege: ein Hauptweg über die Gasmischpumpe GMP 3, der nach dem gleichen Prinzip wie bei der Dosierung von Stickstoffmonoxid arbeitet; ein zusätzlicher Weg, bei dem Sauerstoff direkt aus dem Gasnetz zugeführt wird, wird nur bei Versuchen mit 12% O<sub>2</sub> verwendet, da der Durchfluss über den Hauptweg für die Einstellung dieser Konzentration zu gering ist.

Das System Gasmischpumpe-Nadelventil-Schwebekörperdurchflussmesser hat den Vorteil, dass die einzustellenden Durchflüsse größer sind als ohne Vorverdünnung. Größere

Durchflüsse sind einfacher zu regulieren. Außerdem ist die Förderung der Pumpen konstant, was die Einflüsse von Umgebungsbedingungen auf die durch Nadelventile und Schwebekörperdurchflussmesser eingestellten Durchflüsse minimiert.

Für die Zusammensetzung der mit den Pumpen erzeugten Gasgemische gibt der Hersteller einen maximalen relativen Fehler von 1 % für die Pumpe 2KM301/a-F und 0,5 % für die Pumpen 5KA27/7a-F und 5KA18/7a-F an. Von den mit den Gasmischpumpen erzeugten Gasgemischen wird jeweils ein Teil des Förderstromes benötigt. Der Überschuss wird zum Abzug geleitet. Die Pumpen sind mit Förderkolben ausgerüstet, so dass ein Überdruck von maximal 0,5 bar am Ausgang der Pumpen möglich ist. Dieser Überdruck wird mit Hilfe von zwei Druckaufnehmern der Fa. Leybold AG Modell CR090 und CM1000 gemessen.

Für die Erzeugung von Wasserdampf wird Wasser mittels einer Membrandosierpumpe der Firma Digital Dosing Typ DME 2-18 (Fördermenge: 2,5 ml/h bis 2,5 l/h und Messgenauigkeit:  $\pm 1\%$ ) dosiert und zusammen mit Stickstoff in einen Verdampfer geleitet. Die Verdampfungstemperatur beträgt ca. 300 °C. Durch ein Gefäß aus Edelstahl, das sich im Verdampfer befindet, werden die Pulsationen der Pumpe minimiert.

Die einzelnen Gemischen ( $\text{NO}/\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ) und der zusätzliche  $\text{O}_2$ -Durchfluss (wenn notwendig) passieren anschließend einen Vorwärmer, in dem das Gas gemischt und auf Versuchstemperatur gebracht wird. Der Vorwärmer besteht aus einer Mischvorrichtung aus in Spiralförmig gewickelten Leitungsrohren, die in einem mit Öl gefüllten Thermostatbad der Fa. HAAKE eingetaucht sind. Da die Oxidationsgeschwindigkeit des NO mit  $\text{O}_2$  bei höheren Temperaturen abnimmt, werden die einzelnen Gase zunächst getrennt voneinander auf Versuchstemperatur gebracht und anschließend gemischt. So wird eine Oxidation des NO vermieden. Über eine Bypassleitung (Bypass 1) kann die Modellgaszusammensetzung ohne Kontakt mit dem Reaktor ermittelt werden. Das hergestellte Gasgemisch wird von unten nach oben durch den Reaktor geleitet.

Ein getrennter Stickstoffstrom wird ebenso über ein Nadelventil und einen Schwebekörperdurchflussmesser eingestellt und durch den Vorwärmer geleitet. Dieser Strom wird am Anfang des Versuches zur Spülung des Reaktors und am Ende während der thermischen Desorption verwendet.

Die Leitungen vom Ausgang des Vorwärmers bis zum Reaktoreingang, sowie die Bypassleitung werden mittels Heizschnüren beheizt und durch PD-Regler auf Versuchstemperatur thermostatisiert.

### 6.3.2 Reaktor

Die Abmessungen des Reaktors werden so gewählt, dass Pfropfenströmung angenommen werden kann und Isothermie im Reaktor herrscht. Es müssen dann  $D_R/d_K$ - und

$H/d_K$ -Verhältnisse gewählt werden, die einerseits groß genug sind um eine radiale und axiale Dispersion im Reaktor vernachlässigen zu können, und andererseits klein genug sind, um den Reaktor isotherm zu betreiben und um Druckverluste durch das Festbett auf einem Minimum zu halten.

Der Reaktor wird von einem Rohrofen des Typs R50/3 der Fa. Weldotherm beheizt. Die Temperatur im Ofen wird mit einem PID-Regler der Fa. HORST GmbH Ref. HT MC1 geregelt.

Für die Festlegung der Abmessungen des Reaktors wurden folgende Aspekte berücksichtigt:

- Strömungsbedingungen nach Tabelle 6-2.
- Notwendige Durchflüsse der Gasanalysatoren.
- Abmessungen kommerzieller Glasrohre.
- Abmessungen des Rohrofens.
- Erfüllung der Kriterien des Abschnitts 4.2.2 zur Vernachlässigung der radialen und axialen Dispersion.

Die daraus ermittelten Abmessungen betragen 22 mm für den inneren Durchmesser und 520 mm für die maximale Schütthöhe. In Tabellen 6.4(a) und 6.4(b) sind die verwendeten Strömungsbedingungen und die Ergebnisse der Berechnungen mit diesen Abmessungen zusammengestellt. Die axialen und radialen Péclet-Zahlen wurden nach Gl. 4-10 und 4-11 bestimmt. Die Leerrohrgeschwindigkeit im Reaktor wird auf 0,1 m/s festgesetzt. Für die Berechnung der  $Re_{p,o}$  wird der Sauterdurchmesser der Aktivkohle OSPA5 verwendet (Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit konzentrieren sich auf diese Aktivkohle). Die Viskosität des Gasgemisches wird nach Lucas [63] bestimmt. Die Schmidt-Zahl wird mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten des Stickstoffmonoxids im Gemisch nach Gl. 4-22 und 4-23 ermittelt. Die Berechnungen erfolgten für die gewählten mittleren Werte von 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub> und 10 % H<sub>2</sub>O bei einer Temperatur von 120 °C.

Tabelle 6-4: Strömungsbedingungen im Reaktor und Ergebnisse der Berechnungen der effektiven axialen und radialen Péclet-Zahlen

(a)		(b)	
$D_R$	22 mm	$\nu_m$	25,9 cm <sup>2</sup> /s
$H$	520 mm	$D_{NO,m}$	0,337 cm <sup>2</sup> /s
$d_K$ (OSPA5)	0,96 mm	$Re_{p,o}$	3,71
$D_R/d_K$	15,5	$Sc$	0,77
$H/d_K$	366	$Pe_{eff,ax}$	3,13
$w_o$	0,1 m/s	$Pe_{eff,r}$	5,18
$RG$	692 h <sup>-1</sup>		
$\dot{V}_R$	2,28 l/min		

Anhand der Kriterien des Abschnitts 4.2.2 kann folgendes zusammengefasst werden: Die  $D_R/d_K$ - und  $H/d_K$ -Werte sind groß genug, um sowohl radiale als auch axiale Dispersion vernachlässigen zu können. Der Wert der effektiven axialen Péclet-Zahl ( $Pe_{eff,ax}$ ) ist größer als der asymptotische Wert von 2, so dass die Dispersion durch konvektive Quervermischung erfolgt und der Reaktor sich ideal verhält. Da der Wert der effektiven radialen Péclet-Zahl ( $Pe_{eff,r}$ ) unter dem asymptotischen Wert liegt, erfolgt die Dispersion durch molekulare Diffusion und konvektive Quervermischung. Diese ist dennoch normalerweise sehr klein und da das geometrische Kriterium  $D_R/d_K < 10$  (siehe Seite 18) erfüllt wird, wird diese für die Berechnungen ebenso vernachlässigt.

Um Temperaturunterschiede entlang des Reaktors zu minimieren, wurde ein Heizband um den unteren Teil des Reaktors gewickelt. Seine Temperatur wird getrennt von der Ofentemperatur mit einem PID-Regler der Fa. HORST Ref. HT MC1 reguliert. Damit konnte der Temperaturunterschied entlang des Reaktors auf  $\pm 2,5$  K reduziert werden. In radialer Richtung wurde einen Unterschied von max. 0,8 K zwischen der Mitte und der Wand des Reaktors ermittelt. Die Temperaturmessung im Reaktor erfolgt mit zwei NiCrNi-Thermoelementen mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Ihr Durchmesser wurde so klein wie möglich gewählt, um eventuelle Störungen in der Schüttung oder katalytische Effekte zu vermeiden.

Eine Glasfritte am unteren Teil des Reaktors dient als Träger der Schüttung und ermöglicht eine gleichmäßige Strömung am Anfang der Schüttung. Am oberen Teil des Bettes wird ein Filter aus Glaswolle eingesetzt, um das Produktgas von eventuell vorhandenen Aktivkohlefeinpartikeln zu befreien. Der Druckverlust im Reaktor wird mit einem Manometer ermittelt und beträgt  $\Delta P = 11$  mbar bei einem Durchfluss von 2,28 l/min, einer Temperatur von 120 °C und einer Schütthöhe von 520 mm. Dieser Wert ist hinreichend klein gegenüber dem atmosphärischen Druck, dass von isobaren Verhältnissen im Reaktor ausgegangen wird.

### 6.3.3 Gasanalytik

Die Gase, die durch den Reaktor und die Bypassleitung 1 strömen, können entweder zu den Gasanalysatoren oder zum Abzug geleitet werden. Das System ist so konzipiert, dass beide Linien gleichzeitig getrennt voneinander betrieben werden können. Die Umschaltung erfolgt über zwei 3-Wege-Ventile der Fa. Swagelok Ref. SS-62XTS6MM-F4, die wie der Rest der Leitungen auf Versuchstemperatur aufgeheizt werden. Hier befinden sich auch zwei Eingänge (E1 und E2) für Prüfgasgemische. Der Eingang E2 wird auch als Ausgang verwendet.

Die Messung von NO erfolgt mit einem Gerät der Firma Tecan A.G., die Konzentrationen von CO<sub>2</sub>, CO und O<sub>2</sub> werden mit einem Gerät der Firma Fisher-Rosemount erfasst. In Tabelle 6-5 sind die verwendeten Gasanalysatoren und die Messprinzipien zu sehen.

Tabelle 6-5: Verwendete Gasanalysatoren

Messkomponente	Messprinzip	Modell	Hersteller
NO/NO <sub>x</sub>	Chemiluminiszenz	CLD 502	Tecan A.G.
O <sub>2</sub>	Paramagnetismus	NGA 2000	Fisher-Rosemount
CO <sub>2</sub>	Infrarotadsorption	NGA 2000	Fisher-Rosemount
CO	Infrarotadsorption	NGA 2000	Fisher-Rosemount

Die Messung von NO und NO<sub>x</sub> erfolgt über sechs Messbereiche zwischen 0...50 ppm bis 0...10000 ppm mit einer Messgenauigkeit von 1% vom jeweiligen Endwert. Das Gerät muss mindestens drei Stunden vor Anfang eines Versuches in Betrieb genommen werden. Während der Messreihen blieb das Gerät stets im Betrieb.

Da die Chemiluminiszenz auf einer Lichtdetektion basiert, muss der Nullpunkt des Gerätes nicht kalibriert werden. Die Empfindlichkeit wird mit dem geschlossenen System mit Kalibrierbeutel, das auf Seite 77 beschrieben wird, kalibriert. Dabei werden je nach Versuchsbedingungen die Messbereiche, die für die Messung verwendet werden, einzeln kalibriert.

Die Anwesenheit von Wasserdampf im Messgas ruft eine starke Signalverminderung des NO-Analysators (TECAN) hervor. Basierend auf einer Versuchsreihe, in der die Wasserdampfkonzentration zwischen 0 und 20% und die NO-Konzentration zwischen 400 und 1200 ppm variiert wurde, konnte eine Gleichung erstellt werden, mit der eine Querempfindlichkeitskorrektur erfolgte. Bei 20% H<sub>2</sub>O und 400 ppm wird zum Beispiel eine Signalverminderung von 20% ermittelt, bei 10% H<sub>2</sub>O sinkt diese auf 15%. Die Werte werden bei höheren NO-Konzentrationen niedriger. Sauerstoff und Kohlendioxid rufen ebenso eine Signalverminderung des Analysators hervor. Diese ist jedoch bei den verwendeten Sauerstoffkonzentrationen und den sehr kleinen entstandenen Mengen an Kohlendioxid vernachlässigbar.

Die Messung von CO und CO<sub>2</sub> erfolgt über die nichtdispersive Infrarotabsorption. Jeder Kanal hat vier Messbereiche. Für die CO<sub>2</sub>-Messung verfügt das Gerät über zwei Messkanäle mit Messbereichen von 0...100 ppm bis 0...2000 ppm und von 0...1% bis 0...20%. Für die CO-Messung stehen Messbereiche von 0...100 ppm bis 0...5000 ppm zur Verfügung. Die Messgenauigkeit liegt bei 1% des eingesetzten Messbereichsendwertes. Die Kalibrierung erfolgt mit einem Prüfgasgemisch mit 4840 ppm CO und 1880 ppm CO<sub>2</sub>. Für den zweiten Messkanal des CO<sub>2</sub> wird eine Gasmischpumpe eingesetzt.

Die Sauerstoffkonzentration wird durch das paramagnetische Messprinzip ermittelt. Für die Messung stehen vier Messbereiche von 0...5% bis 0...100% zur Verfügung. Die Messgenauigkeit beträgt 1% bezogen auf den Messbereichsendwert. Die Kalibrierung

erfolgt mit Umgebungsluft. Um die Kalibrierung im Bereich von 6 Vol.% O<sub>2</sub> durchzuführen, wird gelegentlich eine Gasmischpumpe eingesetzt.

Die Anwesenheit von NO im Messgas ruft eine Erhöhung des Nullpunktes bei den CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>-Messungen hervor. Diese Erhöhung ist jedoch bei den niedrigen NO-Konzentrationen sehr klein. Mit 800 ppm NO wurde durch eigene Messungen eine Erhöhung im CO<sub>2</sub>-Signal von 2 ppm, im CO-Signal von 0,7 ppm und im O<sub>2</sub>-Signal von 0,055 % beobachtet. Bei den verwendeten O<sub>2</sub>-Konzentrationen kann die Querempfindlichkeit vernachlässigt werden.

Die Analysatoren werden parallel angeschlossen. Der NO-Analysator erlaubt die Analyse feuchter Gase, daher werden die Leitungen bis zum NO-Analysator beheizt. Der Analysator selbst hat Heizelemente für die inneren Leitungen und zwei Pumpen für das Messgas. Der benötigte Durchfluss beträgt 1,2 l/min. Am Eingang des Analysators wird der Druck mit einem Druckaufnehmer der Fa. Leybold AG Ref.CM1000 gemessen. Das Messgas wird am Ausgang im Kühler K2 getrocknet und gekühlt und anschließend zum Abzug geleitet.

Für die Messung mit dem Fisher-Rosemount-Analysator muss das Messgas trocken und bei maximal 55 °C sein. Das Gas wird dann zunächst durch den Kühler K1 geleitet. Mit Hilfe einer Membranpumpe (MP) der Fa. KNF Neuberger, Modell NMP 30 KNDC und einem vorgeschalteten Nadelventil (NV) wird das Messgas zum Analysator geleitet. Der zulässige Durchfluss dieses Analysators liegt zwischen 0,2 und 1,0 l/min. Zur Regelung des Gasstroms ist ein Schwebekörperdurchflussmesser mit Dosierventil der Fa. Rota Yokogawa, Modell RAG 41 installiert. Überschüssiges Gas wird über einen Bypass (Bypass 2) abgeleitet.

Nach dem Kühler K1 kann das Messgas zur Durchflussmessung mit einem Gaszähler der Fa. ELSTER HANDEL GmbH Modell 63003305 geleitet werden. Die Messdaten der Analysatoren, der Thermoelemente und der Druckaufnehmer werden von einem Datenlogger der Fa. Hewlett Packard, Modell 34970A aufgenommen und an einen Rechner übertragen. Dort werden die Daten unter Verwendung des Datenverarbeitungsprogramms HPVee 6.01 der Fa. Hewlett Packard aufbereitet und gespeichert.

Die Kühler (K1, K2 und K3) werden mit Kühlwasser gekühlt. Das Wasser durchläuft die Kühler im Kreislauf mit Hilfe eines Kryostats der Fa. HAAKE des Typs N3. Die Temperatur des Kryostats wird auf 7 °C eingestellt.

### 6.3.4 Charakterisierung der Anlage

Vor der Durchführung der Versuche wurde zunächst das Verhalten der Anlage im Hinblick auf eine mögliche homogene Oxidation von NO durch die Anwesenheit von O<sub>2</sub> im Modellgas und auf die Konstanzhaltung der Konzentrationen der einzelnen Kompo-

nenen des Gasgemisches während der Versuchsdauer geprüft. Es wurden dann zunächst Versuche durchgeführt, in denen der Reaktor entweder leer oder gefüllt mit Glassplittern eingesetzt wurde. Aus diesen Messungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Eine homogene Oxidation des NO, wenn das Modellgas durch den leeren Reaktor strömte, wurde nicht beobachtet. In einem Versuch, in dem die Sauerstoffkonzentration stufenweise von 0 auf 12% erhöht wurde, wurde keine Änderung am Signal des NO-Analysators (Tecan) festgestellt. Eine homogene Oxidation des NO in den Leitungen und im Reaktor wird ausgeschlossen.
- Die NO- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Modellgas bleiben während der Versuchsdauer annähernd konstant. Für die NO-Konzentration wurde eine maximale Änderung von 2% und für die O<sub>2</sub>-Konzentration von 5% nach 24 h festgestellt.

## 6.4 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erfolgt in vier Hauptschritten:

1. Vorbereitung: Ausheizung der Aktivkohle und Herstellung des Gasgemisches.
2. Beladung und Reaktion.
3. Desorption bei Versuchstemperatur.
4. Desorption bis 400 °C.

In Bild 6-4 ist eine schematische Darstellung des Versuchsablaufes zu sehen.

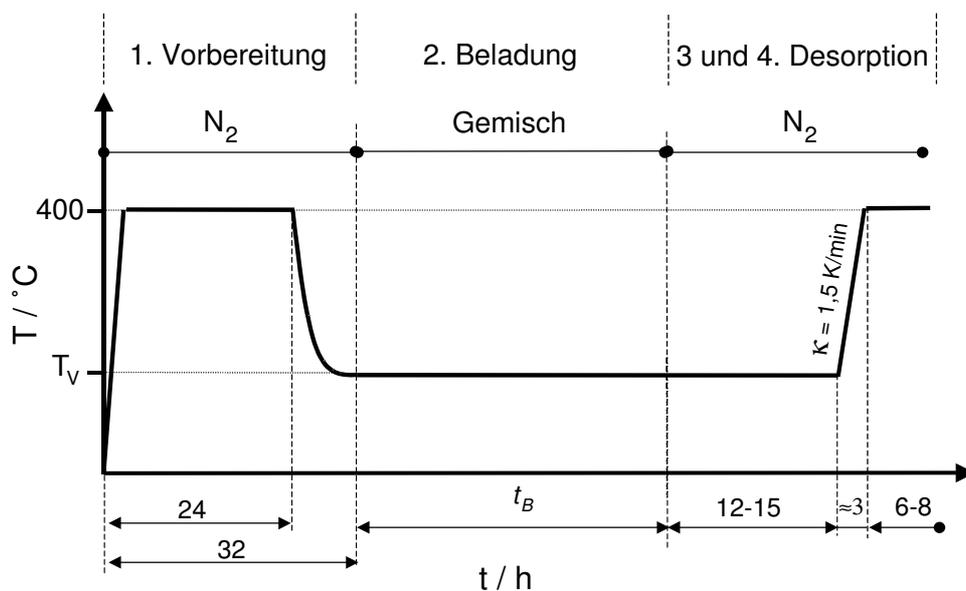


Bild 6-4: Schematische Darstellung des Versuchsablaufes

Beim leeren Reaktor werden die zwei Thermoelemente für die Temperaturmessung am unteren Ende und in der Mitte des Reaktors positioniert. Der Reaktor wird mit dem

jeweiligen Adsorbens bis zur gewünschten Betthöhe gefüllt. Anschließend wird der Reaktor in den Ofen eingebracht, am System angeschlossen und auf Dichtheit geprüft.

Die Aktivkohle wird unter einem Stickstoffdurchfluss von 0,4 l/min 24 h bei 400 °C ausgeheizt und anschließend auf Versuchstemperatur gebracht. Dadurch sollen Vorbeladungen wie z.B. Wasser aus der Luftfeuchtigkeit und eventuell vorhandenes CO<sub>2</sub> und CO, die bei dieser Temperatur desorbieren, entfernt werden. Die Temperatur von 400 °C wird unter Berücksichtigung der späteren Desorption gewählt. Anhand der Ergebnisse der Literaturübersicht desorbieren das Stickstoffmonoxid und eventuell gebildetes Stickstoffdioxid bis 400 °C [6, 7, 61, 66, 126, 130]. Für diese Prozedur wird die getrennte Leitung der N<sub>2</sub>-Spülung verwendet. Der Stickstoff mit den desorbierten Verunreinigungen wird durch den Kühler K3 zum Abzug geleitet. Die Leitungen der einzelnen Gase des Gemisches und die Gasanalysatoren stehen dabei zur Herstellung des Modellgasgemisches zur Verfügung.

Die Gasgemischvorbereitung beginnt am Ende der Ausheizung, wenn der Reaktor sich der Versuchstemperatur annähert. Je nach Versuchsparametern und Umgebungsbedingungen wird der notwendige Durchfluss berechnet. Dieser wird zunächst in der Leitung der N<sub>2</sub>-Spülung eingestellt, um Druck- und Temperaturschwankungen beim späteren Umschaltung zum Modellgasgemisch zu vermeiden. Die Einstellung erfolgt mit Hilfe des Gaszählers und des Systems Schwebekörperdurchflussmesser-Nadelventil am Anfang der Leitung.

Nach der Kalibrierung der Gasanalysatoren wird mit Stickstoff durch die Leitung „N<sub>2</sub> (Gemisch)“ der notwendige gesamte Durchfluss zugeführt. Die Einstellung erfolgt ebenso wie bei der N<sub>2</sub>-Spülung. Da die Durchflussmessung und die Analytik nicht gleichzeitig betrieben werden können, müssen der NO-Analysator und die Membranpumpe (MP) für die Messung vom System getrennt werden.

Nach der Messung werden die Gasanalysatoren wieder an das System angeschlossen. Der Durchfluss wird dann anschließend mit Hilfe des Nadelventils (NV) und des Ventils des Bypasses 2 so eingestellt, dass am Eingang des NO-Analysators Umgebungsdruck herrscht. Die anderen Komponenten des Gemisches werden dann allmählich einzeln zudosiert. Der N<sub>2</sub>-Durchfluss wird dabei gleichzeitig reduziert, bis am jeweiligen Analysator die gewünschte Konzentration erreicht wird und Umgebungsdruck im System herrscht. Die Verminderung der NO-Konzentration aufgrund der Anwesenheit vom Wasserdampf und die Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration, die durch das Auskondensieren des Wasserdampfs hervorgerufen wird, werden für die Einstellung berücksichtigt.

Wenn im Reaktor die Versuchstemperatur erreicht ist, erfolgt die Umschaltung von N<sub>2</sub>-Spülung auf Gasgemisch. Die Aktivkohle wird dann für eine Beladungszeit, die je nach Versuch vorgegeben ist, von dem Gasgemisch durchströmt. Während der Beladung wird keine Änderung der einzelnen Durchflüsse vorgenommen. Am Ende der Beladung wird

das Gasgemisch, zur Überprüfung seiner Zusammensetzung, wieder durch den Bypass direkt zu den Gasanalysatoren geleitet.

Direkt danach erfolgt die Desorption der beladenen Aktivkohle. Der Reaktor wird mit dem für den Versuch berechneten gesamten Durchfluss mit  $N_2$  gespült. Die Konzentrationen an  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $O_2$  im Desorptionsgas werden dabei kontinuierlich gemessen. Zunächst erfolgt die Desorption bei Versuchstemperatur. Die Temperatur im Reaktor wird solange konstant gehalten, bis die Konzentrationen der einzelnen Komponenten auf ca. 0 sinken. Dies kann von 12 bis zu 15 h dauern. Anschließend wird die Temperatur mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1,5 K/min auf 400 °C erhöht und auf diesem Niveau 6 bis 8 h konstant gehalten. Zum Schluss wird der Durchfluss der  $N_2$ -Spülung gemessen.

## 6.5 Versuchsplanung

In dieser Arbeit sollen anhand der Messung von Durchbruchkurven und Desorptionsversuchen die Vorgänge, die bei der Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohlen und -koxen ablaufen, untersucht werden. Aus den Versuchsergebnissen sollen Schlussfolgerungen auf mögliche Mechanismen gezogen werden sowie Parameter, die für eine mathematische Beschreibung des Prozesses erforderlich sind, berechnet werden können. Deswegen müssen neben der Reaktionskinetik auch noch Adsorptionsgleichgewicht und -kinetik ermittelt werden. Die durchgeführte Versuchsreihe enthält die vier Module, die im Bild 6-5 zu sehen sind.

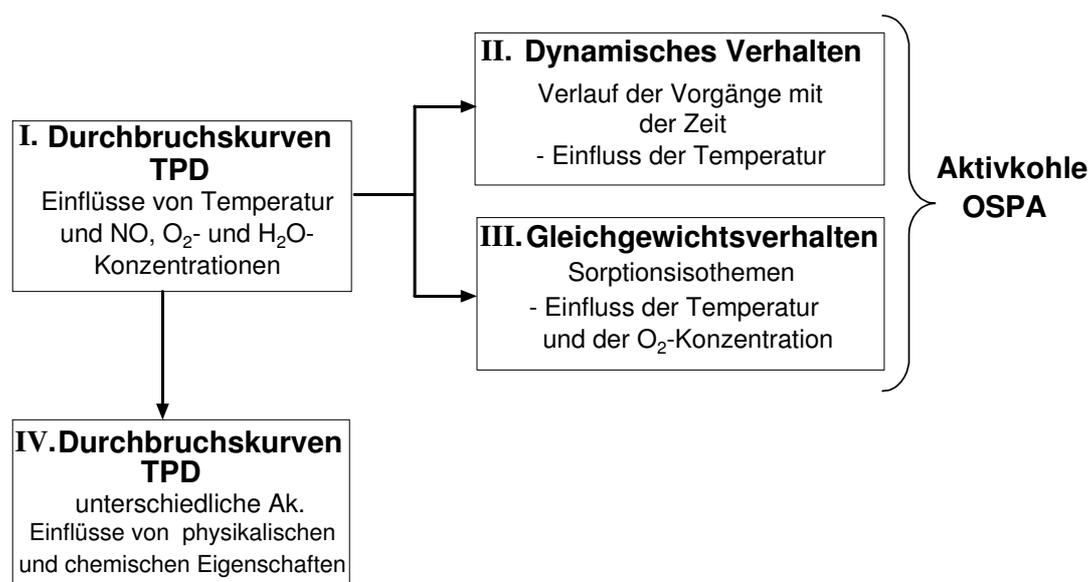


Bild 6-5: Schematische Darstellung der Versuchsmodule

Die Module I bis III werden mit der Aktivkohle OSPA durchgeführt. Bei allen Versuchen werden neue frische Proben aus einer Charge eingesetzt. Die Strömungsbedingungen des

Versuches der Module I und II sind in Tabellen 6.4(a) und 6.4(b) zu sehen. Bedingt durch Unterschiede beim Füllen des Reaktors variiert die eingesetzte Masse zwischen 90 und 95 g. Im Modul I werden Durchbruchkurven mit einer Variation der Temperatur und der Zusammensetzung des Modellgases aufgenommen. Im Modul II werden Versuche durchgeführt, die bei bestimmten Beladungszeiten abgebrochen werden. Dies ermöglicht die Untersuchung der Änderung der ablaufenden Vorgänge mit der Zeit.

Die Versuche des Moduls III dienen zur Bestimmung von NO-Sorptionsisothermen. Da hier nur das Gleichgewicht betrachtet wird, wird eine Masse von nur 2 g verwendet. Die realisierte Schütthöhe beträgt 15 mm. Wegen der niedrigen Schütthöhe stellt sich schneller die Eingangskonzentration entlang der Schüttung ein, so dass der Gleichgewichtszustand schneller erreicht wird. Bei diesen Untersuchungen wird die gleiche Leerrohrgeschwindigkeit verwendet wie bei den Modulen I und II.

Bei dem Modul IV werden Versuche mit den Aktivkohlen und -koksen OSA, OK, BKK, SK-1, SK-2, COL-1 und COL-2 durchgeführt. Die Temperatur, die Modellgaszusammensetzung, die Betthöhe, die mittlere Verweilzeit und die Beladungszeit werden bei allen Versuchen konstant gehalten. Diese Messungen dienen zur Identifizierung der Einflüsse physikalischer und chemischer Eigenschaften der Aktivkohlen und -kokse auf die ablaufenden Vorgänge sowie zum Vergleich zwischen dem Verhalten kommerzieller Aktivkohlen mit dem am ITE hergestellter Aktivkohlen aus Ölpalmschalen.

Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Versuchsparameter wird zusammen mit der Darstellung der Ergebnisse und ihrer Diskussion im folgenden Kapitel erfolgen. Zum Schluss dieses Kapitels wird das Vorgehen zu Bestimmung der adsorbierten und reduzierten NO-Mengen dargestellt.

## 6.6 Bestimmung der adsorbierten und reduzierten Stickstoffmonoxid-Mengen

Das entscheidende Problem bei der vorliegenden Untersuchungen ist der simultane Ablauf von NO-Adsorption und -Reaktion an der Aktivkohle. Um Rückschlüsse über den Ablauf und die Zusammenhänge der Vorgänge ziehen zu können, müssen diese getrennt voneinander betrachtet werden.

Die aus der Durchbruchkurven ermittelte verminderte NO-Menge entspricht der Summe aus adsorbiertem und umgesetzttem NO. CO und CO<sub>2</sub> werden einerseits bei der NO-Reduktion und andererseits durch O<sub>2</sub>-Vergasung gebildet. Die meisten gebildeten CO- und CO<sub>2</sub>-Moleküle bleiben dennoch bei den untersuchten Temperaturen als C(O)- und C(O<sub>2</sub>)-Komplexe an der Oberfläche der Kohle adsorbiert. Eine Bildung von N<sub>2</sub> kann nicht verfolgt werden, da als Trägergas N<sub>2</sub> verwendet wird. Eine Trennung der Prozesse kann dann aus dieser einzelnen Messung nicht erfolgen.

Wie schon erwähnt, wurde die Temperatur von 400 °C unter Berücksichtigung des Desorptionsschrittes gewählt. Dabei werden bis 400 °C alle Stickstoffoxide aus der Aktivkohle desorbiert. Eine Trennung der Prozesse kann dann aus einer Bilanz zwischen den erhaltenen NO-Mengen aus den Desorptionsversuchen und aus den Durchbruchkurven erfolgen. Dies ist in Bild 6-6 graphisch dargestellt.

Als Approximation wird angenommen, dass während der Desorption keine Reduktion der desorbierten Stickstoffoxide zu N<sub>2</sub> stattfindet. Diese Annahme beruht auf Ergebnissen der Literaturübersicht (Kapitel 5). Nach Yang et al. [127] und Suzuki et al. [110] findet an der Oberfläche der Aktivkohle in Abwesenheit von Sauerstoff eine Reduktion von eventuell gebildetem NO<sub>2</sub> zu NO und nicht zu N<sub>2</sub> statt. Becker [7] stellt fest, dass bei der Desorption eine Reduktion von NO zu N<sub>2</sub> stattfindet. Diese ist dennoch nach [79] vernachlässigbar.

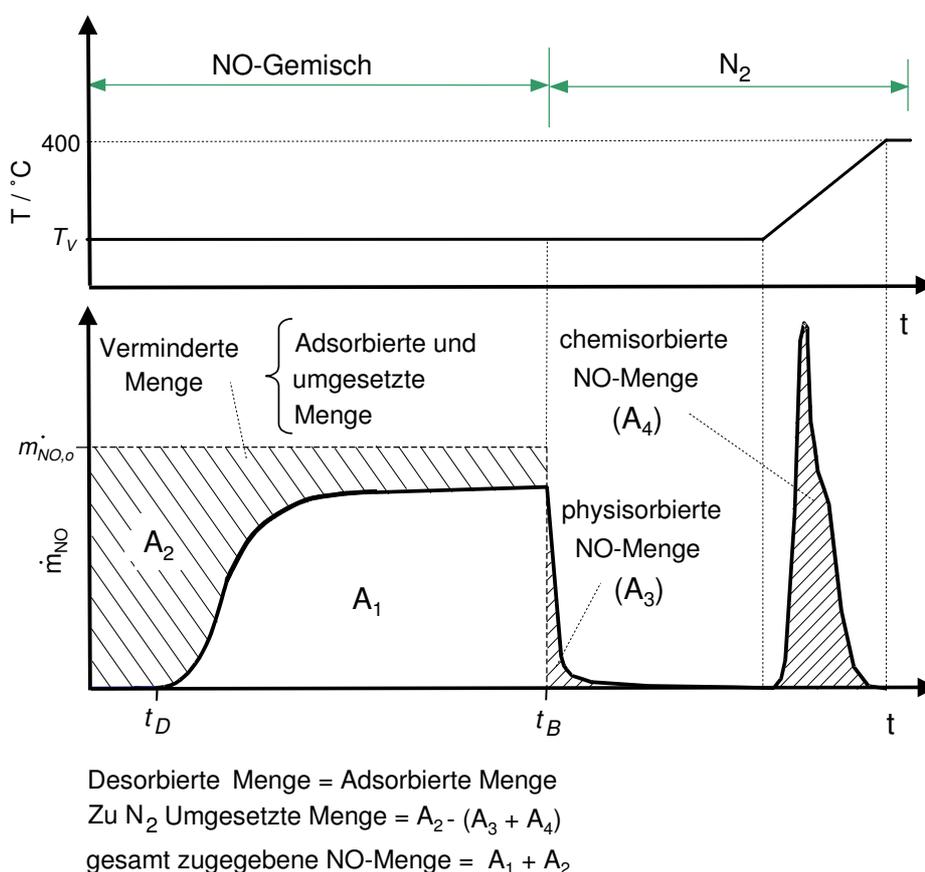


Bild 6-6: Bestimmung der adsorbierten und reduzierten NO-Mengen

NO-Spezies, die bei Versuchstemperatur desorbieren, werden wegen der niedrigen Adsorptionskräfte und des reversiblen Charakters der Sorption als physisorbierte NO-Spezies betrachtet. Die bei höheren Temperaturen desorbierten NO-Spezies stellen Spezies dar, die stärker an der Aktivkohle gebunden sind. Diese werden als chemisorbierte NO-Spezies betrachtet. Die Summe von physisorbiertem und chemisorbiertem NO ent-

spricht der insgesamt adsorbierten NO-Menge. Die bei der Desorption ermittelten CO und CO<sub>2</sub>-Mengen stammen einerseits aus instabilen (Desorption bei Versuchstemperatur) und stabilen Sauerstoffkomplexen (Desorption bis 400 °C), die an der Oberfläche der Kohle nach der Beladung vorhanden sind, und andererseits aus der eventuellen NO<sub>2</sub> Reduktion zu NO nach Gl. 6-1 und 6-2. Stabile Komplexe stellen nur den Teil dar, der bis 400 °C desorbiert. Sauerstoffkomplexe werden erst bei Temperaturen über 1000 °C vollständig desorbiert.



# 7 Darstellung der Versuchsergebnisse und Diskussion

## 7.1 Einflüsse der Temperatur und der Modellgaszusammensetzung (Modul I)

Das Versuchsprogramm des Moduls I ist in Bild 7-1 dargestellt. In den Tabellen (a), (b) und (c) sind die Versuche dargestellt, bei denen die Temperatur und die NO-, O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen im Modellgas variiert werden. Zusätzliche Information über die Reaktions- und Adsorptionsmechanismen werden durch die Versuche der Tabelle (d) erhalten. Diese umfassen Versuche, bei denen weder O<sub>2</sub> noch H<sub>2</sub>O im Modellgas anwesend sind und bei denen die Bildung von CO und CO<sub>2</sub> durch die alleinige Wirkung von O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O ermittelt wird. Tabelle (e) zeigt zwei Versuche, die bei einer Temperatur von 200 °C und nicht wie üblich bei 400 °C ausgeheizt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche liefern Information über die Rolle vorhandener Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche der Kohle.

### 7.1.1 Einfluss der Temperatur und der NO-Eingangskonzentration

Bild 7-2 zeigt die ermittelten NO-Durchbruchskurven bei 100, 120 und 150 °C mit einer konstanten Modellgaszusammensetzung von 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub> und 10 % H<sub>2</sub>O. Bei 150 °C steigt nach dem Durchbruch die NO-Konzentration zunächst sehr schnell und danach immer langsamer an, so dass nach ca. 10 h ein stationärer Zustand erreicht wird. Die Kurven bei 100 und 120 °C wiesen ebenfalls am Anfang einen schnellen Anstieg auf, aber in dem Moment, in dem anscheinend ein stationärer Zustand erreicht wird, bildet sich ein Maximum und die NO-Konzentration fängt an zu sinken. Danach steigt die NO-Konzentration wieder langsam an und strebt einem stationären Zustand zu. Bei diesen Kurven wird nach 24 h kein stationärer Zustand erreicht.

Der Verlauf der Kurven kann, wie Becker [7] es vorgeschlagen hat, in zwei Bereiche eingeteilt werden. Ein Bereich, der sich bis zum ersten Maximum der Kurven bei 100 und 120 °C erstreckt, und einer, der den nachfolgenden Verlauf umfasst. Aus der Steigung der Kurven im ersten Bereich kann vermutet werden, dass der Einfluss der Diffusion maßgeblich für den Prozess in diesem Bereich ist. Bei einem diffusionsbestimmten Prozess werden, wegen der Zunahme des Diffusionskoeffizienten, mit einer Erhöhung der Temperatur die Vorgänge schneller, so dass die Steigung der Durchbruchskurven größer

(a) Änderung der Temperatur und NO-Konzentration.  
Konstant: 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

		NO / ppm		
		400	800	1200
T / °C	100	X	X	X
	120	X	X	X
	150	X	X	X

(b) Änderung der O<sub>2</sub>-Konzentration.  
Konstant: T = 120 °C  
800 ppm NO, 10 % H<sub>2</sub>O

O <sub>2</sub> / %			
0	4	7	12
X	X	X	X

(c) Änderung der H<sub>2</sub>O-Konzentration.  
Konstant: T = 120 °C  
800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub>

H <sub>2</sub> O / %			
0	5	10	20
X	X	X	X

---

(d) Ausheizung bis 400 °C.  
T = 120 °C

NO/ppm	O <sub>2</sub> /%	H <sub>2</sub> O/%
800	0	0
0	6	0
0	0	10
0	6	10

→ auch bei 100 und 150 °C

(e) Ausheizung bis 200 °C.  
T = 120 °C

NO/ppm	O <sub>2</sub> /%	H <sub>2</sub> O/%
800	0	0
800	6	10

Bild 7-1: Versuchsreihe des Moduls I.

wird. Dieses Verhalten ist in Bild 7-2 zu erkennen.

Die Durchbruchzeiten verschieben sich mit einer Erhöhung der Temperatur von 120 auf 150 °C, wie es bei einer physikalischen Adsorption zu erwarten ist, zu niedrigeren Werten. Die Kurve bei 100 °C weist dagegen eine Durchbruchzeit auf, die leicht niedriger ist als die bei 120 °C. Bei Versuchen mit 1200 und 400 ppm NO werden die gleiche Tendenzen erhalten.

Der Anstieg der Kurven erfolgt bis zu einer NO-Konzentration, die mit einer Erhöhung der Temperatur ansteigt. Der Umsatzgrad des Prozesses ( $\alpha_{NO}$ ), der nach Gleichung 7-1 definiert wird, sinkt mit einer Erhöhung der Temperatur.

$$\alpha_{NO} = 1 - \frac{c_{NO,e}}{c_{NO,o}} \quad (7-1)$$

Während des Prozesses findet dann ein Vorgang statt, der bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt abläuft. Wie in der Literaturübersicht detailliert präsentiert wird, wird an der Aktivkohle in Anwesenheit von O<sub>2</sub> nach Gl. 5-26 NO katalytisch zu NO<sub>2</sub> oxidiert. Bei der Reaktion wird bei niedrigen Temperaturen die Produktbildung bevorzugt. Bei den vorliegenden Untersuchungen wird dennoch kein NO<sub>2</sub> ermittelt. Wenn NO<sub>2</sub> gebildet wird, bleibt dieses zunächst an der Aktivkohle adsorbiert und wird bei der Desorption zu NO reduziert. Solches Verhalten wurde bei Riese [86], Zusuki et al. [110], Yang et al.

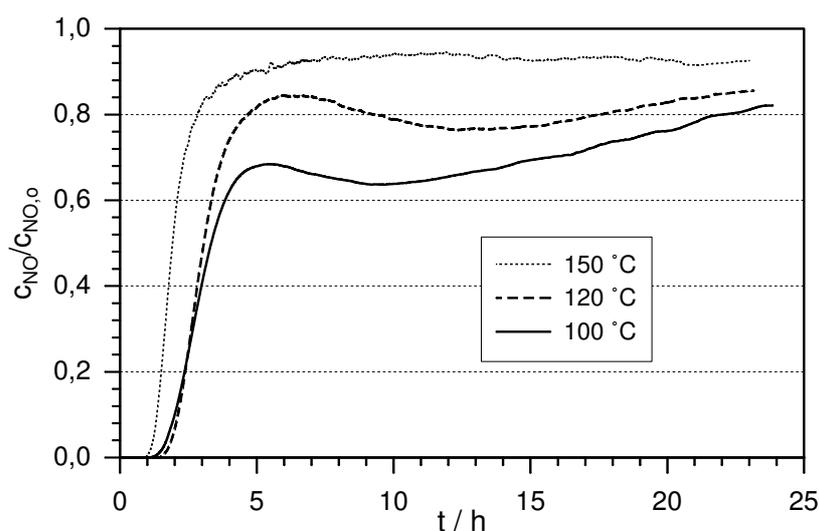


Bild 7-2: Einfluss der Temperatur auf die NO-Durchbruchskurven. Konstant: 800 ppm NO; 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O.

[127] und Mochida et al. [68] beobachtet. In ihren Untersuchungen schlagen Mochida et al. [68] vor, dass an den von Ihnen verwendeten Aktivkohlefasern reduktive und nicht-reduktive Plätze für die NO<sub>2</sub>-Adsorption existieren. Es ist dann anzunehmen, dass die verwendete Aktivkohle OSPA nur reduktive Plätze für die NO<sub>2</sub>-Adsorption besitzt.

Die leicht absinkende Durchbruchzeit bei 100 °C kann auf die erhöhte NO<sub>2</sub>-Bildung bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt werden. NO<sub>2</sub> besitzt wegen seiner höheren Molmasse ein höheres Adsorptionspotential als das NO. Durch die erhöhte NO<sub>2</sub>-Bildung und nachfolgende Adsorption wird die Sättigung der Aktivkohle bei niedrigen Temperaturen schneller erreicht, was zu kleineren Durchbruchzeiten führen kann.

Im zweiten Bereich der Kurven wird der Prozess von einem Vorgang bestimmt, der langsamer als der Vorgang im ersten Bereich abläuft. Das Absinken der NO-Konzentration bei 100 und 120 °C findet statt, wenn die Beladung der Aktivkohle sich einer ersten Sättigung annähert. In diesem Punkt findet eine Beschleunigung der NO-Umsetzung statt, was zum Absinken der NO-Konzentration führt. Ein ähnlicher Verlauf wurde von Mochida et al. [68] ermittelt. Sie stellten allerdings keinen weiteren Anstieg der NO-Konzentration nach dem Überschwingen fest. Bei ihren Messungen erfassten sie dagegen NO<sub>2</sub> am Ausgang des Reaktors und beobachteten eine Beschleunigung der Steigung der NO<sub>2</sub>-Konzentration direkt nach dem Absinken der NO-Konzentration.

Bild 7-3 zeigt die Verteilung der verminderten NO-Menge in physisorbierte, chemisorbierte und zu N<sub>2</sub> umgesetzte NO-Menge nach 23 h Beladung. Diese wurden aus den Durchbruchskurven und den Desorptionsmessungen nach Abschnitt 6.6 ermittelt. Bei allen Temperaturen findet Sorption und Reduktion statt. Die physisorbierte Menge ist bei einer jeweiligen Temperatur immer viel kleiner als die chemisorbierte Menge;

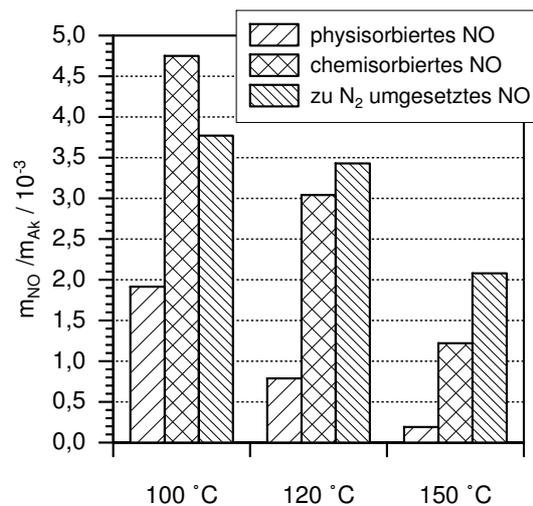


Bild 7-3: Verteilung der verminderten NO-Menge in physisorbierte, chemisorbierte und zu N<sub>2</sub> umgesetzte NO-Menge nach 23 h Beladung in Abhängigkeit von der Temperatur.

das Verhältniss  $m_{chem,NO}/m_{phys,NO}$  wird bei höheren Temperaturen größer. Bei höheren Temperaturen wird der adsorbierte Anteil niedriger und der umgesetzte Anteil entsprechend höher. Bei 100 °C beträgt letzterer 36 % der verminderten NO-Menge, bei 150 °C erhöht sich der Anteil auf 60 %. Trotz der relativen Erhöhung nimmt die absolut umgesetzte NO-Menge mit einer Erhöhung der Temperatur ab, was darauf hindeutet, dass die Reduktion über ein Zwischenprodukt abläuft, dessen Bildung bei niedrigen Temperaturen begünstigt wird. Dieses Zwischenprodukt kann einerseits NO<sub>2</sub> sein, so dass die Reduktion über einen Oxidation-Reduktion-Mechanismus abläuft. Dies wird von Hoang-Phu [31], Kleinschmidt [49] und Raupach [75] vorgeschlagen. Andererseits kann die Reduktion über ein NO-Dimer ablaufen. Wegen der hohen NO-Adsorption und der daraus resultierenden höheren Wahrscheinlichkeit, dass zwei NO-Moleküle nebeneinander liegen und ein NO-Dimer bilden, wird die Bildung des Dimers bei niedrigen Temperaturen bevorzugt. Dieser Reduktionsmechanismus wurde von Suuberg et al. [114] vorgeschlagen. Die Bildung eines NO-Dimers an Aktivkohle wurde von Byl et al. [12] und Long et al. [61] nachgewiesen.

In Bild 7-4 ist der Einfluss der NO-Eingangskonzentration auf die NO-Durchbruchskurven bei T = 100 °C zu sehen. Bei dieser Temperatur weisen alle Kurven ein Maximum auf. Dieses wird bei höheren Konzentrationen flacher und verschiebt sich dabei nach links. Bis zum ersten Maximum verlaufen die Kurven mit einer Erhöhung der Konzentration steiler. Dieses Verhalten deutet, wie schon erwähnt, auf einen diffusionsbestimmten Prozess hin. Nach dem 1. Fickschen „Gesetz“ ist der Diffusionsfluss in den Poren der Aktivkohle proportional zum Konzentrationsgradienten. Letzterer wird bei höheren Konzentrationen größer und daher nimmt der Diffusionsfluss zu. Da bei höheren Konzentrationen die Aktivkohle schneller beladen wird, erscheinen erste Spuren am Ausgang des Reaktors schneller, und die erste Sättigung wird schneller erreicht. Dies führt zu einer schnelleren

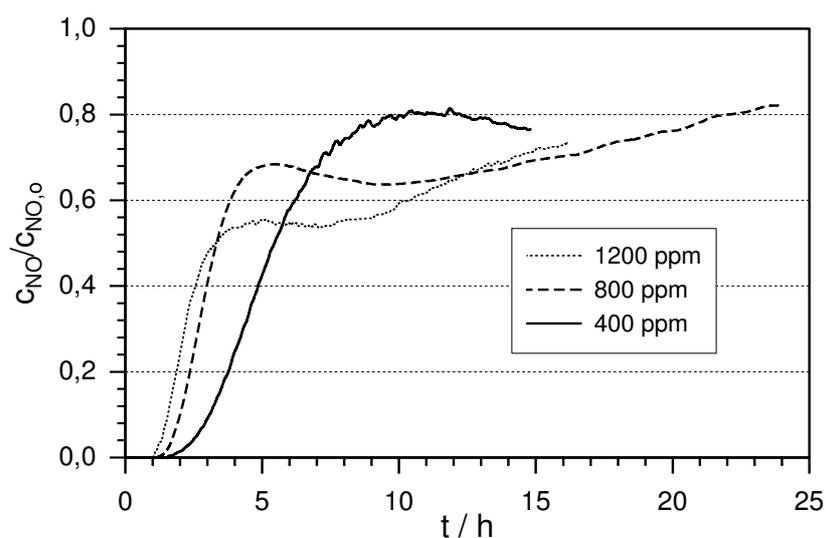


Bild 7-4: Einfluss der NO-Eingangskonzentration auf die NO-Durchbruchskurven bei 100 °C. Konstant: 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

Aktivierung der NO-Umsetzung. Der nachfolgende Anstieg der NO-Konzentration wird bei höheren Konzentrationen steiler.

Bild 7-5 zeigt den Einfluss der NO-Konzentration auf die NO-Durchbruchskurven bei T = 150 °C. Bei dieser Temperatur weisen die Kurven kein Maximum auf. Sie zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bis zur ersten Sättigung der Kurve bei 100 °C, danach bleibt die NO-Konzentration konstant.

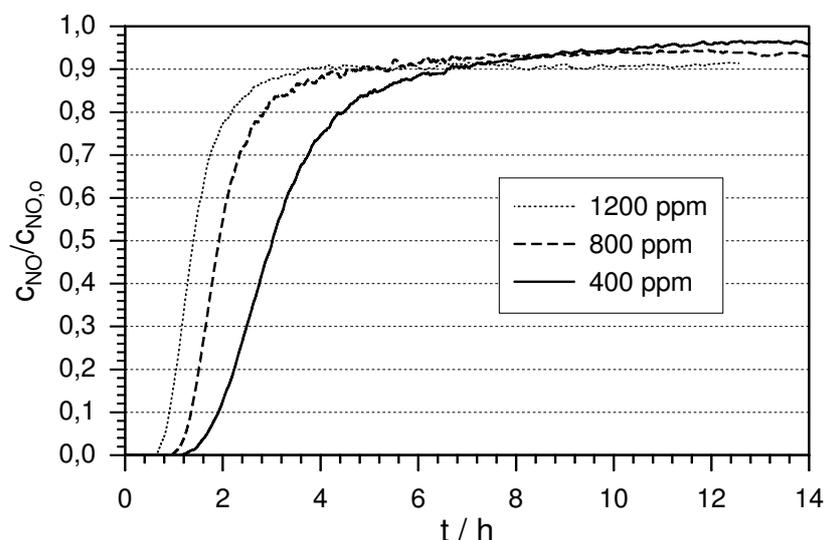


Bild 7-5: Einfluss der NO-Eingangskonzentration auf die NO-Durchbruchskurven bei 150 °C. Konstant: 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

Betrachtet man die NO-Durchbruchskurven bei 100 °C bis zur ersten Sättigung und den stationären Zustand der Kurven bei 150 °C wird erkennbar, dass der Umsatzgrad der NO-Verminderung mit einer Erhöhung der Konzentration steigt. Dieses Verhalten

stimmt jedoch nicht mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Bergbau-Forschung GmbH, Essen, überein, wie in Tabelle 5-1 zu sehen ist.

Der Umsatzgrad der NO-Verminderung wird nach Gl. 7-1 wiedergegeben. Der dazugehörige Reaktionsstrom kann nach Gl. 7-2 berechnet werden:

$$R'_{NO} = \frac{P\dot{V}}{RT} x_{NO,o} \alpha_{NO} \quad (7-2)$$

Aus der Änderung des Umsatzgrades mit der Konzentration kann eine scheinbare Reaktionsordnung aus einer formal kinetischen Betrachtung berechnet werden. Die Bestimmung der Reaktionsordnung nach einem Potenzproduktansatz der Form  $R'_{NO} = k(T)c_{NO}^n$  ist in Bild 7-6 zu sehen. Die Werte bei 100 °C entsprechen den Umsatzgraden bis zum ersten Sättigung der Kurven. Beide Geraden verlaufen fast parallel, was darauf hindeutet, dass bis zur ersten Sättigung der Kurven bei 100 °C die gleichen Vorgänge ablaufen wie bei 150 °C. Der Mittelwert der scheinbaren Reaktionsordnung beträgt  $n = 1,9$ , dieser Wert stellt den summarischen Effekt von NO-Adsorption und NO-Umsatz dar.

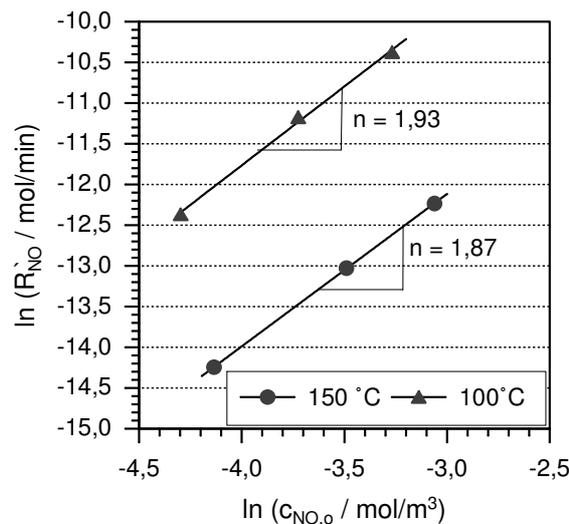


Bild 7-6: Berechnung der scheinbaren Reaktionsordnung nach einer Potenzansatz der Form  $R'_{NO} = k(T)c_{NO}^n$ .

Die CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung sind zusammen mit der NO-Durchbruchskurve bei einem Versuch mit den Bedingungen des Standardversuches in Bild 7-7 dargestellt. Die CO-Entwicklung liegt auf einem wesentlich niedrigeren Niveau als die Entwicklung von CO<sub>2</sub>. Beiden Kurven ist gemeinsam, dass nach Versuchsbeginn ein Maximum durchlaufen wird, wobei das von CO viel früher auftritt als das von CO<sub>2</sub>. Die dargestellten CO<sub>2</sub>- und CO-Verläufe bestehen aus der Summe der Einflüsse von O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und NO. Die CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung aus der alleinigen Wirkung von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O wurde aus drei Versuchen mit nur 6% O<sub>2</sub> und 10% H<sub>2</sub>O bei 100, 120 und 150 °C bestimmt. Bild 7-8 zeigt die ermittelten Verläufe bei 120 °C zusammen mit denen bei dem Versuch mit zusätzlichem NO (800 ppm). Um einen besseren Vergleich der Kurven zu ermöglichen,

werden in diesem Bild nur die ersten 7 bzw. 1 h jedes Versuches dargestellt. Nach diesen Zeiten weist der Verlauf der  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ -Bildung bei den Versuchen ohne  $\text{NO}$  keine nennenswerte Änderung mehr auf.

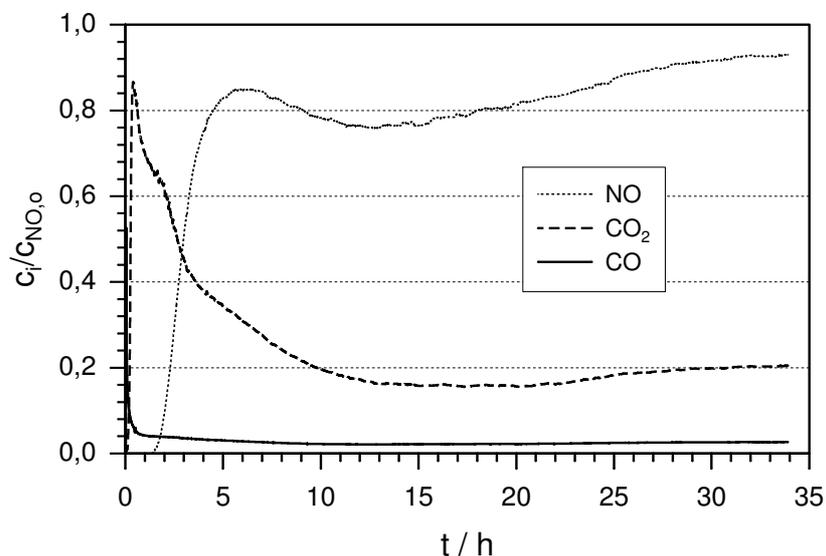


Bild 7-7: NO-Durchbruchskurve und  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Bildung während der Beladung bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Modellgaskonzentration: 800 ppm  $\text{NO}$ , 6%  $\text{O}_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$

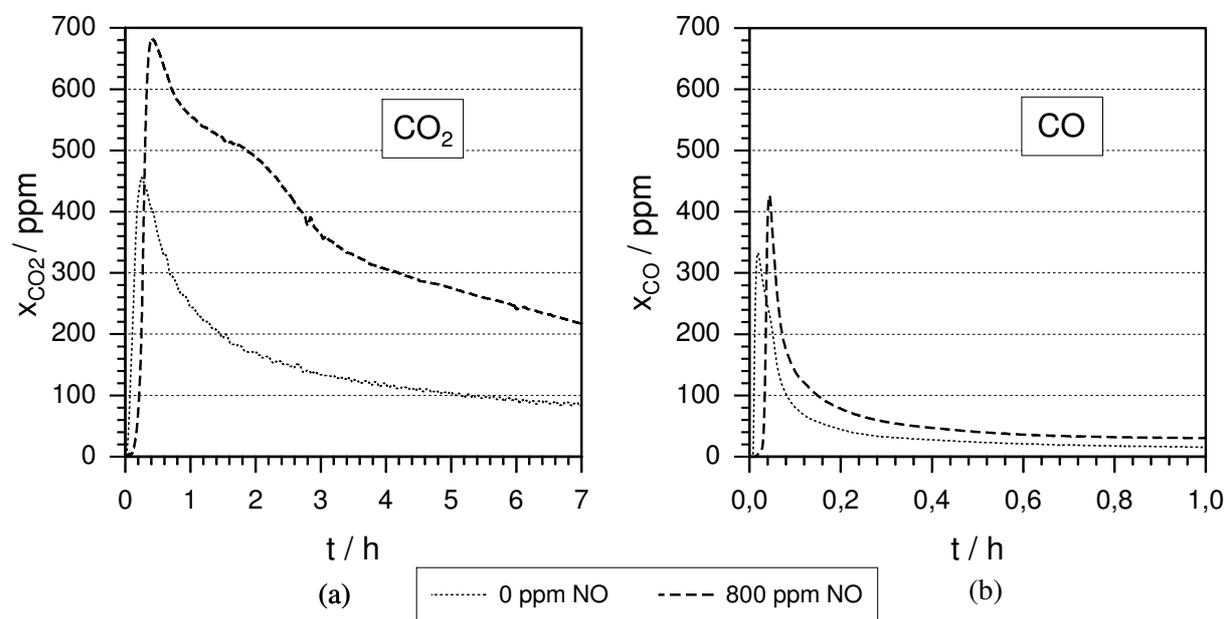


Bild 7-8: Einfluss von  $\text{NO}$  auf die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Bildung während der Beladung bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Konstant: 6%  $\text{O}_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Entwicklung ohne  $\text{NO}$ , weist wie die Kurven mit  $\text{NO}$ , einen schnellen Anstieg am Anfang des Versuches auf. Dieser kann auf die Vorbehandlung der Aktivkohle zurückgeführt werden. Am Anfang des Versuches, nach der Ausheizung, besitzt die Aktivkohle eine große Zahl unbesetzter aktiver Zentren, an denen sich Oberflächenoxide

bilden können. Der CO-Durchbruch erfolgt unmittelbar nach Versuchsbeginn. Die CO<sub>2</sub>-Komplexe besitzen ein höheres Adsorptionspotential, so dass der CO<sub>2</sub>-Durchbruch später erreicht wird. Mit zunehmender Versuchsdauer kommt es durch die Bildung stabiler Oberflächenoxide zu einer Passivierung der Aktivkohle. Es erfolgt dann ein zunächst steiler Abfall der CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen, der mit zunehmender Versuchsdauer langsamer wird und einem stationären Zustand zustrebt.

Die Erhöhung der gebildeten CO<sub>2</sub>- und CO-Mengen in Anwesenheit von NO ist auf die NO-Reduktion zurückzuführen. Diese läuft, wie es in Bild 7-8 zu erkennen ist, stärker unter CO<sub>2</sub>- als CO-Bildung ab. Der Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentration bei dem Versuch mit NO zeigt außerdem eine Beschleunigung des Absinkens kurz nach dem NO-Durchbruch (siehe Bild 7-7 nach ca. 1,5 h). Die maximale Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Abnahme und die maximale Geschwindigkeit der NO-Zunahme erfolgen gleichzeitig. Der gleiche Verlauf ist auch bei der CO-Kurve zu erkennen, wobei dies wegen den kleinen entstehenden Mengen in einem viel kleineren Umfang erfolgt.

Da dieses Verhalten bei den Kurven ohne NO nicht auftritt, kann die Abnahme der CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung auf eine Verminderung der NO-Reduktion zurückgeführt werden. Diese erfolgt durch die Blockierung aktiver Plätze bei adsorbierten NO-Molekülen, die bei Sättigung und mit fortgeschrittener Versuchsdauer schnell zunimmt. Die gesamte Abnahme der CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen ist dann auf zwei überlagerte Effekten zurückzuführen: Passivierung der Aktivkohleoberfläche durch gebildete stabile Oberflächenoxide und Blockierung aktiver Plätze durch adsorbierte NO-Moleküle.

In Bild 7-9 (a) sind die maximalen CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeiten und ihr Verhältnis bei den Versuchen ohne NO und mit 800 ppm NO in Abhängigkeit der Temperatur zu sehen. Diese werden aus dem Maximum der CO<sub>2</sub>-Bildung berechnet. Bei niedrigen Temperaturen weist die NO-Reduktion einen stärkeren Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Bildung auf. Dies bestätigt die Ergebnisse des Bildes 7-3, indem bei niedrigen Temperaturen eine erhöhte NO-Umsetzung stattfindet. Bild 7-9 (b) zeigt den Einfluss der NO-Konzentration auf die maximale CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeit bei 100 °C. Da die Temperatur konstant ist, ist die maximale CO<sub>2</sub>-Bildung ohne NO ( $r_{max,CO_2^*}$ ) ebenso konstant. Aus diesem Bild ist zu entnehmen, dass im Bereich von 400 bis 1200 ppm die NO-Reduktion eine lineare Abhängigkeit mit der NO-Konzentration aufweist. Aus einer Extrapolation der Werte bis  $x_{NO} = 0$  ppm, wird dennoch deutlich, dass bei niedrigen NO-Konzentrationen keine Linearität mehr vorliegt. Bei der CO-Bildung werden keine deutliche Tendenzen erhalten und werden daher hier nicht präsentiert.

Der weitere Verlauf der CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung ist in Bild 7-7 erkennbar. Nach dem Abfall der CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen fangen diese nach ca. 15 bis 20 h wieder langsam an zu steigen. Der Anfang der CO-Steigung erfolgt gleichzeitig mit dem Anstieg der NO-Konzentration, die CO<sub>2</sub>-Konzentration fängt ca. 3 h später an zu steigen. Diese Zeit wird bei höheren NO-Konzentrationen kleiner. Danach streben alle Kurven, NO, CO<sub>2</sub> und

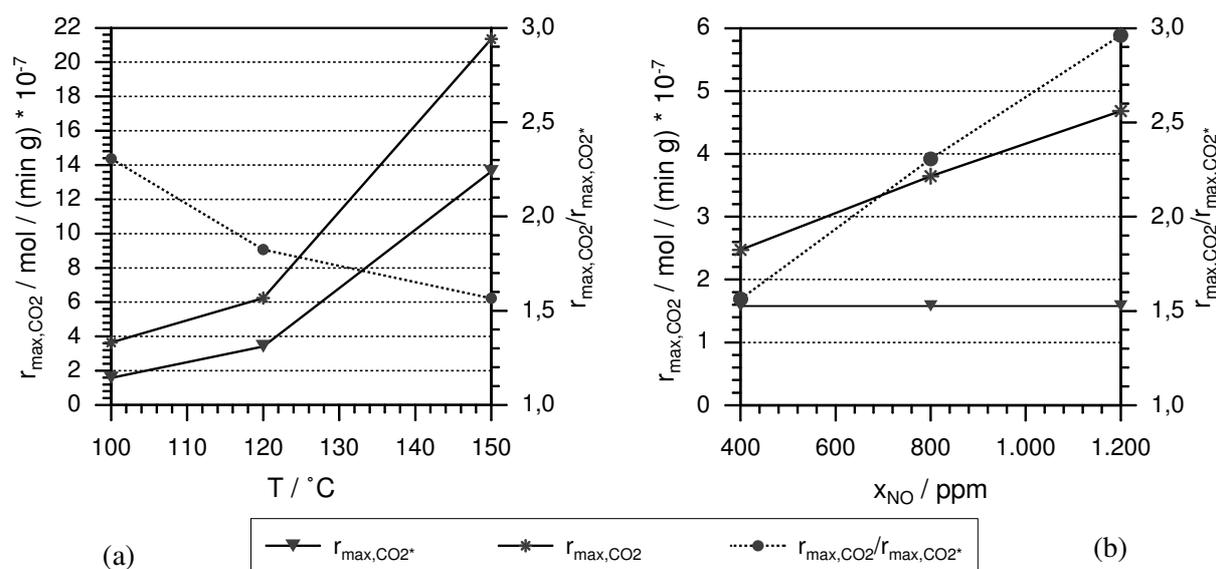


Bild 7-9: Einfluss der Temperatur und NO-Konzentration auf die maximale CO<sub>2</sub>-Bildung mit und ohne NO.  $r_{max,CO_2}^*$ : maximale CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeit bei den Versuchen ohne NO.  $r_{max,CO_2}$ : maximale CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeit bei den Versuchen mit NO. Konstant: 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

CO, einem konstanten Wert zu. Wenn der allmähliche Anstieg der NO-Konzentration auf eine langsame Abnahme der aktiven Plätze für die ablaufenden Vorgänge (Reduktion, Oxidation, Adsorption, O<sub>2</sub>-Vergasung) zurückzuführen wäre, würden die CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen ebenfalls sinken. Es muss also stattdessen zusätzlich eine Reaktion stattfinden, bei der CO<sub>2</sub> und CO gebildet werden. Autoren wie Kong und Cha [53], Zhu et. al [130] und Mochida et. al [68], die die Adsorption von NO in Anwesenheit von O<sub>2</sub> untersucht haben, stellten fest, dass bei NO<sub>2</sub>-Sättigung gebildetes NO<sub>2</sub> unmittelbar nach seiner Entstehung desorbiert wird. Im stationären Zustand wird also eine NO<sub>2</sub>-Bildung beobachtet. Die entstehenden NO<sub>2</sub>-Durchbruchkurven zeigen einen allmählichen Anstieg, der dem Anstieg der NO-Konzentration bei den vorliegenden Untersuchungen ähnlich ist.

Wenn die Aktivkohle OSPA nur reduktive Adsorptionsplätze für gebildetes NO<sub>2</sub> besitzt, wird bei der Desorption das NO<sub>2</sub> unter Bildung von CO<sub>2</sub> und CO nach Gl. 6-1 und 6-2 zu NO reduziert. Dieser Vorgang führt zu dem in Bild 7-7 erkennbaren Verlauf der NO-, CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen nach ca. 15 h. Der Verlauf der NO-Konzentration bis zum Minimum nach ca. 11 bis 13 h erfasst die NO-Moleküle, die nicht oxidiert werden.

### 7.1.2 Einfluss der Sauerstoff- und der Wasserdampfkonzentration

In Bild 7-10 ist die Durchbruchkurve bei einem Versuch mit nur 800 ppm NO im Modellgas zusammen mit denen mit zusätzlichem 6 % O<sub>2</sub> und 10 % H<sub>2</sub>O bei 120 °C dargestellt. Bei dem Versuch mit nur NO im Modellgas ergibt sich ein Konzentrationsprofil, das typisch für Prozesse ist, die kinetisch bestimmt sind (siehe Abschnitt 4.6 und Bild 4.3(b)).

Durch die Anwesenheit von  $O_2$  ändert sich stark die Form der Durchbruchskurve. Die Durchbruchzeit und der  $NO$ -Umsatzgrad erhöhen sich stark. Die Kurve zeigt in wesentlichen den gleichen Verlauf wie die Kurven mit  $NO$ ,  $O_2$  und  $H_2O$ . Das Überspringen ist bei dem Versuch mit  $NO$  und  $O_2$  weniger ausgeprägt und die Konzentration fängt schneller wieder anzusteigen. Die Anwesenheit von  $H_2O$  hat einen negativen Einfluss auf die ablaufenden Prozesse. Die Durchbruchzeit und der Umsatzgrad bis zur ersten Sättigung werden kleiner.

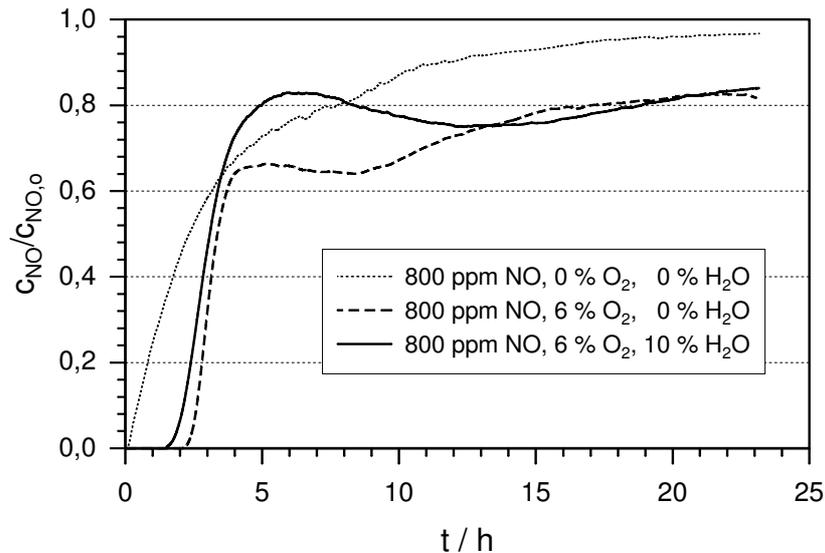


Bild 7-10:  $NO$ -Durchbruchkurven mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen bei  $120\text{ °C}$

In Bild 7-11 sind die ermittelten physisorbierten, chemisorbierten und zu  $N_2$ -umgesetzten  $NO$ -Mengen nach 23 h Beladung dargestellt, die aus diesen Versuchen nach Abschnitt 6.6 ermittelt wurden. Bei allen Versuchen findet Sorption und Reduktion statt. Bei dem Versuch mit nur  $NO$  spielt die  $NO$ -Reduktion die wichtigste Rolle. Der umgesetzte Anteil beträgt fast 70 % der in diesem Versuch verminderten Menge. Durch die Anwesenheit von  $O_2$  erhöhen sich alle Anteile. Die physi- und chemisorbierten Mengen nehmen stärker zu als der Umsatz. Die Zugabe von  $H_2O$  verursacht eine Verminderung aller Anteile. Am stärksten nimmt die  $NO$ -Reduzierung ab.

Bild 7-12 zeigt den Einfluss von  $O_2$  und  $H_2O$  auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit beim Maximum der Durchbruchkurven bei  $120\text{ °C}$ . Diese wurden nach Gl. 7-2 berechnet. Bei dem Versuch ohne  $O_2$  wird kein Maximum erhalten sondern ein stetiger Anstieg der  $NO$ -Durchbruchskurve. Alle Kurven bei den Versuchen mit  $O_2$  weisen ein Maximum auf. Bei allen Sauerstoffkonzentrationen wurde eine Erhöhung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, wobei der Einfluss mit steigender Sauerstoffkonzentration geringer wird. Bei  $H_2O$ -Konzentrationen bis 10 % nimmt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nahezu linear ab. Ab dieser Konzentration wird der Einfluss von  $H_2O$  kleiner. Die Kurven zeigen, dass bei Konzentrationen über 12 %  $O_2$  und 20 %

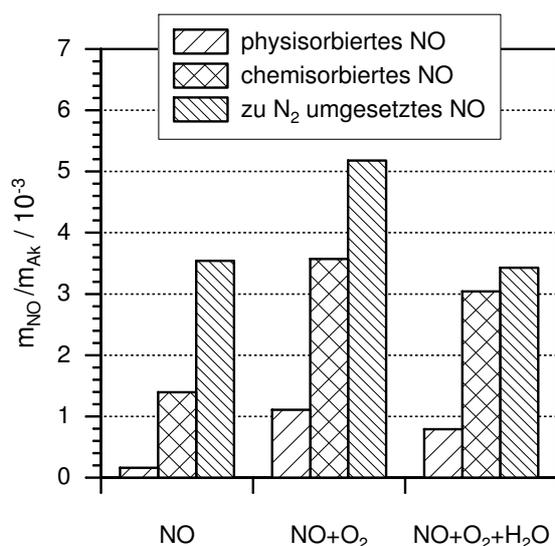


Bild 7-11: Physisorbierte, chemisorbierte und umgesetzte NO-Menge nach 23 h Beladung bei 120 °C. Wenn Anwesend:  $x_{\text{NO}}=800$  ppm,  $x_{\text{O}_2}=6\%$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$

H<sub>2</sub>O eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Bei den untersuchten Konzentrationen wird dennoch keine Sättigung bezüglich den Eintrittskonzentrationen von O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O beobachtet.

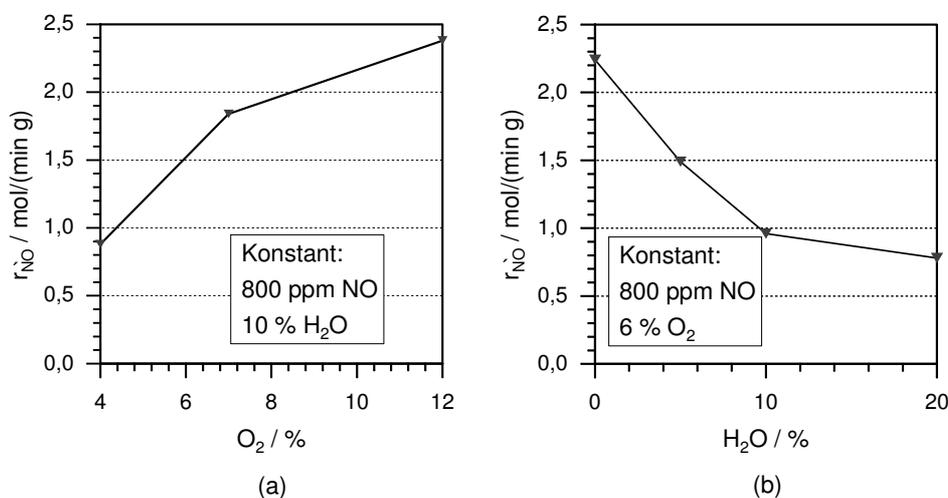


Bild 7-12: Einfluss der Sauerstoff- und der Wasserdampfkonzentration auf den ersten Umsatzgrad (Maximum) der NO-Durchbruchskurven bei 120 °C

Aus einer Analyse der NO-Desorptionsspektren, die beim Desorptionsschritt mit einer Erhöhung der Temperatur bis 400 °C erhalten werden (siehe Abschnitt 6.4), können weitere Aussagen über den Prozess und die adsorbierten Spezies gemacht werden. Bild 7-13 zeigt die Desorptionsspektren der Versuche des Bildes 7-10. Bei dem Versuch mit nur NO ergibt sich ein Desorptionsspektrum, das nur einen Maximum bei 260 °C aufweist. Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um desorbiertes NO, das in den Mikroporen der Aktivkohle als sein Dimer (NO)<sub>2</sub> stark adsorbiert wird. Dies wurde von

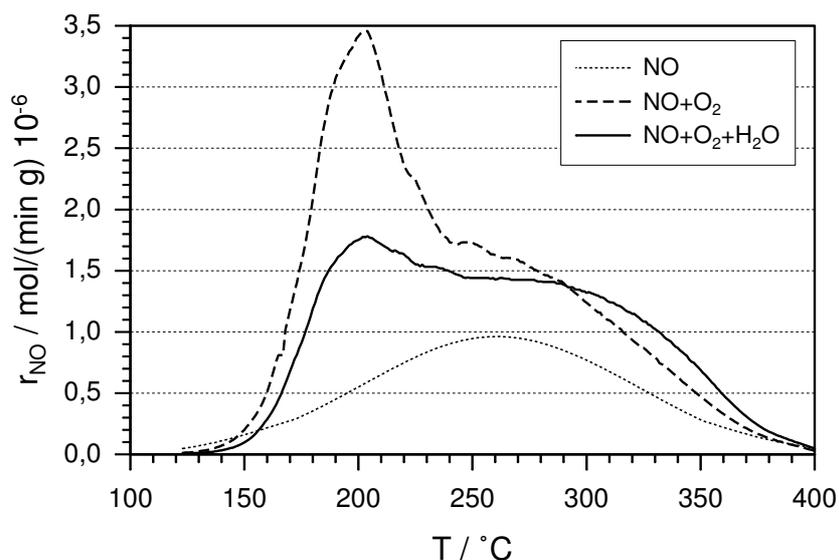


Bild 7-13: NO-Desorptionsspektren bei Versuchen mit unterschiedlichen Modellgaszusammensetzungen nach 23 h Beladung bei 120 °C. Wenn Anwesend bei der Beladung:  $x_{\text{NO}} = 800 \text{ ppm}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 6 \%$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \%$

Kaneko et al. [44] und Byl et al. [12] bestätigt. Das Desorptionsspektrum der Probe, die in Anwesenheit von NO und O<sub>2</sub> beladen wurde, belegt die Anwesenheit von zwei unterschiedlichen Adsorptionspezies. Bei der überwiegend adsorbierten Spezies, die das erste ausgeprägte Maximum bildet, kann es sich um eine durch das O<sub>2</sub> im Modellgas oxidierte NO-Spezies handeln. García et al. [22] und Long et al. [61] identifizierten die oxidierte Spezies als NO<sub>2</sub>. Wie schon angedeutet wurde, wird NO<sub>2</sub> durch reduktive Desorption als NO desorbiert. Nach dem Maximum bildet sich ein Schulter, deren Lage mit der der adsorbierten Spezies des Versuches mit nur NO übereinstimmt und auf adsorbiertes NO in Form seines Dimers (NO)<sub>2</sub> zurückgeführt werden kann. Die Anwesenheit von O<sub>2</sub> im Modellgas fördert sowohl die NO-Oxidation und weitere Adsorption als auch die Adsorption von NO. Letzteres wahrscheinlich durch die Bildung freier Adsorptionsplätze für NO durch CO- und CO<sub>2</sub>-Abspaltung. Die Zugabe von H<sub>2</sub>O beeinträchtigt hauptsächlich die NO-Oxidation und verursacht eine Verbreiterung der gebildeten Schulter.

Während der Beladung werden gebildete instabile Oberflächenoxide als CO<sub>2</sub> und CO am Ausgang des Reaktors ermittelt. Bei den untersuchten Temperaturen bleiben dennoch die meisten Oberflächenoxide adsorbiert. Während der Desorptionsschritte werden ein Teil dieser Komplexe abgespalten und als CO<sub>2</sub> und CO im Desorptionsgas detektiert. Die CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung resultiert aus zwei Effekten: Abspaltung adsorbierter Oberflächenoxide und reduktive Desorption der oxidierten NO-Spezies. In Bild 7-14 ist der Einfluss der Anwesenheit von NO, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Modellgas auf die CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung bei der Beladung und der Desorption dargestellt. Die Ergebnisse eines Versuches mit nur 6 % O<sub>2</sub> werden ebenso präsentiert. Die CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung bei einem Versuch mit nur 10 % H<sub>2</sub>O ist vernachlässigbar klein und wird deswegen nicht dargestellt.

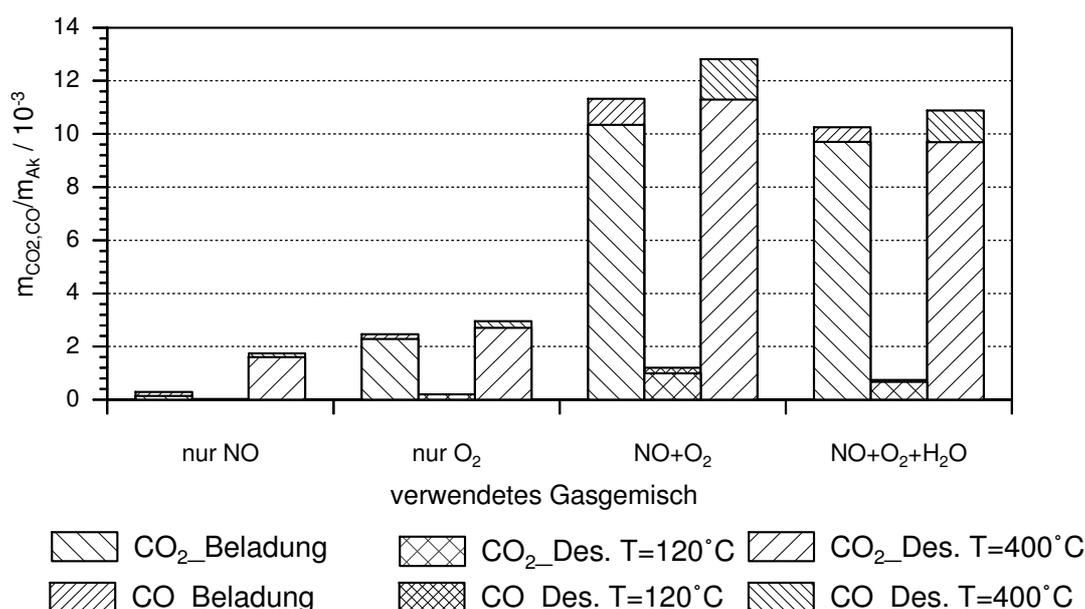


Bild 7-14: CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung bei unterschiedlichen Modellgaszusammensetzungen nach 23 h Beladung bei 120 °C. Wenn anwesend bei der Beladung:  $x_{\text{NO}} = 800$  ppm,  $x_{\text{O}_2} = 6\%$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$

Die CO<sub>2</sub>-Bildung ist immer viel größer als die CO-Bildung. Bei den Versuchen mit NO oder O<sub>2</sub> alleine werden nur sehr wenig Komplexe gebildet. Erst durch Wechselwirkungen zwischen NO und O<sub>2</sub> erfolgt eine erhebliche Bildung von Oberflächenkomplexen. Dies kann einerseits auf die erhöhte NO-Reduktion, die durch Bildung von aktiven Plätzen durch O<sub>2</sub>-Vergasung verursacht wird, und andererseits auf die NO<sub>2</sub>-Bildung, die in Anwesenheit von O<sub>2</sub> stattfindet. Gebildetes NO<sub>2</sub> wird durch reduktive Desorption mit CO<sub>2</sub>- und CO-Bildung an die Gasphase abgegeben. Die Zugabe von H<sub>2</sub>O schwächt die Komplexbildung insgesamt ab.

### 7.1.3 Einfluss vorhandener Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche der Aktivkohle

Der Einfluss vorhandener Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche der Aktivkohle kann aus Proben mit unterschiedlichen Vorbehandlungen bestimmt werden. In dieser Arbeit werden zwei Versuche durchgeführt, bei denen die Proben bis 200 °C und nicht, wie gewöhnlich, bis 400 °C ausgeheizt werden. Durch die niedrigere Ausheiztemperatur werden weniger vorhandene Sauerstoffkomplexe abgespalten, so dass die Probe am Anfang der Beladung mehr Oberflächenoxide besitzt. In Bild 7-15 ist der Einfluss der Ausheiztemperatur auf den Verlauf der NO-Durchbruchskurven bei Versuchen mit nur 800 ppm NO und mit 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub> und 10 % H<sub>2</sub>O im Modellgas. Die Beladungstemperatur beträgt bei allen Versuchen 120 °C.

Der Einfluss vorhandener Sauerstoffkomplexe spielt eine sehr wichtige Rolle bei den

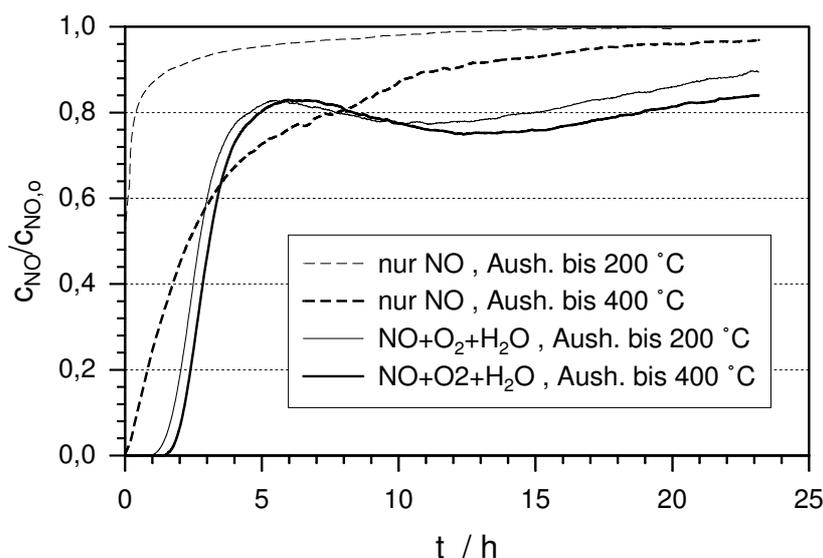


Bild 7-15: NO-Durchbruchkurve bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen und Modellgaszusammensetzungen bei 120 °C. Wenn Anwesend:  $x_{\text{NO}} = 800 \text{ ppm}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 6 \%$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \%$

Versuchen mit nur NO im Modellgas. Bei Anwesenheit von Sauerstoffkomplexen ist die NO-Verminderung an der Aktivkohle minimal. Aktive Plätze für die Sorption und Reduktion von Stickoxiden werden von vorhandenen Oberflächenkomplexe besetzt. Freie Plätze werden schnell von adsorbiertem NO und Sauerstoffkomplexen, die bei der NO-Reduktion gebildet werden, blockiert. Durch die Ausheizung bei 400 °C werden mehr aktive Plätze durch Desorption von Sauerstoffkomplexe freigesetzt. Die Anzahl der aktiven Plätzen nimmt während des Versuches langsamer ab, so dass die Durchbruchkurve langsamer ansteigt und eine höhere verminderte Menge erhalten wird. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgen, dass die Vorgänge an freien aktiven  $C_f$ -Plätzen, wie Yang et al. [127], Yamashita et al. [124] und Zusuki et al. [110] feststellten, ablaufen und nicht an vorhandenen Sauerstoffkomplexen wie bei den Untersuchungen vor den 90er Jahren vorgeschlagen wurde.

Bei den Versuchen mit zusätzlichem  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  kann ebenso ein ungünstiger Effekt der vorhandenen Sauerstoffkomplexe auf den Prozess beobachtet werden, wobei dieser nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei den Versuchen mit nur NO. Durch die Wirkung von  $\text{O}_2$  bei der  $\text{O}_2$ -Vergasung werden vorhandene und gebildete Komplexe desorbiert und reaktive  $C_f$ -Plätze gebildet, so dass die Unterschiede wegen der Vorbehandlung minimal werden. Die Bildung aktiver Plätze durch  $\text{O}_2$ -Vergasung wird durch Gl. 5-31 bis 5-34 des vorgeschlagenen Mechanismus von Yamashita et al. [124] beschrieben.

## 7.2 Untersuchungen zur Bestimmung des kinetischen Verhaltens (Modul II)

Die Untersuchungen des Moduls II dienen zur Bestimmung des Verlaufs der NO-Sorption und -Reduktion während der Beladung. Aus den oben dargestellten Untersuchungen konnte dies nicht erfolgen, da eine Trennung der Prozesse nur durch die Kombination Beladung-Desorption möglich ist. Das Versuchsprogramm des Moduls II besteht aus Versuchen, die mit gleichen Versuchsbedingungen nach bestimmten Beladungszeiten abgebrochen werden. Anschließend erfolgten die Desorptionsschritte wie gewohnt. Bei allen Versuchen werden frische Aktivkohleproben aus einer Charge eingesetzt. Es werden Versuche bei 100, 120 und 150 °C mit einer konstanten Modellgaszusammensetzung von 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub> und 10 % H<sub>2</sub>O durchgeführt. Bei 100 und 120 °C erfolgen die Abbrüche in folgenden Stellen der NO-Durchbruchskurve (siehe Bild 7-2): Durchbruch, erste Sättigung (oder Maximum des Überschwingens), nachfolgendes Minimum, eine Stelle nach 23 h Beladung und bei dem Versuch bei 120 °C eine zusätzliche Stelle nach 34 h Beladung. Bei 150 °C werden drei Versuche durchgeführt, die beim Durchbruch, beim Erreichen des stationären Zustands (ca. 7,5 h) und nach 23 h Beladung abgebrochen werden.

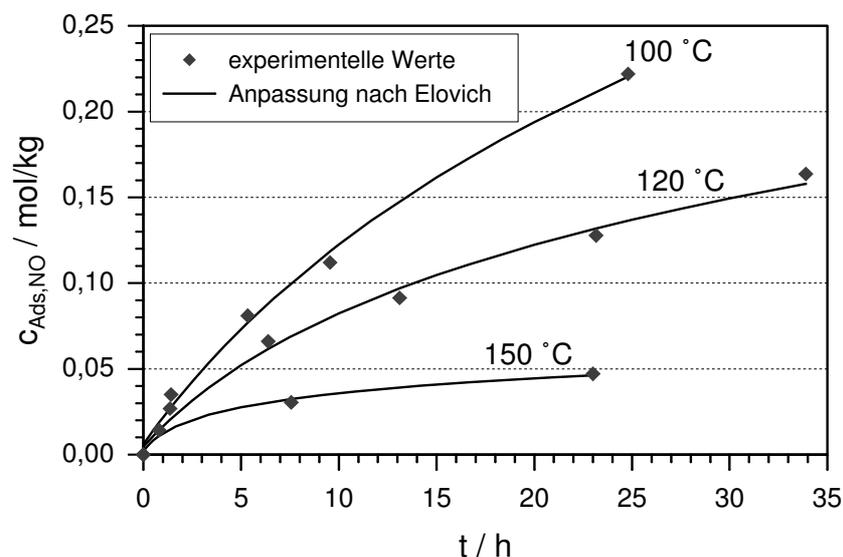


Bild 7-16: Änderung der adsorbierten NO-Menge mit der Zeit bei 100, 120 und 150 °C. Konstant bei allen Versuchen: 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

Bild 7-16 zeigt die Änderung der an der Aktivkohle gesamten (physikalische + chemische) adsorbierten NO-Menge mit der Zeit. Der Verlauf der Adsorption zeigt das typische Verhalten einer Chemisorption. Eine relative schnelle Sorption am Anfang des Versuches gefolgt von einem immer langsameren Anstieg, der einem konstanten Wert zustrebt. Bei keiner Temperatur wird der stationäre Zustand erreicht. Es ist dennoch zu erkennen, dass sich die Kurven dem stationären Zustand mit höheren Temperaturen schneller nähern. Die experimentellen Daten wurden nach der Elovich-Gleichung mit

Berücksichtigung einer schnellen Voradsorption (Gl. 3-8) angepasst. Die berechneten Beladungskurven sind in Bild 7-16 zusammen mit den experimentellen Werten zu sehen, die berechneten Parameter sind in Tabelle 7-1 dargestellt.

Tabelle 7-1: Berechnete Parameter der NO-Sorption nach Elovich (Gl. 3-8)

Temperatur / °C	$a /$ $\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \frac{1}{\text{min}}$	$b /$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$t_0 /$ min
100	$2,78 \cdot 10^{-4}$	5,31	700
120	$2,24 \cdot 10^{-4}$	11,76	400
150	$3,06 \cdot 10^{-4}$	75,75	50

Der Parameter  $b$  steigt mit einer Erhöhung der Sorptionstemperatur. Dieses Verhalten wird ebenso bei Suuberg et. al [113] beobachtet. Die Tendenz ist gegenläufig zu der für typische O<sub>2</sub>-Chemisorption. Dies wird auf die reversible NO-Physisorption, die gleichzeitig zur Chemisorption stattfindet, zurückgeführt. Diese physikalische Sorption führt dazu, dass bei niedrigen Temperaturen höhere NO-Mengen adsorbiert werden. Hier muss ebenso berücksichtigt werden, dass bei 100 und 120 °C eine erhöhte Adsorption wegen der NO<sub>2</sub>-Bildung stattfindet. Dies führt ebenso auf eine kleinere Zeit für die erste Adsorption  $t_0$  mit einer Erhöhung der Temperatur. Der Parameter  $a$ , der die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeit darstellt, zeigt dagegen keine deutliche Tendenz. Suuberg et al. [113] beobachteten, dass für NO-Chemisorption dieser Parameter mit einer Erhöhung der Temperatur kleiner wird (bei O<sub>2</sub>-Chemisorption wird also die umgekehrte Tendenz beobachtet). Dies ist der Fall bei einer Änderung von 100 auf 120 °C. Bei 150 °C wird der Wert dagegen größer. Dieses Verhalten kann ebenfalls auf die NO<sub>2</sub>-Bildung zurückgeführt werden.

Eine interessante Tendenz zeigt der getrennten Verlauf der physikalischen und chemischen adsorbierten NO-Mengen. Bild 7-17 zeigt die experimentell ermittelten Verläufe bei dem Versuch bei 120 °C. Im gesamten Verlauf ist die chemisorbierte Menge immer viel größer als die physisorbierte Menge. Der Verlauf beider Kurven ist voneinander abhängig. Bis zum ersten Maximum der Durchbruchkurve steigen sowohl die physisorbierten als auch die chemisorbierten Mengen. Die Beschleunigung der NO-Verminderung der Durchbruchkurve verläuft unter einer Abnahme der physisorbierten Menge und einer gleichzeitigen Zunahme der chemisorbierten Menge. Der Prozess, der zur Bildung des Überschwingens der Durchbruchkurve führt, ist dann eine Beschleunigung der Bildung chemisorbierter NO-Spezies auf Kosten vom physisorbiertem NO. Wenn die oxidierte NO-Spezies (oder NO<sub>2</sub>) immer als chemisorbierte Spezies an der Aktivkohle adsorbiert bleibt, kann der Ablauf des Prozesses wie folgt erklärt werden: NO wird zunächst schnell an der Aktivkohle physikalisch adsorbiert. Ein Teil des adsorbierten NO reagiert mit gasförmigem O<sub>2</sub> und bildet eine oxidierte chemisorbierte NO-Spezies (NO<sub>2</sub>). Ein Teil der physikalischen adsorbierten NO-Menge wird während des Versuches wieder desorbiert. Beim Erreichen einer bestimmten NO-Beladung, die sich dem Sättigungszustand nähert, wird die Oxidation beschleunigt. Dies führt zur Abnahme der physikalischen adsorbierten Spezies

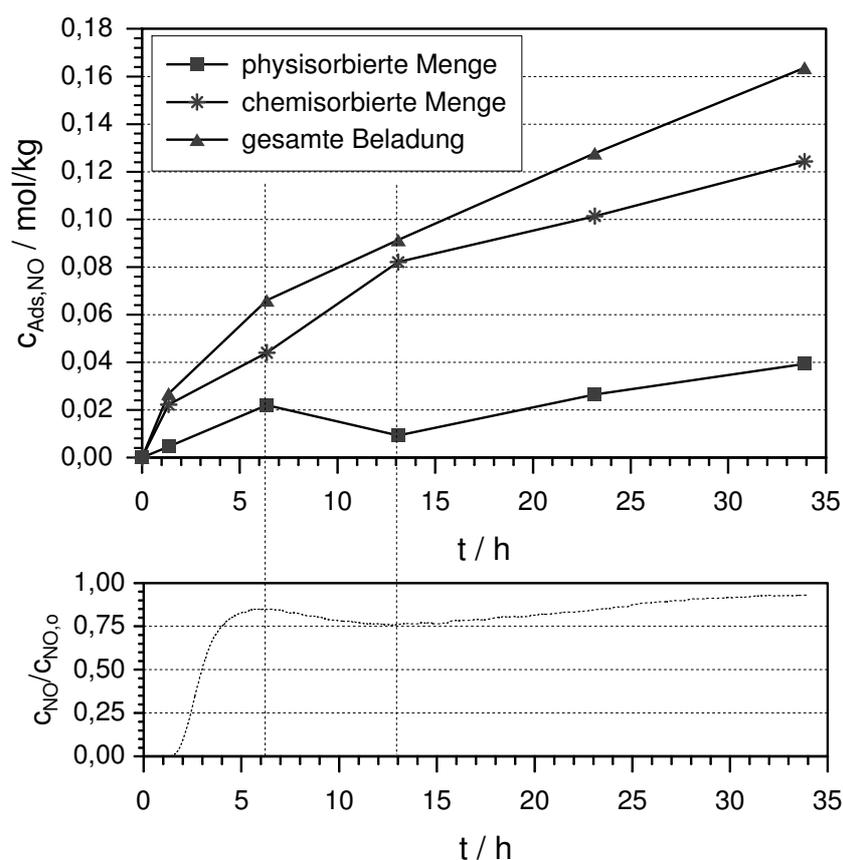


Bild 7-17: Änderung der physi- und chemisorbierten NO-Mengen mit der Zeit bei 120 °C.  
Konstant bei allen Versuchen: 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

und Zunahme der chemisorbierten Spezies. Im weiteren Verlauf nimmt die Stoffmenge beider Sorbate kontinuierlich zu. Gleiches Verhalten wurde bei den Untersuchungen bei 100 °C beobachtet. Bei 150 °C wurde eine sehr niedrige Verminderung der physikalischen NO-Menge nach 23 h Beladung festgestellt, die mit einer geringfügige Beschleunigung der chemisorbierten Menge verknüpft wird. Es kann daraus geschlossen werden, dass bei 150 °C eine minimale NO<sub>2</sub>-Bildung erfolgt. Diese ist jedoch so klein, dass die Form der Durchbruchkurve nicht beeinflusst wird.

Die Beschleunigung der NO-Oxidation kann, wie Mochida et al. [68] es vorgeschlagen haben, auf die Bildung eines multimolekularen Zwischenprodukts der Form (NO-O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>) zurückgeführt werden. Sie beobachteten, dass die Beschleunigung der Oxidation kurz nach dem NO<sub>2</sub>-Durchbruch und der NO-Sättigung erfolgte, so dass an diesem Punkt die NO- und NO<sub>2</sub>-Beladungen an der Aktivkohle groß genug waren, um das Zwischenprodukt zu bilden. Bei dem Versuch des Bildes 7-17 wird dieser Punkt nach ca. 6,5 h erreicht. Da bei den vorliegenden Untersuchungen NO<sub>2</sub> als NO in der Gasphase ermittelt wird, ist es nicht möglich, den genauen Zeitpunkt des NO<sub>2</sub>-Durchbruchs zu ermitteln. Dieser muss jedoch, den Schlussfolgerungen von Mochida et al. [68] zufolge, in der Nähe des gebildeten Maximums sein.

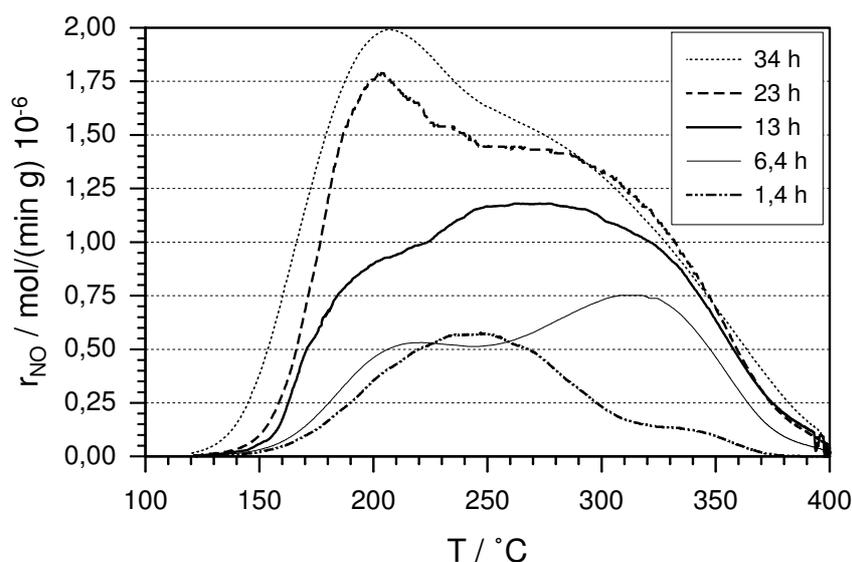


Bild 7-18: Desorptionsspektren der Proben, die unterschiedlich lange bei 120 °C beladen wurden. Eingangskonzentrationen während der Beladung: 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

Die Betrachtung der Änderung der Desorptionsspektren der Chemisorption mit der Zeit, die in Bild 7-18 dargestellt sind, liefert weitere Erkenntnisse über die ablaufenden Vorgänge. Alle Spektren offenbaren die Anwesenheit von zwei adsorbierten Spezies. Wie im Abschnitt 7.1.2 dargestellt ist, sind diese: eine oxidierte NO-Spezies (NO<sub>2</sub>), die im ersten Peak desorbiert wird, und stark adsorbiertes NO (wahrscheinlich als NO-Dimer in den Mikroporen), das als zweiter Peak erkennbar ist. Während des Versuches ändert sich nicht nur die Menge der adsorbierten Spezies sondern auch ihre Verteilung. Bis zum Durchbruch (1,4 h Beladung) wird überwiegend die oxidierte NO-Spezies gebildet. Adsorptionsplätze für die NO-Oxidation werden schnell besetzt, so dass der erste Peak vom Durchbruch bis zur ersten Sättigung (6,4 h Beladung) fast konstant bleibt. Gleichzeitig findet eine verstärkte Bildung der NO-Spezies, die den zweiten Peak verursacht, statt. Der zweite Peak der Kurven nach 13, 23 und 34 h Beladung zeigt, dass nach 13 h Beladung die Adsorption dieser Spezies einen stationären Zustand erreicht hat. Die Änderung des Peaks kann auf Einflüsse des ersten Peaks zurückgeführt und die adsorbierte Menge nach 13 h als konstant angenommen werden. Nach dem Minimum der Durchbruchskurve (13 h) findet die zusätzliche Sorption praktisch nur noch als oxidierte NO-Spezies statt.

Während des Prozesses liegen dann an der Aktivkohle drei unterschiedliche adsorbierten NO-Spezies vor:

1. Reversibel physisorbiertes NO. Ein Teil davon wird direkt während des Versuches wieder desorbiert. Der Rest wird durch Desorption bei Versuchstemperatur desorbiert.

2. Oxidierte NO-Spezies, die stabil adsorbiert wird und bei mittleren Temperaturen desorbiert wird. Der Literaturübersicht nach ist diese mit großer Wahrscheinlichkeit  $\text{NO}_2$ .
3. Stabil adsorbiertes NO, das erst bei höheren Temperaturen desorbiert wird, und wahrscheinlich als NO-Dimer an der Aktivkohle vorliegt.

Anschließend ist in Bild 7-19 die Änderung der zu  $\text{N}_2$  umgesetzten NO-Menge mit der Zeit dargestellt. Wie bereits erläutert, wird bei höheren Temperaturen eine kleinere NO-Menge an der Aktivkohle reduziert. Der Unterschied der reduzierten NO-Menge mit der Temperatur ist nicht so ausgeprägt wie der der adsorbierten Menge. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind bei allen Temperaturen gleich, was auf eine sehr kleine Aktivierungsenergie der Umsetzung hindeutet. Wie bei der Adsorption wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit kleiner und strebt einem konstanten Wert zu. Es wird auch bei keinem Versuch ein stationärer Zustand erreicht.

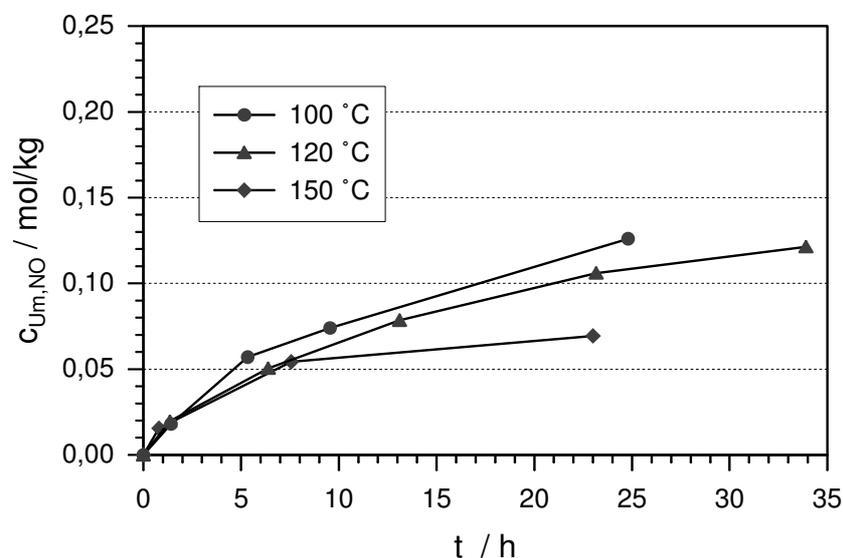


Bild 7-19: Änderung der zu  $\text{N}_2$  umgesetzten NO-Menge mit der Zeit bei 100, 120 und 150 °C. Konstant bei allen Versuchen: 800 ppm NO, 6 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{H}_2\text{O}$

## 7.3 Untersuchungen zur Bestimmung der Sorptionsisothermen (Modul III)

Wie in den vorigen Abschnitten gezeigt wurde, läuft die Gleichgewichtseinstellung bei den untersuchten Temperaturen sehr langsam ab. Bei 120 °C wird sogar nach 34 h kein Gleichgewicht erreicht. Gleichgewichtswerte sind dennoch für eine Modellierung notwendig. Um Gleichgewichtswerte erhalten zu können, wurde die Versuchsreihe des Moduls III nach Bild 6-5 konzipiert. Dabei wird eine Aktivkohlemasse von 2 g verwendet, womit eine Schütthöhe von ca. 15 mm realisiert wird. Die Versuche werden nach Abschnitt 6.4 durchgeführt. Die Beladung wird so lange durchgeführt bis dem stationären Zustand erreicht ist. Die adsorbierte NO-Menge wird aus den nachfolgenden Desorptionsschrit-

<u>Einfluss der Temperatur und der NO-Konzentration</u>	<u>Einfluss der O<sub>2</sub>-Konzentration</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• T = 100, 120, 150 °C</li> <li>• x<sub>NO</sub> = 200, 400, 800, 1200 ppm</li> <li>• x<sub>O<sub>2</sub></sub> = 6 %</li> <li>• x<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10 %</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• T = 120 °C</li> <li>• x<sub>NO</sub> = 800 ppm</li> <li>• x<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1, 3, 6, 12 %</li> <li>• x<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10 %</li> </ul>

Bild 7-20: Versuchsplan zur Bestimmung von NO-Sorptionsisothermen (Modul III). Durchflussbedingungen nach Tabelle 6-4

ten bestimmt. In Bild 7-20 ist eine zusammenfassende Darstellung der Versuchsreihe zu sehen. Es werden NO-Sorptionsisothermen bei 100, 120 und 150 °C bei konstanten O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen ermittelt. Dabei werden NO-Konzentrationen von 200, 400, 800 und 1200 ppm verwendet. Der Einfluss von O<sub>2</sub> auf die adsorbierte NO-Menge wird aus Versuchen mit konstanten NO- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen (800 ppm bzw. 10 %) und einer Temperatur von 120 °C untersucht. Die O<sub>2</sub>-Konzentrationen betragen 1, 3, 6 und 12 %.

Bei den Versuchen steigt, wegen der kleinen Aktivkohlemasse, die NO-Konzentration sehr schnell an und erreicht nach sehr kurzer Zeit den Eingangswert. Eine stationäre NO-Umsetzung (Reduktion zu N<sub>2</sub>) könnte mit diesen Messungen nicht festgestellt werden. Eine Bildung von CO<sub>2</sub> und CO konnte dennoch ermittelt werden. Die CO<sub>2</sub>- und CO-Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei den Versuchen des Moduls I und II: einen schnellen Anstieg am Anfang des Versuches folgt ein langsamer Abstieg, wobei die Konzentrationen zunächst einem stationären Wert zustreben. Danach fangen die CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen wieder langsam an zu steigen und erreichen am Ende einen stationären Wert. Aus ersten Messungen bei unterschiedlichen Beladungszeiten konnte festgestellt werden, dass, nachdem die CO<sub>2</sub>- und CO-Kurven den stationären Zustand erreicht haben, keine Änderung der adsorbierten NO-Menge erfolgte. Der stationäre Zustand wird bei der Adsorption und der Reduktion gleichzeitig erreicht. Die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands wird dann aus dem Verlauf der CO<sub>2</sub>-Kurve ermittelt.

Bild 7-21 zeigt die gemessenen Sorptionsisothermen zusammen mit den Ergebnissen der Anpassung nach Langmuir. Es wurden Anpassungen nach den Gleichungen von Langmuir, Temkin und Freundlich (siehe Tabelle 3-1) durchgeführt. Die beste Übereinstimmung wurde mit der Gleichung nach Langmuir (Gl. 3-1) erzielt. Der Vergleich zwischen den Werten bei gleichen Beladungszeiten des Bildes 7-16 mit den Gleichgewichtswerten des Bildes 7-21 zeigt, dass das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen schneller erreicht wird. Bei 120 °C beträgt die Differenz zum Gleichgewicht nach 34 h Beladung 0,01 mol/kg (800 ppm = 0,024 mol/m<sup>3</sup>).

Die Parameter der Auswertung nach Langmuir sind in der Tabelle 7-2 zusammengefasst.

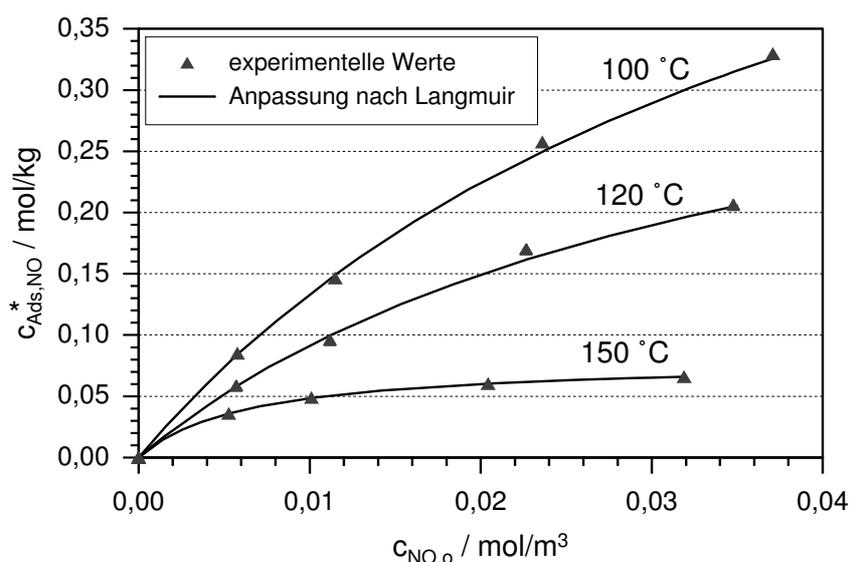


Bild 7-21: NO-Sorptionsisothermen bei 100, 120 und 150 °C. Konstant während der Beladung: 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

Bei einem normalen Verlauf nehmen die Gleichgewichtskonstanten ( $K_L$ ) und die Einschichtbedeckung ( $c_{Ads,NO,max,1}$ ) mit einer Erhöhung der Temperatur ab. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten zeigen die gegenteilige Tendenz auf. Die Einschichtbedeckung zeigt die normale Tendenz. Beide Werte ändern sich jedoch von 120 auf 150 °C sehr stark. In Bild 7-22 sind die NO-Sorptionsisothermen in einer Auftragung  $\Theta_{NO}$  vs.  $P_{NO}$  wiedergegeben. Bei der Isothermen bei 100 und 120 °C ist der Bedeckungsgrad sogar bei 1200 ppm ( $P_{NO} \approx 115$  Pa) kleiner als 0,5 und die Kurven liegen dicht zusammen. Bei 150 °C werden dagegen schnell höhere Bedeckungsgrade erreicht.

Tabelle 7-2: Parameter der Auswertung nach Langmuir (Gl. 3-1)

Temperatur °C	$K_L /$ 1/Pa	$c_{Ads,NO,max,1} /$ mol/kg
100	$7,67 \cdot 10^{-3}$	0,69
120	$8,78 \cdot 10^{-3}$	0,41
150	$4,48 \cdot 10^{-2}$	0,08

Näheres kann aus einer Betrachtung der Desorptionsspektren erläutert werden. In Bild 7-23 ist der Einfluss der Temperatur auf die Desorptionsspektren der bis zum stationären Zustand beladenen Proben dargestellt. Bei 150 °C zeigt das Desorptionsspektrum nur einen Peak, bei 100 und 120 °C weist es dagegen zwei Peaks auf. Die Peaks können ebenso wie im vorigen Abschnitt auf eine oxidierte NO-Spezies (erster Peak) und eine stark adsorbierte NO-Spezies (zweiter Peak) zurückgeführt werden. Die erhaltenen Spektren bestätigen die Ergebnisse und Folgerungen der vorigen Abschnitte. Bei 150 °C findet keine (oder eine vernachlässigbare) NO-Oxidation statt. Bei niedriger Temperaturen tritt zusätzlich zur NO-Adsorption eine NO-Oxidation und weitere Adsorption auf.

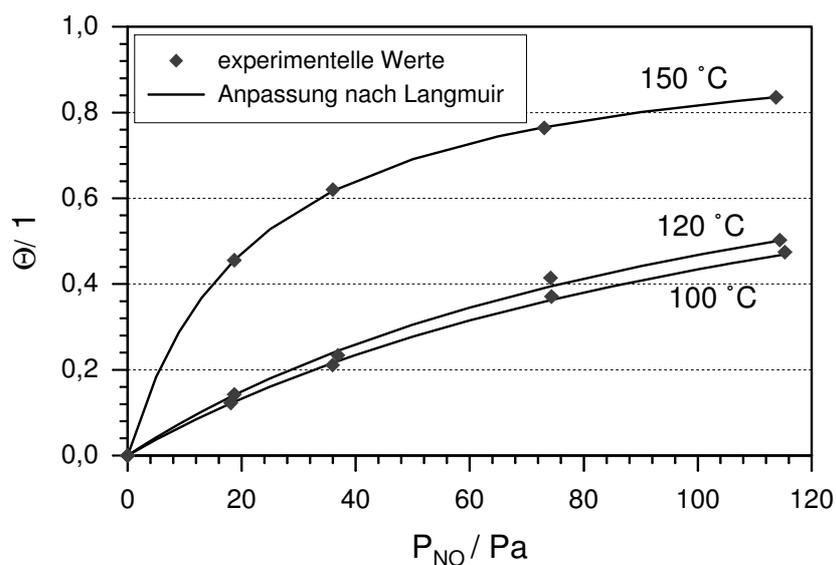


Bild 7-22: NO-Sorptionisothermen bei 100, 120 und 150 °C. Konstant während der Beladung: 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

Der Einfluss der NO-Konzentration auf die Desorptionsspektren der Proben, die bis zum stationären Zustand bei 100 °C beladen wurden, ist in Bild 7-24 zu sehen. Mit einer Erhöhung der NO-Konzentration bildet sich zunehmend die oxidierte Spezies. Der zweite Peak wächst dagegen nicht so stark. Zwischen 800 ppm und 1200 ppm wird ab 300 °C im zweiten Peak eine sehr kleine Änderung beobachtet. Ab 800 ppm ist die Adsorption dieser Spezies in der Nähe der Sättigung.

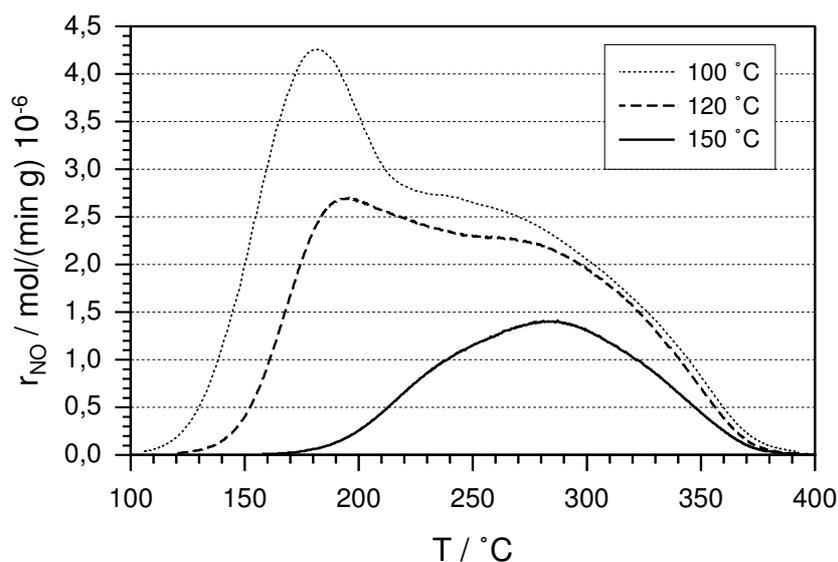


Bild 7-23: Desorptionsspektren der Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen bis zum stationären Zustand beladen wurden. Konstant während der Beladung: 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

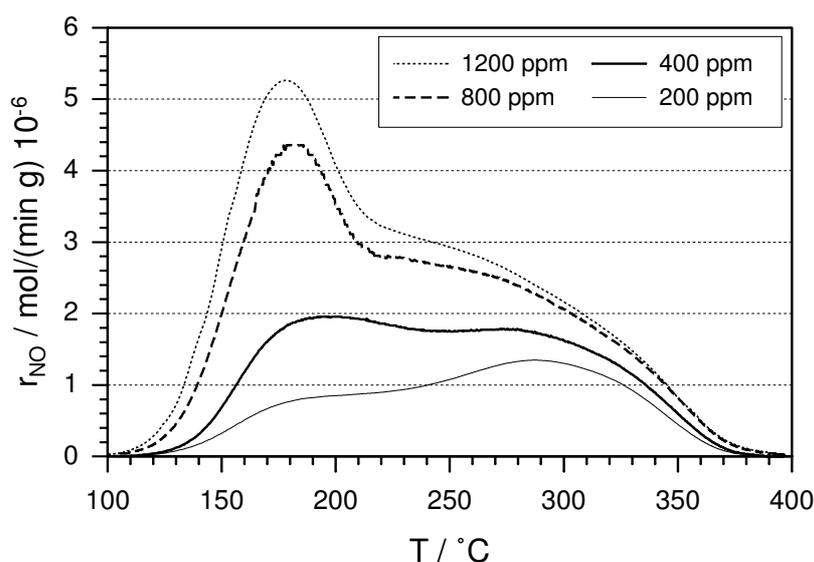


Bild 7-24: Desorptionsspektren der Proben, die mit unterschiedlichen NO-Konzentrationen bei 100 °C bis zum stationären Zustand beladen wurden. Konstant während der Beladung: 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

Aus diesen Ergebnissen kann folgendes zusammengefasst werden: Die ermittelten Sorptionsisothermen bei 100 und 120 °C stellen die Adsorption von physisorbierten NO und zwei chemisorbierten NO-Spezies dar. Diese Spezies sind mit großer Wahrscheinlichkeit NO<sub>2</sub> und (NO)<sub>2</sub>. Bei der Isothermen bei 150 °C ist nur eine chemisorbierte Spezies nachweisbar ((NO)<sub>2</sub>). Die starke Änderung der Adsorptionskoeffizienten von 120 auf 150 °C kann darauf zurückgeführt werden. Die ermittelte Adsorptionskoeffizienten bei 100 und 120 °C dürfen dann nur als scheinbare Koeffizienten angesehen werden, da diese die Adsorption von mehr als einer Komponente beinhalten und von dem Gleichgewicht der NO<sub>2</sub>-Bildung abhängen.

Abschließend wird in den Bildern 7-25 und 7-26 der Einfluss der O<sub>2</sub>-Konzentration auf die adsorbierte NO-Menge und auf die Desorptionsspektren bei einer Beladungstemperatur von 120 °C gezeigt. Wie in Bild 7-11 dargestellt ist, hat die Anwesenheit von Sauerstoff Einfluss auf die physisorbierten und chemisorbierten NO-Mengen. Die Einflüsse sind jedoch unterschiedlich. Bei der Physisorption ist der Einfluss von O<sub>2</sub> fast linear. Bei der Chemisorption hat die Anwesenheit von O<sub>2</sub> einen größeren Einfluss bei Konzentrationen bis 3 %. Bei allen O<sub>2</sub>-Konzentrationen weisen die Desorptionsspektren die zwei adsorbierten NO-Spezies auf (Bild 7-26). Die Anwesenheit von O<sub>2</sub> bewirkt eine Erhöhung beider Peaks.

Aus Untersuchungen mit einer Änderung der H<sub>2</sub>O-Konzentration konnte festgestellt werden, dass diese einen sehr niedrigen Einfluss auf die adsorbierte Menge hat, wie schon aus Bild 7-11 für konstante Beladungszeiten hervorgeht. Die chemisorbierte Menge steigt bei niedrigen Wasserdampfkonzentrationen geringfügig an, während die physisorbierte Menge fast konstant bleibt. Die Form der Desorptionsspektren bleibt dabei unverändert.

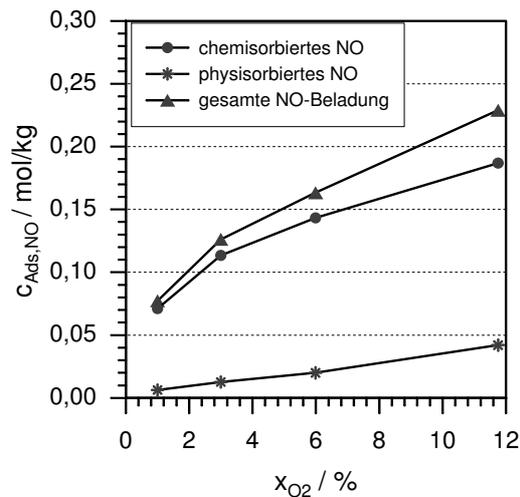


Bild 7-25: Einfluss der O<sub>2</sub>-Konzentration auf die adsorbierte NO-Menge bei 120 °C. Konstant: 800 ppm NO, 10 % H<sub>2</sub>O

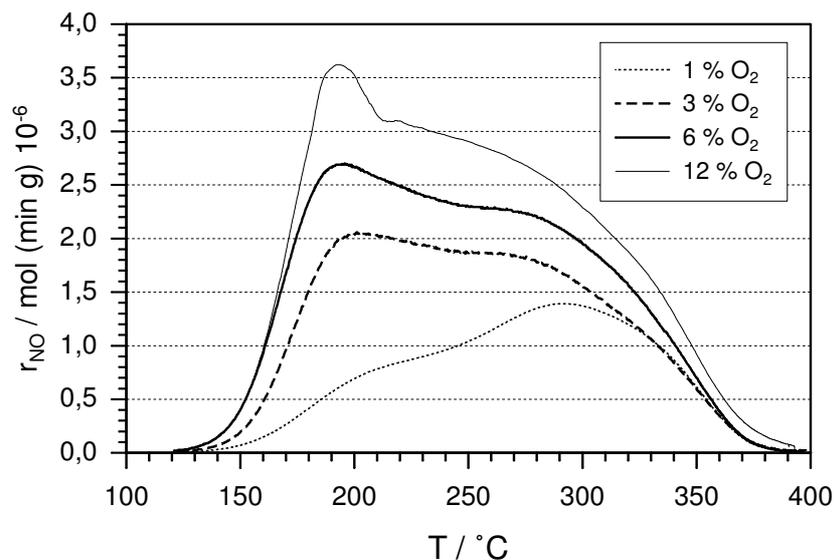


Bild 7-26: Desorptionsspektren der Proben, die mit unterschiedlichen O<sub>2</sub>-Konzentrationen bei 120 °C bis zum stationären Zustand beladen wurden. Konstant während der Beladung: 800 ppm NO, 10 % H<sub>2</sub>O

## 7.4 Sorption und Reaktion von NO an unterschiedlichen Aktivkohlen (Modul IV)

Die Untersuchung des Moduls IV (Bild 6-5) umfassen die Messung von Durchbruchkurven an der Aktivkohlen und -koksen OSA, BKK, OK, SK-1, SK-2, COL-1 und COL-2. Die folgende Darstellung der Versuchsergebnisse beschränkt sich auf eine qualitative Analyse der Form der NO-Durchbruchkurven bei konstanten Bedingungen und die ad-

sorbierten und umgesetzten NO-Mengen. Eine detaillierte Studie der Einflüsse der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Aktivkohlen wird nicht durchgeführt, da diese außerhalb der Zielsetzung dieser Arbeit liegt.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der verwendeten Aktivkohlen und eine Zusammenfassung ihre wichtigsten Merkmale sind in Abschnitt 6.1 und in Anhang A zu sehen. Die Untersuchungen wurden bei einer konstanten Modellgaszusammensetzung von 800 ppm NO, 6% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> als Trägergas bei 120 °C durchgeführt. Die Schütthöhe, die mittlere tatsächliche Verweilzeit und die Beladungszeit wurden auf 520 mm, 2 s und 23 h konstant gehalten. Die resultierenden Durchflüsse, Leerrohrgeschwindigkeiten und Raumgeschwindigkeiten sind in Tabelle 7-3 zusammen mit der jeweiligen eingesetzten Masse dargestellt. Die Werte für die Aktivkohle OSPA werden zum Vergleich nochmals angegeben.

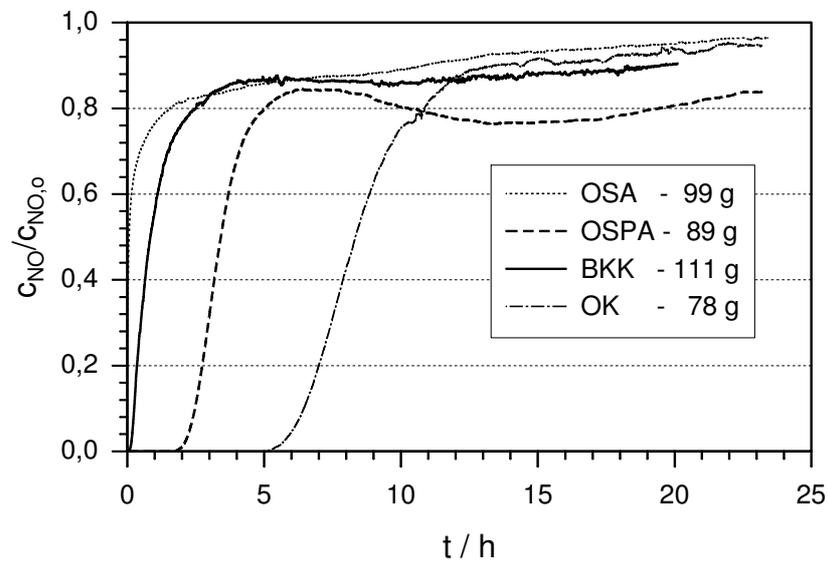
Tabelle 7-3: Experimentelle Bedingungen der Untersuchungen mit unterschiedlicher Aktivkohlen und -koxen

	OSA	OSPA	BKK	OK	SK-1	SK-2	COL-1	COL-2
$\dot{V}^*/\text{l}/\text{min}$	2,16	2,28	2,83	2,23	1,27	1,77	1,58	1,40
$w_o^*/\text{m}/\text{s}$	0,09	0,10	0,12	0,10	0,06	0,08	0,07	0,06
$\text{RG}^*/\text{1}/\text{h}$	655	692	859	677	385	537	480	425
$m_{\text{Ak,wf}}/\text{g}$	98,8	89,2	111,2	78,4	115,8	118,3	159,5	98,9

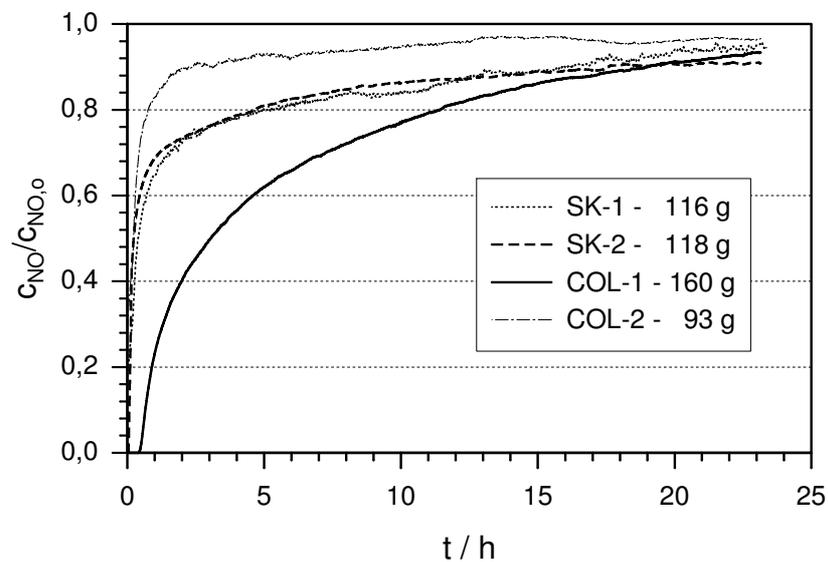
\*Bezogen auf Reaktortemperatur

Aus einer Berechnung der axialen und radialen effektiven Péclet-Zahlen nach Gl. 4-10 und 4-11 und unter Berücksichtigung des Verhältnisses  $H/d_K$  und  $D_R/d_K$  kann zunächst der Einfluss der axialen Dispersion bei allen Versuchen ausgeschlossen werden. Die radiale Dispersion kann nur bei dem Versuch mit der Probe SK-2, wegen der großen Partikeldurchmesser (Sauterdurchmesser  $d_s=3,30$  mm) und dem daraus resultierenden Verhältnis ( $D_R/d_K=5$ ), das kleiner als der vorgeschlagene Wert zur Vernachlässigung der radialen Dispersion von 10 (siehe Abschnitt 4.2.2) ist, eine Rolle spielen. Trotzdem wird bei den erhaltenen Wert des effektiven radialen Péclet-Zahl von 7,7 der Einfluss der radialen Dispersion gering sein und spielt bei der qualitativen Betrachtung keine Rolle.

In Bild 7-27 sind die gemessenen Durchbruchkurven zu sehen. Da bei jedem Versuch der Durchfluss bei Reaktorbedingungen unterschiedlich ist, werden dem Reaktor bei gleichen Beladungszeiten unterschiedliche NO-Mengen zugeführt. Eine alternative Auftragung über dem aufgegebenen Volumen liefert keinen merklichen Unterschiede in den Kurven, daher wird die Darstellung über der Zeit bevorzugt. In Bild 7-28 sind die resultierenden physisorbierten, chemisorbierten und zu N<sub>2</sub> umgesetzten NO-Mengen über die gesamte aufgegebene NO-Menge aufgetragen. Bei keinem Versuch wurde NO<sub>2</sub> am Ausgang des Reaktors festgestellt.



(a)



(b)

Bild 7-27: Durchbruchskurven unterschiedlicher Aktivkohlen nach 23 h Beladung. Konstant:  $x_{NO} = 800$  ppm,  $x_{O_2} = 6\%$   $O_2$ ,  $x_{H_2O} = 10\%$   $H_2O$ , Trägergas =  $N_2$ ,  $T_v = 120$  °C,  $t_m = 2$  s und  $H = 520$  mm

Die Durchbruchskurven weisen sehr unterschiedliche Verläufe auf. Bei den Proben OSA, SK-1, SK-2 und COL-2 wird NO unmittelbar nach Versuchsbeginn erfasst. Die NO-Konzentration steigt sehr schnell an und strebt nach einer gewissen Zeit einem stationären Wert zu. Der Verlauf dieser Kurven ist denen, die aus Untersuchungen der Bergbau-Forschung GmbH, Essen, entstanden sind [7, 31, 49, 75], sehr ähnlich. Die Durchbruchskurve der Probe BKK zeigt eine etwas höhere Durchbruchzeit und eine langsamere Steigung der NO-Konzentration. Bei dieser Kurve kann ein leichtes Überschwingen erkannt werden. Die Durchbruchskurve der Probe OK zeigt die höchste Durchbruchzeit und einen langsameren Anstieg als die der Proben BKK und OSPA. Nach 23 h Beladung wurde bei dieser Probe kein Überschwingen festgestellt. Bei einem längeren Versuch konnte dennoch nach ca. 30 h ein Überschwingen festgestellt werden. Die Durchbruchskurve der Probe COL-1 zeigt den typischen Verlauf einer Kurve, bei der die Kinetik der Adsorption bestimmend ist (siehe Bild 4.3(b)).

Wie schon in Bild 7-18 gezeigt, findet während des Prozesses eine Änderung der chemisorbierten Spezies statt. Der Prozess, der innerhalb einer bestimmten Zeit abläuft, hängt stark vom eingesetzten Sorbens ab. Es muss dann berücksichtigt werden, dass nach 23 h Beladung der Prozess bei jeder Aktivkohle an einer anderen Stelle des gesamten Prozesses steht. Jede Aktivkohle bzw. -koks besitzt eine unterschiedliche Anzahl an Adsorptionsplätzen, die während des Prozesses früher oder später belegt werden.

Die höchsten Durchbruchzeiten werden bei den Aktivkohlen OK und OSPA erhalten. Diese Proben weisen die höchsten spezifischen BET-Oberflächen und Mikroporenvolumina auf. In Bild 7-28 kann also erkannt werden, dass bei diesen Proben die höchsten Adsorptionsfähigkeiten erhalten werden. Dennoch zeigt die Probe COL-1, die die kleinste spezifische BET-Oberfläche hat und eine sehr ausgeprägte Mesoporenstruktur besitzt, eine Aufnahmefähigkeit, die ähnlich der der Proben OK und OSPA ist. Dies könnte einerseits auf die sehr ausgeprägte Mesoporenstruktur dieser Probe und andererseits auf die katalytische Wirkung ihres hohen Aschegehalts (87,68 %) auf die NO-Oxidation zurückgeführt werden. Wenn die Anwesenheit von Mesoporen entscheidend für die Adsorption wäre, wären die adsorbierten Mengen der Proben OSA und COL-2, die ein ähnliches Mesoporenvolumen wie die Proben OSPA und OK aufweisen, mit den Werten dieser Proben vergleichbar. Dies ist aber nicht der Fall (siehe Bild 7-28). Die katalytische Wirkung der mineralischen Bestandteile der Asche ist für die NO-Oxidation entscheidend. Die höhere NO-Oxidation führt zu einer höheren chemisorbierten NO-Menge.

Bei dem Versuch mit der Probe COL-2 wurde während der Ausheizung eine sehr hohe Menge an Schwefel desorbiert. Der hohe Schwefelgehalt, der bei der Elementaranalyse festgestellt wurde (siehe Tabelle A-2), stammt dann von einer vorhandenen Beladung der Probe. Bei der Ausheizung konnte nicht aller Schwefel aus der Probe desorbiert werden. Die sehr niedrige Adsorption, die bei der Probe COL-2 festgestellt wird, kann auf eine Blockierung der Adsorptionsplätze durch Schwefel zurückgeführt werden. Dennoch wurde eine bedeutende NO-Menge festgestellt, die zu  $N_2$  umgesetzt wurde.

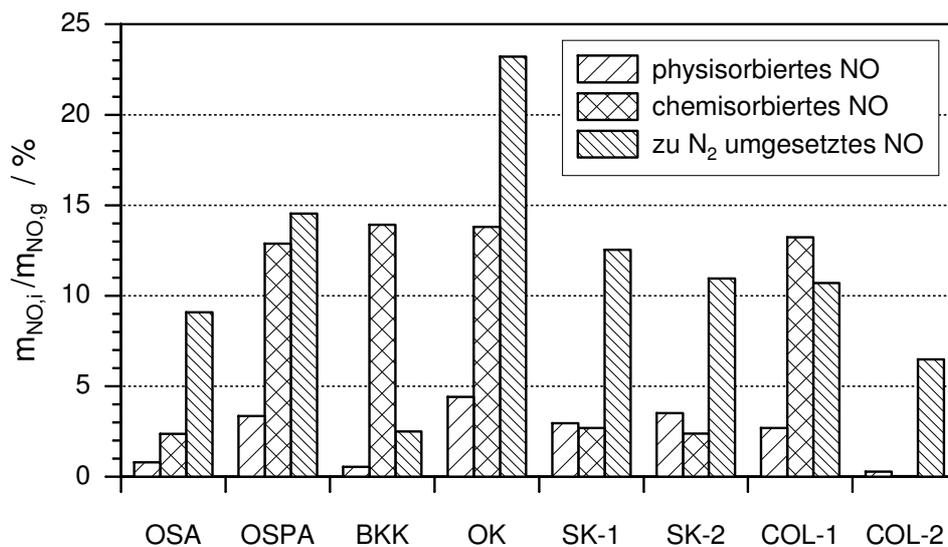


Bild 7-28: Physisorbierte, chemisorbierte und umgesetzte NO-Mengen an unterschiedlichen Aktivkohlen nach 23 h Beladung. Konstant während der Beladung:  $x_{\text{NO}} = 800 \text{ ppm}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 6 \%$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \%$ ,  $T_v = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_m = 2 \text{ s}$

Der Aktivkoks BKK weist einen sehr hohen chemisorbierten Anteil (82% der verminderten NO-Menge) auf. Die Probe zeigt dennoch keine auffälligen Charakteristika, die dieses Verhalten verursachen kann. Hier könnte auch die katalytische Wirkung der Asche eine Rolle spielen. Dennoch müsste, um eindeutige Aussagen machen zu können, eine Analyse der Bestandteile der Asche durchgeführt werden.

Wie in Abschnitt 6.1 beschrieben wird, stammen die Proben SK-1 und SK-2 aus der gleichen Probe. Der einzige Unterschied liegt darin, dass es sich bei der Probe SK-2 um eine gemahlene Portion der Probe SK-1 handelt. Die mittlere Partikelgröße der Probe SK-2 ist denen der anderen Proben ähnlich ( $\bar{x} = 1,53 \text{ mm}$ ). Bei der Probe SK-1 handelt es sich um zylinderförmige Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von  $\bar{x} = 4,41 \text{ mm}$ . Wie in Bild 7.27(b) zu sehen ist, ist der Ablauf der erhaltenen Durchbruchkurven der beiden Proben fast gleich. Bei Versuchen mit den gleichen mittleren Beladungszeiten und Schütthöhen wird die Durchbruchkurve nicht von einer Korngrößeänderung beeinflusst. Stofftransporteinflüsse im Partikel können vernachlässigt werden. Da bei den Versuchen trotz einer Änderung im Durchfluss ähnliche Durchbruchkurven erhalten wurden, kann ein Einfluss der Filmdiffusion ausgeschlossen werden. Das Verhältnis der gesamten verminderten NO-Menge (physikalisches + chemisches + umgesetztes NO) über die zugegebene NO-Menge bleibt bei beiden Versuchen konstant. Es ergibt sich eine Abnahme des umgesetzten NO-Anteil und eine Erhöhung der physisorbierten NO-Anteil mit einer Abnahme der Korngröße.

Im folgenden wird der Verlauf der Desorptionsspektren kurz diskutiert: die Spektren der Proben OSA, OSPA, BKK und OK weisen auf die Anwesenheit von zwei unter-

schiedlichen chemisch adsorbierten NO-Spezies hin. Die Spektren der Aktivkohle SK-1 und SK-2 weisen dagegen nur einen Peak auf, der mit dem der ersten desorbierten NO-Spezies der anderen Spektren übereinstimmt, und bei der Probe COL-1 wird ein sehr kleiner erster Peak festgestellt. Die physikalische Struktur der Proben SK-1 und SK-2 zeigt keine Auffälligkeiten, die dieses Verhalten erklären könnten. Den drei Proben ist dennoch gemeinsam, dass sie einen höheren Wert an flüchtigen Bestandteilen aufweisen. Adsorptionsplätze für die Bildung der zweiten Spezies könnten daher blockiert sein.

Die Vorgänge, die bei der Adsorption, Oxidation und Reduktion von NO an Aktivkohle bzw. -koks ablaufen, werden von einer Vielzahl von Variablen beeinflusst, unter denen die chemischen Eigenschaften der Oberfläche der Aktivkohle eine sehr wichtige Rolle spielen. Katalytische Effekte der Komponenten der Asche sind für den Ablauf der Prozesse entscheidend.

## 7.5 Zusammenfassung

Aus den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann folgendes über die ablaufenden Vorgänge am System C-NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C zusammengefasst werden:

- Die ablaufenden Vorgänge am System C-NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O umfassen Adsorption, Reduktion und Oxidation von NO, reduktive Desorption von NO<sub>2</sub>, Adsorption von H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub>-Vergasung.
- Die Vorgänge finden an aktiven freien C<sub>f</sub>-Plätzen statt. Blockierte Plätze werden durch den Einfluss von O<sub>2</sub> freigesetzt. Die Anwesenheit von O<sub>2</sub> fördert alle Vorgänge.
- Nach und während des Prozesses weist die Aktivkohle drei unterschiedliche adsorbierte Spezies auf: physisorbiertes NO und zwei chemisorbierte Spezies: oxidiertes NO (NO<sub>2</sub>) und dimerisiertes NO ((NO)<sub>2</sub>).
- Die Reduktion von NO läuft über ein Zwischenprodukt ab, dessen Bildung bei niedrigen Temperaturen bevorzugt wird. Das Zwischenprodukt kann entweder ein NO-Dimer oder NO<sub>2</sub> sein. Letzteres wird, wie schon in Abschnitt 6.6 erklärt ist, als nicht wahrscheinlich betrachtet.
- Adsorbierte NO-Moleküle besetzen aktive Plätze für die NO-Reduktion. Beide Prozesse erreichen gleichzeitig den stationären Zustand.
- Die NO-Reduktion weist im Bereich von 400 bis 1200 ppm eine lineare Abhängigkeit mit der NO-Konzentration auf.
- Die NO-Reduktion verläuft unter höherer CO<sub>2</sub>- als CO-Bildung.
- Die Oxidation von NO (NO<sub>2</sub>-Bildung) wird von niedrigen Temperaturen begünstigt, so dass bei 150 °C nur eine vernachlässigbare Menge an NO<sub>2</sub> entsteht.
- Die Oxidation von NO wird von der Aktivkohle katalysiert. Physisorbiertes NO reagiert mit gasförmigem O<sub>2</sub>. Das gebildete NO<sub>2</sub> wird an der Aktivkohle chemisorbiert.

- Adsorbiertes  $\text{NO}_2$  wird als  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  durch reduktive Desorption nach Gl. 6-1 und 6-2 in der Gasphase erfasst.
- Die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  hat einen negativen Einfluss auf alle Vorgänge. Dieser Einfluss ist dennoch auf die Reduktion und die Oxidation ausgeprägter.
- Die  $\text{NO}_2$ -Bildung wird beim Erreichen einer bestimmten  $\text{NO}$ -Beladung nahe der Sättigung beschleunigt. Die Beschleunigung hängt von der Bildung eines Zwischenproduktes der Form  $(\text{NO}-\text{O}_2-\text{NO}_2)$  ab
- Die gemessenen  $\text{NO}$ -Durchbruchkurven bestehen aus der Summe von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ , das bei Sättigung durch reduktive Desorption als  $\text{NO}$  desorbiert wird.
- Die Oberflächenchemie und die katalytische Wirkung der Asche sind für den Ablauf der Prozesse entscheidend.

In Bild 7-29 ist eine schematische Darstellung des aus den o.g. Schlussfolgerungen vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu sehen.

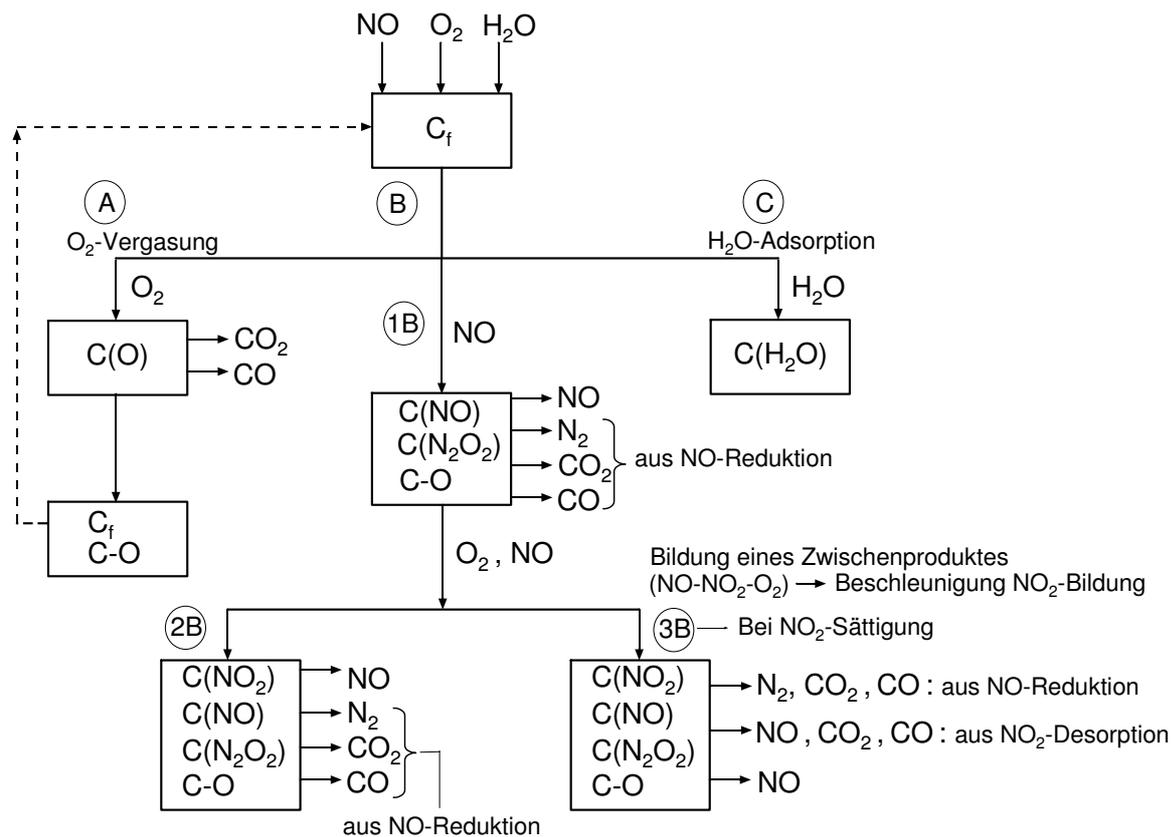
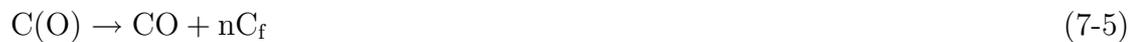


Bild 7-29: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus am System C-NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Die Gleichungen 7-3 bis 7-14 erfassen die zugrunde liegende Reaktionen, die während des Prozesses ablaufen:

- O<sub>2</sub>-Vergasung- Dimer (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Bildung und NO-Reduktion

## - Katalytische NO-Oxidation

- Reduktive NO<sub>2</sub>-Desorption- H<sub>2</sub>O-Adsorption

Die Aktivkohle besitzt am Anfang des Versuches eine große Anzahl an freien aktiven Plätzen ( $C_f$ ). Durch O<sub>2</sub>-Vergasung (Weg (A) in Bild) werden nach Gl. 7-3 bis 7-6 freie Plätze aus instabilen Sauerstoffkomplexen ( $C(O)$ ) gebildet und CO<sub>2</sub> und CO abgespalten. Stabile Komplexe C-O bleiben bei den untersuchten Temperaturen an der Aktivkohle adsorbiert. Der Weg (C) beschreibt die Adsorption von Wasserdampf und Bedeckung von aktiven Plätzen nach Gl. 7-14. Durch den Weg (B) erfolgt zunächst die NO-Adsorption, die Bildung des adsorbierten Dimeres (NO)<sub>2</sub> und die NO-Reduktion. Diese Schritte laufen nach Gl. 7-10 und 7-7 bis 7-9. Ein Teil der gebildeten Sauerstoffkomplexe nach Gl. 7-8 und 7-9 desorbieren bei Versuchstemperatur, der Rest bleibt als stabile Komplexe an der Oberfläche adsorbiert. Gasförmiges O<sub>2</sub> reagiert mit adsorbiertem NO und bildet NO<sub>2</sub> ((2B) im Bild), das an der Aktivkohle adsorbiert bleibt. Die Oxidation läuft nach Gl. 7-11 ab. Diese Vorgänge bestimmen die Prozesse bis zur ersten Sättigung der Durchbruchkurve. Beim Erreichen genügender NO- und NO<sub>2</sub>-Beladungen an der Aktivkohle bildet sich ein Zwischenprodukt der Form (NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), das für die Beschleunigung der NO-Oxidation verantwortlich ist. Im Schritt (3B) erfolgt die reduktive NO<sub>2</sub>-Desorption, die nach Gl. 7-12 und 7-13 abläuft.



# 8 Modellbildung

Auf Basis der experimentellen Bedingungen und Ergebnisse, die in den Kapiteln 6 und 7 präsentiert wurden, und den dargestellten theoretischen Grundlagen des Kapitels 4 wurde ein vereinfachtes mathematisches Modell entwickelt, das die Berechnung der NO-Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht. Bei dem untersuchten System besteht ein sehr komplizierter Zusammenhang zwischen den Komponenten der Gasphase, den adsorbierten Spezies, der Oberfläche der Aktivkohle und ihrer Änderung während des Versuches. Das Modell beschränkt sich auf eine globale Beschreibung des Prozesses wie sie in den durchgeführten Versuchen abliefen. Die ermittelten Parameter gelten für die experimentellen Werte der O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen. Eine Präzisierung des Modells unter Verwendung eines Reaktionsmechanismus konnte, im Gegensatz zu den hier verwendeten globalen Ansätzen, die erhaltenen Maximum und Minimum der Durchbruchskurven beschreiben.

## 8.1 Modellaufbau

Es wird ein eindimensionales Modell eines heterogenen Systems mit zusammenhängender fester Phase verwendet. Dabei werden Konzentrationsunterschiede zwischen Feststoff- und Gasphase berücksichtigt. Ein Konzentrationsverlauf in der Partikel wird nicht berücksichtigt.

Ausgangsbasis für die mathematische Beschreibung der Durchbruchskurven sind die Stoffbilanzen für beide Phasen. Wie in Kapitel 6 dargestellt wurde, wurden die Abmessungen des Reaktors und die Durchflussbedingungen so gewählt, dass Pfropfenströmung, Isothermie und konstanter Druck im Reaktor angenommen werden können. Zur Aufstellung der Stoffbilanz der Gasphase werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die Temperatur im Reaktor bleibt während des Prozesses konstant. Druckverluste werden auf ein Minimum beschränkt und daher nicht berücksichtigt.
2. Die Aktivkohlepartikeln sind quasi-homogene kugelförmige isoporöse Körner ( $\varepsilon_p = \text{konstant}$ ). Die aktiven Plätze für Adsorption und Reaktion an der Oberfläche sind für alle Partikeln gleich.
3. Die axiale Dispersion kann vernachlässigt werden.
4. Es existieren keine radialen Geschwindigkeits- bzw. Konzentrationgradienten.
5. Der Lückengrad der Schüttung ist in radialer und axialer Richtung konstant.
6. Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit und des Gasvolumenstroms, die durch Adsorption/Reaktion verursacht werden, können vernachlässigt werden.

7. Die Änderung der Aktivkohlemasse durch die Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  kann vernachlässigt werden.

### 8.1.1 Die Bilanzgleichungen

#### Die Gasphase

Ausgehend von Gl. 4-43 und mit Berücksichtigung der o.g. Voraussetzungen kann die Bilanz für das Stickstoffmonoxid in der Gasphase wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{\partial c_{NO}}{\partial t} = -\frac{w_o}{\varepsilon_B} \frac{\partial c_{NO}}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_B)\rho_s}{\varepsilon_B} r_{Ads,NO} \quad (8-1)$$

Die Adsorptionsgeschwindigkeit des NO ( $r_{Ads,NO}$ ) stellt den Quellterm ( $q'$ ) dar. Da die NO-Umsetzung über adsorbiertes NO erfolgt, beinhaltet dieser Term sowohl die Menge, die an der Aktivkohle adsorbiert bleibt, als auch die Menge, die nach der Adsorption umgesetzt wird.

#### Die Feststoffphase

Für das Bilanzgebiet Feststoff muss zunächst berücksichtigt werden, dass die gesamte adsorbierte NO-Menge aus einem physi- und einem chemisorbierten Teil besteht. Die adsorbierte NO-Menge und die Adsorptionsgeschwindigkeit können wie folgt aufgeteilt werden:

$$c_{Ads,NO} = c_{Ads,phys,NO} + c_{Ads,chem,NO} \quad (8-2)$$

$$r_{Ads,NO} = r_{Ads,phys,NO} + r_{Ads,chem,NO} \quad (8-3)$$

Die physi- und chemisorbierten Anteile werden nach Gl. 8-4 und Gl. 8-5 zusammen mit der Bedingung in Gl. 8-6 definiert.

$$\psi_{phys} = \frac{c_{Ads,phys,NO}}{c_{Ads,NO}} \quad (8-4)$$

$$\psi_{chem} = \frac{c_{Ads,chem,NO}}{c_{Ads,NO}} \quad (8-5)$$

$$\psi_{phys} + \psi_{chem} = 1 \quad (8-6)$$

Im Bild 8-1 sind die aus den experimentellen Ergebnissen des Moduls II berechneten Werte von  $\psi_{chem}$  dargestellt. Diesem Bild kann entnommen werden, dass  $\psi_{phys}$  und  $\psi_{chem}$  keine konstanten Werte sind, sondern sich über die Zeit ändern. Am Anfang des Versuches ist der chemisorbierte Anteil bei niedrigen Temperaturen höher. Nach 23 h Beladung ist dieser Anteil dagegen bei niedrigen Temperaturen kleiner. Einen stetigen Anstieg oder Abfall der chemisorbierten bzw. physisorbierten Anteile wird nicht beobachtet. Für die vorliegende Modellierung wird dennoch ein konstanter Wert von  $\psi_{chem}$  und  $\psi_{phys}$  vorausgesetzt. Die Verwendung des durchschnittlichen Wertes über alle gemessenen Werte hat sich als nicht geeignet erwiesen. Die letzten Messungen bei 100 und 120 °C wurden bei festen Beladungszeiten ohne Berücksichtigung des eigentlichen Schrittes des Prozesses

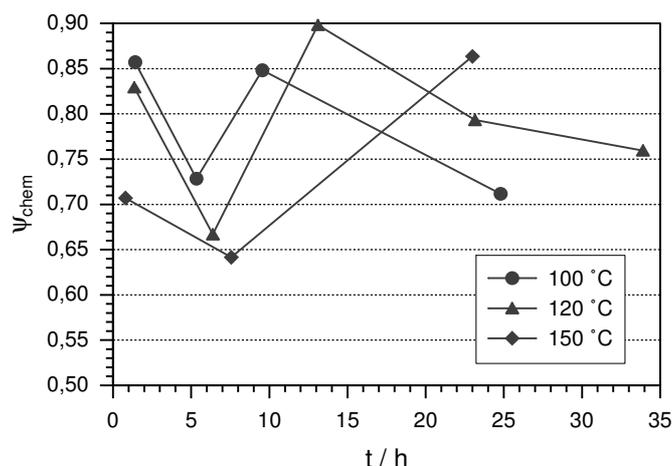


Bild 8-1: Änderung des chemisorbierten Anteils mit der Zeit

durchgeführt. Gemeinsam für alle Kurven sind jedoch die Messungen beim Durchbruch, beim Maximum (oder ersten Sättigung der Durchbruchskurve) und beim Minimum der Kurve. Bei der NO-Durchbruchskurve bei 150 °C wurde, obwohl bei dieser kein deutliches Minimum zu erkennen ist, aus der Messung der adsorbierten NO-Menge nach 23 h Beladung die gleiche Tendenz erhalten wie beim Minimum der Durchbruchskurven bei 100 und 120 °C. Bei der Modellierung wird der Durchschnitt der ersten drei Werte bei jeder Temperatur verwendet. Diese werden als  $\bar{\psi}_{phys}$  und  $\bar{\psi}_{chem}$  gekennzeichnet und sind in Tabelle 8-1 zusammengefasst.

Tabelle 8-1: Experimentell bestimmte Werte von  $\bar{\psi}_{chem}$  und  $\bar{\psi}_{phys}$ 

Temperatur	$\bar{\psi}_{chem}$	$\bar{\psi}_{phys}$
100 °C	0,811	0,189
120 °C	0,798	0,202
150 °C	0,737	0,263

Für die Bilanz der Feststoffphase müssen zwei getrennte Gleichungen analog zu Gl. 4-44 erstellt werden. In einer wird physisorbiertes NO und einer weiteren chemisorbiertes NO bilanziert. Ein Ergebnis des vorigen Abschnitts ist die Feststellung, dass die NO-Umsetzung über adsorbiertes NO erfolgt. Bei der vorliegenden Modellierung wird angenommen, dass die adsorbierte Menge, die bei der NO-Reduktion zu N<sub>2</sub> umgesetzt wird, aus physisorbiertem NO stammt. Daraus ergibt sich, dass die zeitliche Änderung der Konzentration physisorbierten NO als die Differenz zwischen Adsorption und Reaktion betrachtet werden muss. Die Bilanzen der Feststoffphase werden nach folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial c_{Ads,phys,NO}}{\partial t} = r_{Ads,phys,NO} - r_{Um,NO} \quad (8-7)$$

$$\frac{\partial c_{Ads,chem,NO}}{\partial t} = r_{Ads,chem,NO} \quad (8-8)$$

Die gesamte adsorbierte NO-Menge und die summarische Adsorptionsgeschwindigkeit werden nach Gl. 8-2 und 8-3 berechnet.

### Die Adsorptiongeschwindigkeit

Die physikalischen und chemischen Vorgänge, die die Physisorption und die Chemisorption bestimmen, sind unterschiedlich. Die Chemisorption ist ein langsamer Vorgang, Stofftransporthemmungen beeinflussen den Prozess nicht. Bei der Physisorption spielt dagegen, wegen ihres schnellen Ablaufs, der Stofftransport die wichtigste Rolle. In der Modellierung müssen dann unterschiedliche Ansätze für die Sorptionsgeschwindigkeit der Physisorption und der Chemisorption verwendet werden.

- **Chemisorption:** Für die Chemisorptionskinetik wird der Ansatz nach Elovich mit aus den experimentellen Werten berechneten Parametern  $a$  und  $b$  in Tabelle 7-1 verwendet. Nach Messungen von Teng et al. [113] bei unterschiedlichen Sorptivkonzentrationen nimmt der Wert des Parameters  $a$  mit der Sorptivkonzentration ab, während der Wert von  $b$  zunimmt. Die Änderung von  $a$  ist viel stärker als die von  $b$ . Nach Low et al. [62] besteht ein linearer Zusammenhang zwischen  $a$  und der Sorptivkonzentration. Damit die Adsorptiongeschwindigkeit bei  $c_{NO} = 0$  gleich Null ist, muss der Wert von  $a$  ebenso Null sein. Für die Berechnungen wird dann für jede NO-Gaskonzentration im Reaktor der Parameter  $a$ , ausgehend von einer Geraden, bestimmt. Die Gerade wird von einem Wert von  $a = 0$  bei  $c_{NO} = 0$  ( $r_{Ads,chem,NO} = 0$ ) bis zu dem Wert von  $a$  bei  $c_{NO} = c_{NO,o}$  (aus Tabelle 7-1) gebildet. Der Parameter  $b$  wird als konstant angenommen.

Da sich die gemessene Adsorptiongeschwindigkeit nach Elovich auf die gesamte adsorbierte NO-Menge bezieht, muss diese mit dem Anteil der chemisch adsorbierten Spezies ( $\bar{\psi}_{chem}$ ) multipliziert werden. So ergibt sich die Adsorptiongeschwindigkeit der chemisorbierten Spezies.

$$r_{Ads,chem,NO} = \bar{\psi}_{chem} r_{Ads,NO} \quad (8-9)$$

$$r_{Ads,chem,NO} = \bar{\psi}_{chem} a \exp(-b c_{Ads,NO}) = \bar{\psi}_{chem} a \exp(-b c_{Ads,chem,NO} / \bar{\psi}_{chem}) \quad (8-10)$$

- **Physisorption:** Wie in Abschnitt 4.4 dargestellt ist, wird die effektive Sorptionsgeschwindigkeit der Physisorption durch den Stofftransport bestimmt. Sie wird nach Gl. 8-11 beschrieben:

$$r_{Ads,phys,NO} = \frac{15 D_{eff,NO}}{r_K^2} (c_{Ads,phys,NO}^* - c_{Ads,phys,NO}) \quad (8-11)$$

Die adsorbierte Menge im Gleichgewicht ( $c_{Ads,phys,NO}^*$ ) wird aus der Sorptionsisothermen nach Langmuir (Gl. 3-1) mit den Parametern in Tabelle 7-2 berechnet. Da sich diese Werte auf die gesamte adsorbierte NO-Menge beziehen, muss die berechnete adsorbierte Menge im Gleichgewicht mit dem Anteil der physisorbierten Spezies ( $\bar{\psi}_{phys}$ ) multipliziert werden. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der Reduktion von

adsorbiertem NO an der Aktivkohle, die gemessenen Werte nicht der maximalen Gleichgewichtsbeladung entsprechen, sondern einem niedrigeren Wert. Raupach [75] geht davon aus, dass die treibende Kraft für die Adsorption aus dem Unterschied dieser maximalen Gleichgewichtsbeladung und der momentanen Beladung berechnet werden muss. Für die Berechnung der maximalen Gleichgewichtbeladung in seiner Modellierung nimmt er an, dass diese stets einen konstanten Wert ( $K_{GG}$ ) größer als der Wert der gemessenen Sorptionsisothermen ist. Er weist dennoch darauf hin, dass der Wert von  $K_{GG}$  von der Reaktions- und der Sorptionskinetik abhängt, so dass dieser als Funktion der NO-Konzentration betrachtet werden soll. Die maximale Gleichgewichtsbeladung kann dann wie folgt ausgedrückt werden:

$$c_{Ads,phys,NO}^* = K_{GG} (\bar{\psi}_{phys} c_{Ads,NO}^*) \quad (8-12)$$

Da die gemessene Sorptionsisotherme nicht linear ist, ist der Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten von ihrer Steigung abhängig. Bei jeder erreichten NO-Gaskonzentration wird der effektive Diffusionskoeffizient nach Gl. 8-13 berechnet. Statt  $dc_{Ads,NO}^*/dc_{NO}$  (Gl. 4-35) wird die Ableitung  $dc_{Ads,phys,NO}^*/dc_{NO}$  verwendet.

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau_D} \frac{D_{n,NO}}{(1 + \alpha(c_{Ads,phys,NO}))} \quad \text{mit} \quad \alpha(c_{Ads,phys,NO}) = \frac{\rho_s RT}{\varepsilon_P} \frac{dc_{Ads,phys,NO}^*}{dc_{NO}} \quad (8-13)$$

### Die Reaktionsgeschwindigkeit

Der Reaktionsmechanismus von NO im untersuchten System ist sehr komplex. Um einen reaktionskinetischen Ansatz aufgrund des Reaktionsmechanismus des Bildes 7-29 zu entwickeln, muss der zeitliche Ablauf der Konzentration aller Komponenten des Modellgases und der Produkte der Reaktion/-en bekannt sein. Die Bildung von Oberflächenkomplexen und die daraus bedingte Änderung der Aktivkohleoberfläche müssen ebenso berücksichtigt werden.

Anhand der durchgeführten Versuche ist es nicht möglich, Aussagen über die einzelnen Schritte im Mechanismus zu machen. Deswegen wird eine formalkinetische Beschreibung nach Abschnitt 4.5 verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Reduktion wird nach Gl. 4-36 beschrieben. Da die Reduktion über die physisorbierte NO-Menge erfolgt, wird für den konzentrationsabhängigen Term statt der Gaskonzentration ( $c_{NO}$ ) die adsorbierte Menge ( $c_{Ads,phys,NO}$ ) eingesetzt. Dies wird bei Raupach [75] vorgeschlagen und hat sich bei seiner Modellierung als geeignet erwiesen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Umsetzung zu  $N_2$  kann nach Gl. 8-14 beschrieben werden.

$$r_{Um,NO} = k(T)(c_{Ads,phys,NO})^n \quad (8-14)$$

Nach Gl. 7-8 und Gl. 7-9 erfolgt die NO-Reduktion über ein adsorbiertes NO-Dimer ( $(NO)_2$ ); d.h. an der Reaktion nehmen zwei NO-Moleküle teil. Für die Reaktionsordnung bezüglich der NO-Konzentration ( $n$ ) wird daraus einen Wert von 2 angenommen.

## Die Anfangs- und Randbedingungen

Für die NO-Bilanz der Gasphase werden eine Rand- und eine Anfangsbedingung benötigt. Für die Bilanzen der Feststoffphase ist eine Anfangsbedingung erforderlich. Am Anfang jedes Versuchs ist die Aktivkohle unbeladen. Daraus ergeben sich die Anfangsbedingungen für die Gasphase und die Feststoffphase:

$$\text{Für } t = 0 \text{ und } 0 \leq z \leq H : \quad c_{NO} = 0 \quad (8-15)$$

$$c_{Ads,phys,NO} = 0 \quad (8-16)$$

$$c_{Ads,chem,NO} = 0 \quad (8-17)$$

Unmittelbar nach Versuchsbeginn stellt sich am Eingang des Reaktors die NO-Eingangskonzentration ein. Die Randbedingung für die Bilanz der Gasphase lautet dann:

$$\text{Für } 0 < t \leq t_{end} \text{ und } z = 0 : \quad c_{NO} = c_{NO,o} \quad (8-18)$$

### 8.1.2 Methode zur Lösung der Differentialgleichungen

Mit den Gl. 8-1 bis Gl. 8-18 ist das System vollständig beschrieben. Als Lösungsverfahren wird das explizite Differenzenverfahren angewendet. Dabei werden die in den Differentialgleichungen auftretenden Differentialquotienten durch Differenzenquotienten an diskreten benachbarten Punkten ersetzt und so die Differentialgleichungen in algebraische Gleichungen umgewandelt [64].

Die NO-Gasphasenkonzentration und die Beladung sind von Zeit und Ort im Reaktor abhängig. Bild 8-2 zeigt das verwendete Koordinatengitter der finiten Differenzen im Reaktor. Die Ordinate entspricht der Zeit durch die Zeitpunkte  $m$ . Die Höhe im Reaktor wird auf der Abszisse durch die Ortspunkte  $n$  dargestellt.

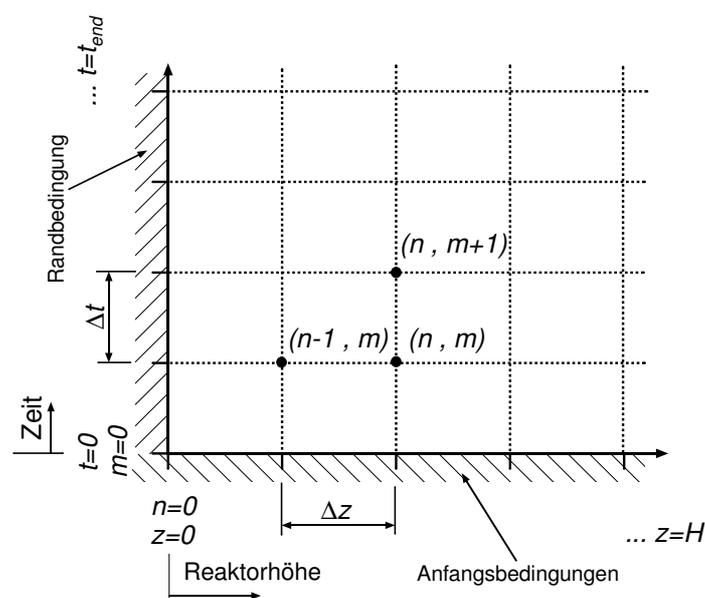


Bild 8-2: Gitterpunkte nach der Diskretisierung bei Verwendung der Methode der finiten Differenzen

Für die Diskretisierung des Differentialquotienten nach der Zeit in Gl. 8-1, 8-7 und 8-8 werden die vorderen Differenzen nach Gl. 8-19 bis Gl. 8-21 verwendet. Der Differentialquotient nach dem Ort in Gl. 8-1 wird durch hintere Differenzen nach Gl. 8-22 diskretisiert. Alle anderen Gleichungen beinhalten keine Differentialquotienten, sodass sie im jeweiligen Schritt  $(n, m)$  berechnet werden können.

$$\frac{\partial c_{NO}}{\partial t} \approx \frac{c_{NO(n,m+1)} - c_{NO(n,m)}}{\Delta t} \quad (8-19)$$

$$\frac{\partial c_{Ads,phys,NO}}{\partial t} \approx \frac{c_{Ads,phys,NO(n,m+1)} - c_{Ads,phys,NO(n,m)}}{\Delta t} \quad (8-20)$$

$$\frac{\partial c_{Ads,chem,NO}}{\partial t} \approx \frac{c_{Ads,chem,NO(n,m+1)} - c_{Ads,chem,NO(n,m)}}{\Delta t} \quad (8-21)$$

$$\frac{\partial c_{NO}}{\partial z} \approx \frac{c_{NO(n,m)} - c_{NO(n-1,m)}}{\Delta z} \quad (8-22)$$

Explizite Verfahren haben den Nachteil einer bedingten Stabilität, die von der Größe der Orts- und Zeitschritte abhängt [46]. Dabei müssen für kleine Ortsschritte sehr kleine Zeitschritte gewählt werden, die bei den sehr langen Versuchszeiten (bis zu 23 h) lange Rechenzeiten hervorrufen können. Für die vorliegende Modellierung haben sich Werte von 0,04 m für die Ortsschritte und 0,02 s für die Zeitschritte als geeignet erwiesen.

### 8.1.3 Programmablauf

In Bild 8-3 ist ein Fließschema des erstellten Programms zur Berechnung der NO-Durchbruchskurven zu sehen. Unbekannte Parameter sind der Wert von  $D'_{n,NO} = D_{n,NO}/\tau_D$  in Gl. 8-13, der Wert von  $K_{GG}$  in Gl. 8-12 und die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient  $k(T)$  der Gl. 8-14. Es müssen dann drei Parameter angepasst werden.

Ausgehend von den Anfangs- und Randbedingungen werden bei allen Punkten  $(n, 0)$   $\alpha(c_{Ads,phys,NO})$ ,  $D_{eff,NO}$ ,  $r_{Ads,phys,NO}$ ,  $r_{Ads,chem,NO}$  und  $r_{Um,NO}$  berechnet. Danach werden  $c_{Ads,phys,NO}$ ,  $c_{Ads,chem,NO}$  und  $c_{NO}$  bei allen Diskretisierungspunkte  $(n, 1)$  berechnet. Dies erfolgt Schrittweise bis zum Zeitpunkt  $m = M$ .

Für die Anpassungsqualität wird besonderes Augenmerk auf die berechnete Durchbruchzeit und die Steigung der Durchbruchskurven gelegt. Diese werden in besonderem Maß durch den Parametern  $K_{GG}$  beeinflusst. Der Diffusionskoeffizient  $D'_{n,NO}$  hat Einfluss auf die Steigung der Durchbruchskurve, wobei dieser nicht so stark wie der von  $K_{GG}$  ist. Der Wert des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k(T)$  bestimmt das Niveau der Durchbruchskurven.

Zunächst wird der Wert von  $K_{GG}$ , bei dem die beste Anpassung zwischen den experimentellen und berechneten Durchbruchzeiten erhalten wird, bestimmt. Danach wird mit Änderungen im effektiven Diffusionskoeffizienten die Steigung der berechneten mit der experimentellen Durchbruchskurven angepasst. Zum Schluss erfolgt die Bestimmung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten.

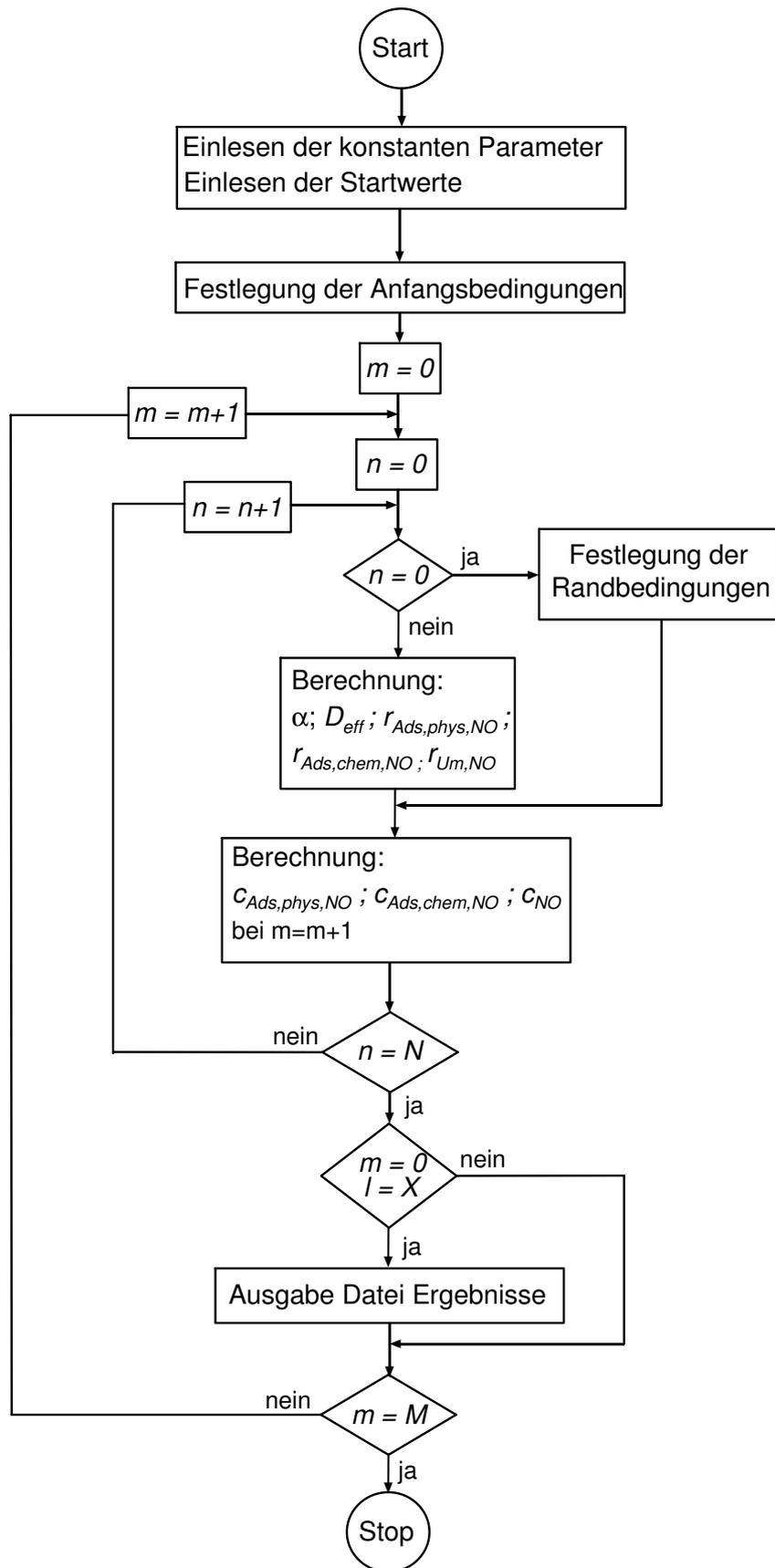


Bild 8-3: Fließschema des erstellten Programms

## 8.2 Modellergebnisse

Eine erste Abschätzung des Wertes von  $D_{n,NO}$  kann aus der Berechnung des Diffusionskoeffizienten der freien und Knudsen-Diffusion nach Gl. 4-25 oder Gl. 4-26 erfolgen. Aus einem Vergleich zwischen den Ergebnissen beider Gleichungen geht hervor, dass sich die Werte von  $D_{D+K,NO,m}$  aus Gl. 4-26 von denen aus Gl. 4-25, bei der der Diffusionskoeffizient des NO im Gemisch ( $D_{NO,m}$ ) statt des binären Diffusionskoeffizienten verwendet wird, kaum unterscheiden.  $D_{NO,m}$  wird nach Gl. 4-22 und  $D_{K,NO}$  nach Gl. 4-24 berechnet. Der mittlere Porenradius ( $\bar{r}_p$ ) für die Berechnung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten wird nach Gl. 4-27 bestimmt. Er beträgt  $\bar{r}_p = 2,3$  nm. Die berechneten Werte sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

Tabelle 8-2: Experimentell bestimmte Werte des Diffusionskoeffizienten, des Stoffübergangskoeffizienten und der Reynolds-Zahl

Temperatur	$D_{NO,m} \cdot 10^{-4} /$ $m^2/s$	$D_{K,NO} \cdot 10^{-7} /$ $m^2/s$	$D_{D+K,NO} \cdot 10^{-7} /$ $m^2/s$	$Re_h /$ 1	$\beta_{NO} /$ $m/s$
100 °C	0,3077	7,8674	7,6713	6,67	0,2448
120 °C	0,3369	8,0755	7,8864	6,08	0,2619
150 °C	0,3828	8,3779	8,1985	5,31	0,2884

Der Wert von  $2\bar{r}_p = 4,6$  nm ist viel kleiner als der Wert der mittleren freien Weglänge des NO bei den untersuchten Temperaturen (91,66 nm bis 106,42 nm) (siehe Tabelle 4-1), der Wert der Knudsen-Zahl ist größer eins. Die freie Diffusion spielt dann beim Stofftransport in der Partikel eine untergeordnete Rolle. Dies kann auch aus den Werten der berechneten Diffusionskoeffizienten geschlossen werden. Aus den Ergebnissen der Strukturanalyse des Abschnitts 6.1 geht hervor, dass die verwendete Aktivkohle (OSPA) eine Porenradienverteilung aufweist, die Mikro-, Meso- und Makroporen enthält. Der berechnete Wert des mittleren Porenradius  $\bar{r}_p$  muss dann als eine erste Approximation angesehen werden. Im Mikroporenbereich kann aus Bild 6.1(b) entnommen werden, dass die Mikroporenradienverteilung der verwendeten Aktivkohle ein Maximum bei einem Porendurchmesser von  $\approx 0,5$  nm aufweist, mit Porendurchmessern, die von 0,4 nm bis 1,0 nm gehen. Die Aktivkohle besitzt dann Poren, die wenig größer als der gaskinetische Durchmesser von NO von ca. 0,354 nm (siehe Tabelle 4-1) sind, so dass ein Transport durch Mikroporendiffusion erfolgen kann. Der Wert, der aus der Modellierung ermittelten Diffusionskoeffizienten, sollte daher einen niedrigeren Wert als  $D_{D+K,NO}$  in Tabelle 8-2 haben.

In Tabelle 8-2 sind außerdem die berechneten Werte der Reynolds-Zahl und des Stoffübergangskoeffizienten ( $\beta_{NO}$ ) nach Gl. 4-14 bis 4-18 angegeben. Die Reynolds-Zahl liegt weit über dem Wert von 1,5, den Pratsch [72] als Grenzwert für die Vernachlässigung der Filmdiffusion angibt. Nach Abschnitt 4.4 kann für  $Bi_m \gg 1$  der Einfluss der Filmdiffusion vernachlässigt werden. Aus den Werten von  $\beta_i$  und  $D_{D+K,NO}$  werden Biot-Zahlen zwischen 1531,8 für 100 °C und 1688,5 für 150 °C berechnet.

In Bild 8-4 sind die aus der Modellierung ermittelten Durchbruchkurven bei 100, 120 und 150 °C zusammen mit den experimentellen Durchbruchkurven dargestellt. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 8-3 aufgelistet.

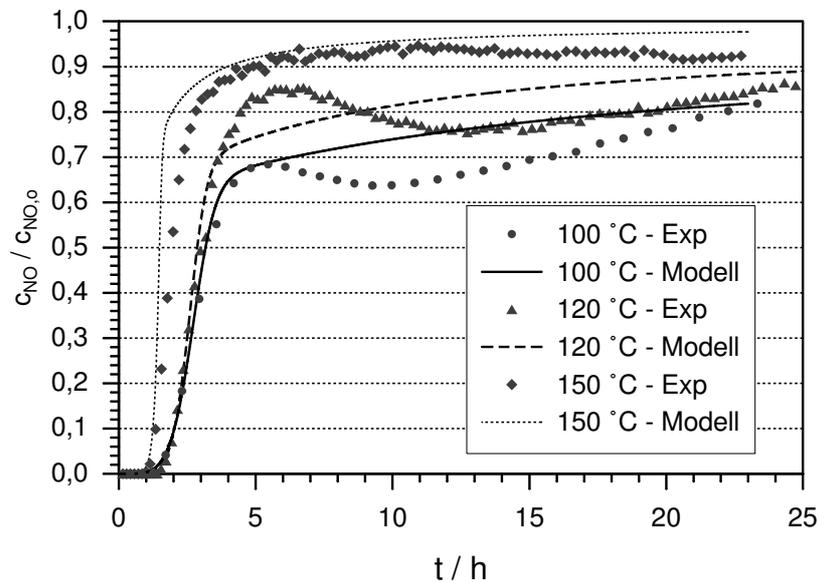


Bild 8-4: Experimentelle und berechnete NO-Durchbruchkurven bei 100, 120 und 150 °C. Konstant: 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

Tabelle 8-3: Ermittelte Parameter zur Berechnung der NO-Durchbruchkurven bei 100, 120 und 150 °C

Temperatur	$K_{GG} / 1$	$D'_{n,NO} / m^2/s$	$k(T) / kg/(mol s)$
100 °C	1,80	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$
120 °C	2,30	$1,33 \cdot 10^{-8}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$
150 °C	2,25	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$5,85 \cdot 10^{-5}$

Im Bereich der Durchbruchkurven vom Anfang bis zum starken Anstieg besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Durchbruchkurven bei 100 und 120 °C. Die berechnete Durchbruchkurve bei 150 °C weist eine größere Steigung als die experimentelle Kurve auf. Wie schon erwähnt, wird durch den Parameter  $K_{GG}$  die Durchbruchzeit bestimmt. Den niedrigen Wert von  $K_{GG}$  bei 100 °C im Vergleich mit dem bei 120 °C wird aus der (bei genauerer Betrachtung) etwas kürzeren Durchbruchzeit bei 100 °C gegenüber der bei 120 °C verursacht.

Die Diffusionskoeffizienten  $D'_{n,NO}$  können mit denen aus Tabelle 8-2, wenn der Labyrinthfaktor ( $\tau_D$ ) bekannt ist, verglichen werden. Kast gibt in [46] einen Wert von  $\tau_D = 7$  für Aktivkohle an. Mit diesem Wert liegen die Werte der Diffusionskoeffizienten  $D_{n,NO}$

eine Größenordnung niedriger als die Werte der Tabelle 8-2. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten liegen in einem Bereich, in dem sowohl die Knudsen-Diffusion als auch die Mikroporendiffusion bestimmend für den Prozess sind.

Da keine Gleichgewichtswerte für die NO-Reduktion zur Verfügung stehen und im zweiten Bereich der Durchbruchkurve die Beschleunigung der NO-Oxidation, die bei der Modellierung nicht berücksichtigt wird, stattfindet, sind die Werte des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten anhand der verfügbaren experimentellen Daten schwer zu ermitteln. Nach den Ergebnissen des Abschnittes 7.2 läuft die NO-Reduktion mit einer sehr niedrigen Aktivierungsenergie ab, d.h.  $k(T)$  soll nicht so stark von der Temperatur abhängig sein. Die Werte von  $k(T)$  wurden dann so ermittelt, dass die berechneten Durchbruchkurven sich möglichst an den letzten Verlauf der experimentellen Durchbruchkurven bei 100 und 120 °C nähern. Da die Kurve bei 150 °C nach 23 h Beladung ein kleines Minimum aufweist und eine niedrige Steigung nach dem Minimum erwartet wird, wurde der maximale Wert der Durchbruchkurve berücksichtigt. Aus den ermittelten Werten von  $k(T)$  kann nach Gl. 4-37 aus einer linearen Auftragung von  $\ln k(T)$  über  $1/T$  einen Wert von 4,03 kJ/mol für die Aktivierungsenergie  $E_A$  und einen von  $1,79 \cdot 10^{-4}$  kg/(mol s) für den präexponentiellen Faktor  $k_o$  der NO-Reduktion berechnet werden.

In Bild 8-5 ist die berechnete NO-Gaskonzentration entlang des Reaktors bei unterschiedlichen Beladungszeiten und einer Temperatur von 100 °C dargestellt. Als Orientierungshilfe werden die Zeitpunkte beim Maximum und Minimum der Durchbruchkurve dargestellt, obwohl diese von den Modell nicht wiedergegeben werden. Wie aus der Randbedingung hervorgeht ist die NO-Gaskonzentration bei  $z = 0$  gleich der Eingangskonzentration  $c_{NO,o}$ . Während des Prozesses bildet sich im Reaktor keine Stoffübergangszone wie im Bild 4.3(a) (oben) dargestellt ist. Am Anfang des Versuches ändert sich die NO-Konzentration sehr schnell, danach wird die Änderung immer langsamer. Diese Änderung wird bei hohen Beladungszeiten so langsam, dass sogar nach 360 h (15 Tage) kein stationären Zustand erreicht wird. Je nach Zeitpunkt des Versuches wird der Prozess entweder von der Physisorption oder von der Chemisorption bestimmt.

Die relative Rolle der Physi- und Chemisorption während des Prozesses kann deutlicher aus den Bildern 8-6 und 8-7 erkannt werden. In Bild 8-6 sind die ermittelten physisorbierten und chemisorbierten NO-Mengen entlang des Reaktors bei unterschiedlichen Beladungszeiten zu sehen. Bild 8-7 zeigt die Änderung der ermittelten adsorbierten NO-Mengen mit der Zeit am Ausgang des Reaktors. Bis zum starken Anstieg der Durchbruchkurve (ca. 5 h) ist der Einfluss der Physisorption maßgebend, d.h. die Porendiffusion ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Durchbruchzeit und die Steigung der Durchbruchkurven werden von der Physisorption bestimmt. Die schnelle anfängliche Änderung der NO-Konzentration in Bild 8-5 kann auf die schnelle Beladung durch Physisorption zurückgeführt werden. Danach ist die chemisorbierte Menge viel höher als die physisorbierte Menge. Die Chemisorption bestimmt den Verlauf der Durchbruchkurven nach dem starken Anstieg. Der Prozess wird dann von der Chemisorptionskinetik bestimmt.

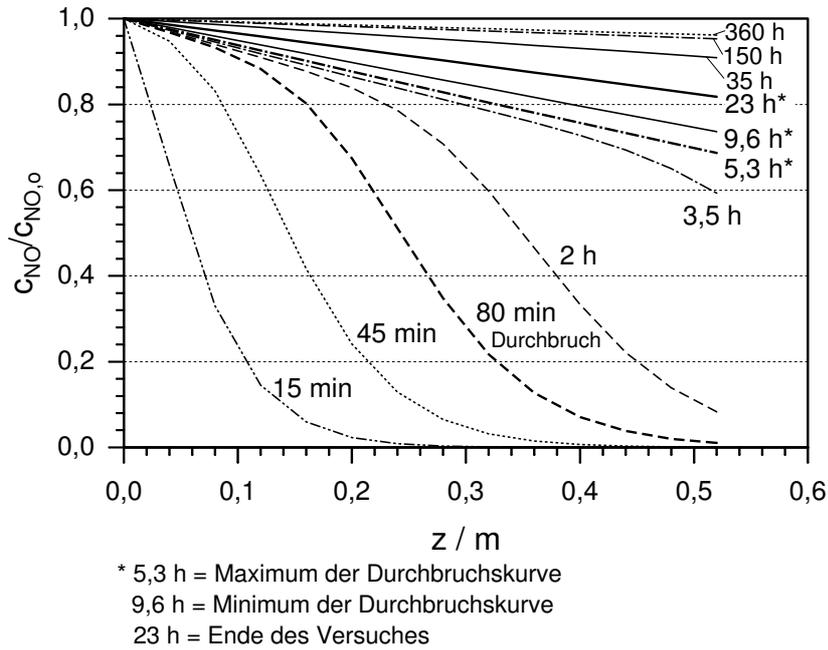


Bild 8-5: Berechnete NO-Gaskonzentrationen entlang des Reaktors bei 100 °C und unterschiedlichen Beladungszeiten. Konstant: 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

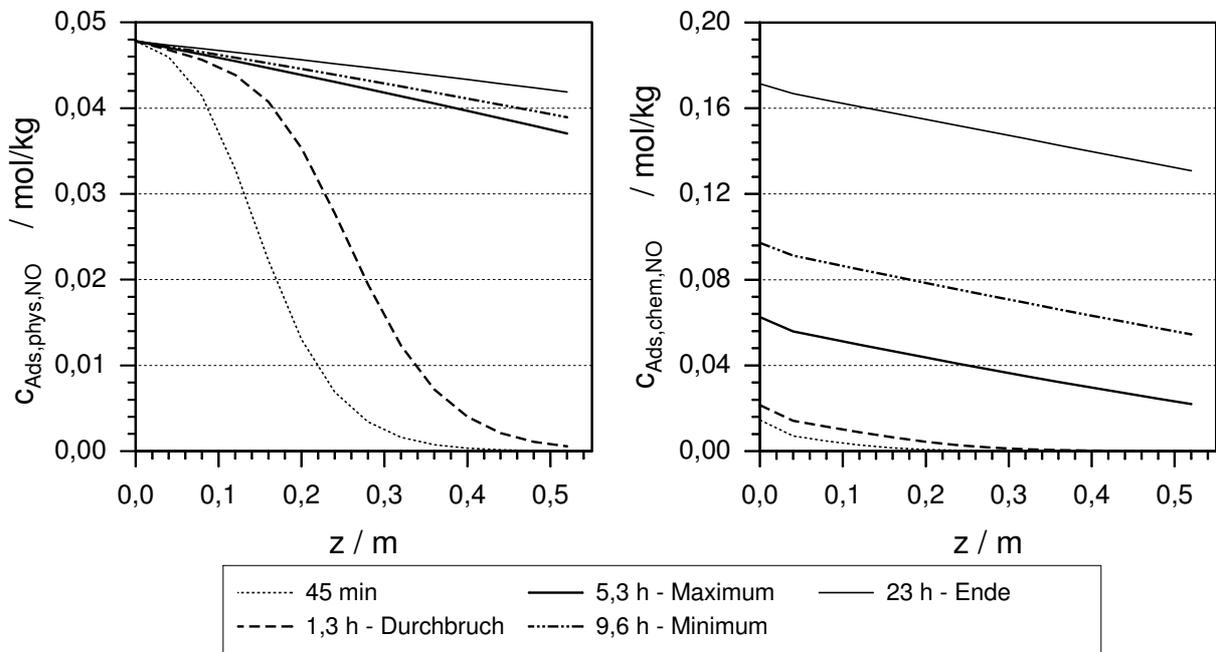


Bild 8-6: Berechnete physi- und chemisorbierten NO-Mengen entlang des Reaktors bei 100 °C und unterschiedlichen Beladungszeiten. Konstant: 800 ppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O

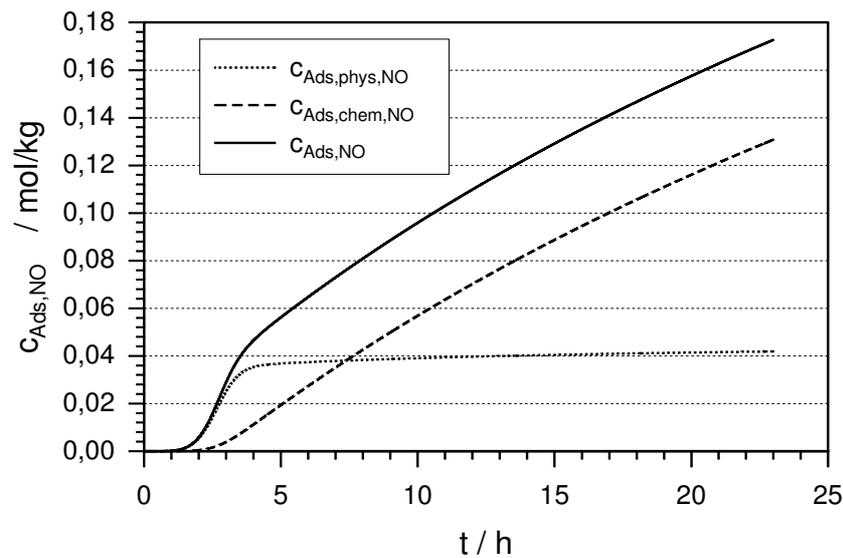


Bild 8-7: Ermittelte adsorbierte NO-Menge am Reaktorausgang ( $z = 0.52$  m) bei  $100$  °C.  
Konstant: 800 ppm NO, 6 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{H}_2\text{O}$

Eine Trennung zwischen Physis- und Chemisorption hat sich als geeignet für die Modellierung erwiesen. Wenn die ganze adsorbierte Menge in dem kinetischen Ansatz der Physisorption erfasst wird, weisen die ermittelten Durchbruchkurven sehr hohe Durchbruchzeiten auf. Dies kann auf die schnelle Physisorptionskinetik zurückgeführt werden. Wenn die Sorptionskinetik nur durch die Elovich-Gleichung beschrieben wird, wird dagegen der NO-Durchbruch unmittelbar am Anfang der Durchbruchkurven ermittelt. Erst durch eine Trennung beider Vorgänge werden Durchbruchzeiten und Steigungen erhalten, die denen der experimentellen Durchbruchkurven entsprechen.

Um eine bessere Übereinstimmung im zweiten Teil der Durchbruchkurven zu erhalten, müssen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze in das Modell integriert werden, die aus dem Reaktionsmechanismus im Bild 7-29 hervorgehen. Dafür wären weitere detaillierte Analysen notwendig, die den Rahmen der Arbeit sprengen.



## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle unter den Bedingungen der Rauchgasreinigung untersucht. Die Untersuchung erfolgte anhand der Messung von Durchbruchkurven und Desorptionsspektren in einem Festbettreaktor.

Erste Arbeiten über die Sorption und Reduktion von NO an Aktivkohle wurden schon ab Ende der 20er Jahre letzten Jahrhunderts veröffentlicht. In den 70er Jahren begannen in Deutschland und Japan Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle zur katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion durch zugegebenes Ammoniak. Ab den 90er Jahren haben hauptsächlich Arbeitsgruppen in den USA, Spanien und Japan die unterschiedlichen Vorgänge im System H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-NO-C untersucht. Die meisten Arbeiten behandeln entweder die NO-Reduktion oder die NO-Adsorption. Als Materialien werden Aktivkohlen, -kokse und in den letzten Jahren Kohlenstofffasern und Nanoröhrchen eingesetzt. Die NO-Reduktion an Aktivkohle wird in zahlreichen Veröffentlichungen bei Temperaturen über 500 °C untersucht. Die NO-Adsorption findet bei Temperaturen unter 300 °C statt. Arbeiten, die die NO-Adsorption untersuchen, beschränken sich dennoch überwiegend auf Umgebungstemperatur. Der Bereich zwischen 80 und 150 °C wird selten untersucht. Die Anwesenheit von O<sub>2</sub> begünstigt sowohl die NO-Reduktion als auch die NO-Adsorption. In den Veröffentlichungen werden unterschiedliche Auffassungen über diesen Einfluss vertreten. Den Arbeiten, die die NO-Reduktion untersuchen, ist gemeinsam, dass die Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche der Aktivkohle eine sehr wichtige Rolle spielen. Bei niedrigen Temperaturen wird in Anwesenheit von O<sub>2</sub> zusätzlich zur NO-Adsorption eine katalytische NO-Oxidation beobachtet. Über den Einfluss von Wasserdampf gibt es widersprüchliche Ergebnisse. Bei den meisten Arbeiten wird jedoch eine Verminderung der NO-Reduktion und -Adsorption mit der Anwesenheit von Wasserdampf beobachtet. Abschließende Folgerungen über die einzelnen Reaktionsschritte sind aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse kaum möglich.

Über den Einfluss physikalischer Eigenschaften der Aktivkohle auf den Prozess wird wenig berichtet. Den meisten Autoren ist es nicht gelungen, Abhängigkeiten zu ermitteln. Der Einfluss chemischer Komponenten der Aktivkohlen und -kokse auf die NO-Reduktion wird in mehreren Arbeiten untersucht. Es wird eine Beschleunigung der NO-Reduktion in Anwesenheit von mineralischen Bestandteilen beobachtet.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden zunächst die verwendeten Aktivkohlen und -kokse unterschiedlichen Herkünfte charakterisiert. Die experimentellen Untersuchungen

konzentrieren sich jedoch auf eine Aktivkohle aus Ölpalmschalen, die in einem Drehrohrreaktor am Institut für Thermische Energietechnik der Universität Kassel hergestellt wurde. Die Charakterisierung umfasst neben der Kurz-, Sieb- und Elementaranalyse die Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche und der Porenradienverteilung.

Für die Durchführung der experimentellen Arbeit wurde eine Versuchsanlage zur Messung von Durchbruchkurven mit Variation der Temperatur und Zusammensetzung des Modellgases sowie zur Ermittlung thermischer Desorptionsspektren der beladenen Proben konzipiert und aufgebaut. Die Versuchstemperaturen orientieren sich an denen, bei der die selektive katalytische Reduktion an Aktivkoks mit Ammoniak betrieben wird (90 bis 150 °C). Die Konzentrationen der Komponenten des Modellgases wurden anhand der Rauchgaszusammensetzung kohlebetriebener Kraftwerke gewählt. Die Anlage besteht aus drei Teilen: Gasgemischaufbereitung, Reaktor und Analytik. Sie wurde so konzipiert, dass Propfenströmung, Isothermie und konstanter Druck im Reaktor angenommen werden können.

Die durchgeführte Versuchsreihe umfasst vier Module. Die ersten drei Module wurden mit der gleichen Aktivkohle durchgeführt. Bei Temperaturen von 100, 120 und 150 °C wurden Einflüsse der NO-, O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen sowie die Anwesenheit von Sauerstoffkomplexen an der Oberfläche der Kohle untersucht. Im vierten Modul wurden Versuche an unterschiedlichen Aktivkohlen und -kokse mit den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass es sich beim System H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-NO-C um ein komplexes System handelt, in dem NO-Adsorption, -Reduktion und -Oxidation, NO<sub>2</sub>-Adsorption und -reduktive Desorption, H<sub>2</sub>O-Adsorption sowie O<sub>2</sub>-Vergasung gleichzeitig stattfinden. Die Durchbruchkurven zeigen einen nach dem Durchbruch zunächst schnellen Anstieg der NO-Konzentration, der immer langsamer wird. Ein stationärer Zustand wird bei sehr langen Beladungszeiten erreicht. Die Kurven bei 100 und 120 °C weisen ein Überschwingen auf, das auf eine Beschleunigung der NO-Oxidation mit O<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub>-Bildung) zurückgeführt wird. Diese Beschleunigung hängt von der Bildung eines Zwischenproduktes (NO-O<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>) ab. Da die NO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen bevorzugt wird, ist die Form der NO-Durchbruchskurve bei 150 °C von der Bildung dieses Zwischenproduktes kaum beeinflusst. Die NO-Oxidation wird von der Aktivkohle katalysiert. Die Anwesenheit von O<sub>2</sub> hat einen positiven Einfluss auf alle Vorgänge, diese finden an aktiven freien C<sub>f</sub>-Plätze statt, die durch O<sub>2</sub>-Vergasung freigesetzt werden. Aus den Desorptionsspektren konnte die Anwesenheit physisorbierter und chemisorbierter NO-Spezies nach und während des Prozesses nachgewiesen werden. Bei der chemisorbierten Spezies handelt es sich um zwei unterschiedliche Spezies. Es wird vorgeschlagen, dass diese Spezies oxidiertes NO (NO<sub>2</sub>) und dimerisiertes NO ((NO)<sub>2</sub>) sind. Die NO-Reduktion läuft über adsorbiertes NO mit Bildung von CO und CO<sub>2</sub> ab, sie wird bei niedrigen Temperaturen bevorzugt. Sowohl die Adsorption als auch die Reduktion erreichen gleichzeitig den stationären Zustand. Wasserdampf wird an der Aktivkohle ad-

sorbiert und belegt aktive Plätze für die anderen Vorgänge. Ein Reaktionsmechanismus des Prozesses wurde auf Basis dieser experimentellen Untersuchungen aufgestellt. Experimentelle Werte der NO-Sorptionskinetik konnten mit dem kinetischen Ansatz nach Elovich beschrieben werden. Aus NO-Gleichgewichtsbeladungen bei unterschiedlichen Temperaturen und NO-Konzentrationen wurden NO-Sorptionsisothermen nach Langmuir bestimmt.

Die NO-Durchbruchskurven unterschiedlicher Aktivkohlen weisen sehr unterschiedliche Verläufe auf. Es wurde kein Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften der Aktivkohlen und die adsorbierten und reduzierten NO-Mengen festgestellt. Einflüsse der chemischen Eigenschaften der Oberfläche der Aktivkohle und katalytische Effekte der Komponenten der Asche spielen dagegen eine wichtige Rolle im Ablauf des Prozesses.

Zum Schluss wurde ein vereinfachtes mathematisches Modell des Festbettreaktors entwickelt. Dieses ermöglicht die Berechnung der NO-Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei handelt es sich um ein eindimensionales Modell eines heterogenen Systems, bei dem Konzentrationsunterschiede innerhalb der Partikeln nicht berücksichtigt werden. Das Modell beschränkt sich auf eine globale Beschreibung des Prozesses. Chemisorption und Physisorption werden getrennt betrachtet. Für die NO-Reduktion an der Aktivkohle wird ein formalkinetischer Ansatz verwendet. Aus der Modellierung geht hervor, dass der Prozess bis zum starken Anstieg der Durchbruchskurven von der Physisorption bestimmt wird. Danach spielt die Chemisorption die wichtigste Rolle. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell bestimmten adsorbierten NO-Mengen im ganzen Reaktor.

Für eine zukünftige Optimierung des entwickelten Modells ist die Einführung eines Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes, der aus den zugrundeliegenden Schritten des Prozesses entwickelt wird, notwendig. Der Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Vorgängen NO-Adsorption, NO-Reaktion, Bildung von Sauerstoffkomplexen und Freisetzung von aktiven Plätzen während des Prozesses muss berücksichtigt werden. Dies erfordert die Durchführung detaillierter Messungen, aus deren Ergebnissen reaktionskinetische Parameter der einzelnen Schritte abgeleitet werden können. Es empfiehlt sich die Erfassung von  $N_2$  und die Aufnahme von Desorptionsspektren bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Eine Identifizierung der adsorbierten NO-Spezies an der Aktivkohle muss ebenso erfolgen.

Aus detaillierten Studien an Aktivkohlen und -koksen mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie aus Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Dotierungen auf den Prozess können Rückschlüsse zur Entwicklung von Materialien gezogen werden, bei denen eine Verbesserung der NO-Verminderung erzielt werden kann, so dass eine industrielle Anwendung des Prozesses möglich wird. Grundlegende Voraussetzung ist jedoch die Entwicklung einer einheitlichen Vorstellung der ablaufenden Vorgänge und ihrer Wechselwirkungen.



# A Anhang: Ergebnisse der Charakterisierung der verwendeten Aktivkohlen und -koksen

Tabelle A-1: Wassergehalt, Aschegehalt und Flüchtige Bestandteile der verwendeten Aktivkohlen und -kokse

Bezeichnung	Rohstoff	$w/\%$	$a_{wf}/\%$	$F_{waf}/\%$
OSA	Ölpalmschalen	1,61	8,66	2,27
OSPA	Ölpalmschalen	3,28	8,09	2,75
OK	Olivenkerne	8,92	6,40	2,19
BKK	Braunkohle	1,57	9,62	5,25
SK-1	Steinkohle	5,87	9,20	11,73
COL-1	Unbekannt	2,30	87,68	45,64
COL-2	Unbekannt	6,68	9,31	13,13

Tabelle A-2: Elementaranalyse der verwendeten Aktivkohlen und -kokse

Bezeichnung	$c_{waf}/\%$	$h_{waf}/\%$	$n_{waf}/\%$	$o_{waf}/\%$ <sup>a</sup>	$s_{waf}/\%$
OSA	98,42	0,75	0,65	0,18	0,00
OSPA	93,69	0,76	0,48	5,07	0,00
OK	96,59	0,60	0,18	2,63	0,00
BKK	97,96	0,27	0,32	0,96	0,49 <sup>b</sup>
SK-1	81,82	0,95	1,73	13,55	1,95
COL-1	64,10	2,60	3,87	29,44	0,00
COL-2	77,24	0,83	0,23	1,19	20,51

<sup>a</sup> Berechnet als Differenz

<sup>b</sup> Wert aus [45]

Tabelle A-3: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen und -koksen

Bezeichnung	$S_{BET}/$ m <sup>2</sup> /g	$v_{Mikro}^a/$ mm <sup>3</sup> /g	$v_{Meso}^b/$ mm <sup>3</sup> /g	$v_{Makro}^b/$ mm <sup>3</sup> /g	$\rho_{sch}/$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_s/$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_w/$ g/cm <sup>3</sup>	$\varepsilon_B/$ %	$\varepsilon_P/$ %
OSA	498,1	215,8	164,6	358,0	0,470	0,736	1,999	36,2	63,2
OSPA	635,0	252,0	138,4	304,6	0,505	0,826	2,084	38,9	60,4
OK	864,4	342,7	159,80	551,77	0,408	0,607	2,336	32,8	74,0
BKK	308,7	123,1	72,67	279,0	0,582	1,116	2,095	47,8	47,9
SK-1	403,5	160,1	71,93	439,02	0,587	0,744	2,154	21,1	65,5
SK-2	394,1	156,3	69,37	303,07	0,603	0,859	2,154	29,8	60,1
COL-1	91,7	37,1	253,6	40,85	0,797	1,099	3,192	27,4	65,6
COL-2	452,9	183,0	131,30	386,89	0,554	0,733	2,022	24,4	63,7

<sup>a</sup> Berechnet aus der N<sub>2</sub>-Sorptionisotherme (DR-Methode)

<sup>b</sup> Berechnet aus der Quecksilberintrusion

Tabelle A-4: Mittlere Partikelgröße und Sauterdurchmesser der verwendeten Aktivkohlen und hydraulischer Durchmesser der Schüttung. <sup>a</sup> Berechnet mit Formfaktor  $f = 1,3$

Bezeichnung	$\bar{x} /$ mm	$d_s /$ mm	$d_h^a /$ mm
OSA	1,87	1,63	0,47
OSPA	1,42	0,96	0,31
OK	1,40	1,13	0,28
BKK	1,87	1,41	0,66
SK-1	4,41	3,30	0,33
SK-2	1,53	1,46	0,26
COL-1	2,09	1,64	0,29
COL-2	2,64	2,34	0,66

# Literaturverzeichnis

- [1] AARNA, I. ; SUUBERG, E.: A Review of the Kinetics of the Nitric Oxide - Carbon Reaction. In: *Fuel* 76 (1997), S. 475–491
- [2] AHMED, S.N. ; BALDWIN, R. ; DERBYSHIRE, F. ; MCENANEY, B. ; STENCEL, J.: Catalytic Reduction of Nitric Oxide over Activated Carbons. In: *Fuel* 72 (1993), S. 287–292
- [3] ALBRECHT, W.: NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Kohlenstaubflammen. In: *VGB Kraftwerkstechnik* 72 (1992), S. 614–621
- [4] ARMOR, J. N.: Catalytic Removal of Nitrogen Oxides: Where are the Opportunities? In: *Catalysis Today* 26 (1995), S. 99–105
- [5] BAERNS, M. ; HOFMANN, H. ; RENKEN, A.: *Chemische Reaktionskinetik. Lehrbuch der Technischen Chemie. Band 1.* Dritte Auflage. Wiley-VCH, 1999
- [6] BAHR, H-U.: *Zum Mechanismus der Adsorption und Reaktion im System Stickstoffmonoxid und Aktivkohle*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1976
- [7] BECKER, W.: *Untersuchungen zur Abscheidung von Stickstoffoxiden aus Abgasen an Aktivkohle*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1976
- [8] BECKER, W. ; KNOBLAUCH, K. ; JÜNTGEN, H.: Zur Abscheidung von Stickoxiden an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien. In: *Sonderdruck Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie* (1976)
- [9] BLIEFERT, C: *Umweltchemie.* Zweite Auflage. Wiley-VCH, 1997
- [10] BRADBURY, A. G. W. ; SHAFIZADEH, F.: Chemisorption of Oxygen on Cellulose Char. In: *Carbon* 18 (1980), S. 109–116
- [11] BRUNAUER, S. ; EMMET, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), S. 309–319
- [12] BYL, O. ; KONDRATYUK, P. ; YATES JR., J.: Adsorption and Dimerization of NO Inside Single-Walled Carbon Nanotubes - An Infrared Spectroscopy Study. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 4277–4279

- [13] CHAMBRION, Ph. ; KYOTANI, T. ; TOMITA, A.: Role of N-Containing Surface Species on NO Reduction by Carbon. In: *Energy & Fuels* 12 (1998), S. 416–421
- [14] CHAN, L. K. ; SAROFIN, A. F. ; BEER, J. M.: Kinetics of the NO-Carbon Reaction at Fluidized Bed Combustor Conditions. In: *Combustion and Flame* 52 (1983), S. 37–45
- [15] CHU, X. ; SCHMIDT, L. D.: Intrinsic Rates of NO<sub>x</sub>-Carbon Reactions. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), S. 1359–1366
- [16] D'ANS ; LAX, E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band 3.* Dritte Auflage. Springer Verlag, 1970
- [17] DEGROOT, W. F. ; OSTERHELD, T. H. ; RICHARDS, G. N.: Chemisorption of Oxygen and of Nitric Oxide on Cellulosic Chars. In: *Carbon* 29 (1991), S. 185–195
- [18] DINSLAKEN, D. S.: *Messungen und Simulationen zur Adsorption und Reduktion von Stickstoffmonoxid und Ammoniak an Aktivkohle*, Universität -GH Duisburg, Dissertation, 1994
- [19] DREHER, H.: *Gleichgewicht und Kinetik bei der Adsorption mehrerer Komponenten aus der Gasphase in einem isothermen Adsorber am Beispiel der Systeme Wasser-Benzol-Methanol-Silicagel*, Technische Hochschule Darmstadt, Dissertation, 1979
- [20] DWIVEDI, P. N. ; UPADHYAY, S. N.: Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds. In: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.* 16 (1977), S. 157–165
- [21] FREUNDLICH, H.: Über die Adsorption in Lösungen. In: *Z. Phys. Chem.* 57 (1906), S. 385
- [22] GARCÍA, P. ; COLOMA, F. ; SALINAS, C. ; MONDRAGÓN, F.: Nitrogen Complexes Formation during NO-C Reaction at Low Temperature in Presence of O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. In: *Fuel Process. Technol.* 77-78 (2002), S. 255–259
- [23] GLUECKAUF, E.: Theory of Chromatography. In: *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955), S. 1540–1551
- [24] GNIELINSKI, V.: Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen. In: *Verfahrenstechnik* 12 (1978), S. 363–366
- [25] GNIELINSKI, V.: Berechnung des Wärme- und Stoffaustauschs in durchströmten Schüttungen. In: *Verfahrenstechnik* 16 (1982), S. 36–39
- [26] GREGG, S. J. ; SING, K. S. W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 1982

- [27] GUNN, D. J.: Axial and Radial Dispersion in Fixed Beds. In: *Chem. Eng. Sci* 42 (1987), S. 363–373
- [28] HAYWARD, D.O. ; TRAPNELL, M. W.: *Chemisorption*. Butterworths, 1964
- [29] HISATSUNE, I. C.: Thermodynamic Properties of Some Oxides of Nitrogen. In: *J. Phys. Chem* 65 (1961), S. 2249–2253
- [30] HO, Y.S. ; MCKAY, G.: A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Adsorbents. In: *Trans IChemE* 76, Part B (1998), S. 332–340
- [31] HOANG-PU, T.: *Kinetische Untersuchungen zur Simultanentfernung von Schwefeldioxid und Stickoxiden aus Rauchgasen sowie deren Auslegung nach dem Bergbau-Forschung-Verfahren*, Universität Gesamthochschule Essen, Dissertation, 1984
- [32] HORWÁTH, G. ; KAWAZOE, K.: Method for the Calculation of the Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. In: *J. Chem. Eng. Japan* 16 (1983), S. 470–475
- [33] ILLÁN-GÓMEZ, M. J. ; LINARES-SOLANO, A. ; RADOVIC, L. ; SALINAS-MARTÍNEZ, C. ; CALO, J. M.: NO Reduction by Activated Carbons. 2. Catalytic Effect of Potassium. In: *Energy & Fuels* 9 (1995), S. 97–103
- [34] ILLÁN-GÓMEZ, M. J. ; LINARES-SOLANO, A. ; RADOVIC, L. ; SALINAS-MARTÍNEZ, C. ; CALO, J. M.: NO Reduction by Activated Carbons. 3. Influence of Catalyst Loading on the Catalytic Effect of Potassium. In: *Energy & Fuels* 9 (1995), S. 104–111
- [35] ILLÁN-GÓMEZ, M. J. ; LINARES-SOLANO, A. ; RADOVIC, L. ; SALINAS-MARTÍNEZ, C. ; CALO, J. M.: NO Reduction by Activated Carbons. 4. Catalysis by Calcium. In: *Energy & Fuels* 9 (1995), S. 113–118
- [36] ILLÁN-GÓMEZ, M. J. ; LINARES-SOLANO, A. ; RADOVIC, L. ; SALINAS-MARTÍNEZ, C. ; CALO, J. M.: NO Reduction by Activated Carbons. 7. Some Mechanistic Aspects of Uncatalyzed and Catalyzed Reaction. In: *Energy & Fuels* 9 (1996), S. 158–168
- [37] ILLÁN-GÓMEZ, M. J. ; LINARES-SOLANO, A. ; SALINAS-MARTÍNEZ, C. ; CALO, J. M.: NO Reduction by Activated Carbons. 1. The Role of Carbon Porosity and Surface Area. In: *Energy & Fuels* 7 (1993), S. 146–154
- [38] ILLÁN-GÓMEZ, M. J. ; LINARES-SOLANO, A. ; SALINAS-MARTÍNEZ, C. ; CALO, J. M.: NO Reduction by Activated Carbons. 5. Catalytic Effect of Iron. In: *Energy & Fuels* 9 (1995), S. 540–548

- [39] ILLÁN-GÓMEZ, M. J. ; LINARES-SOLANO, A. ; SALINAS-MARTÍNEZ, C. ; CALO, J. M.: NO Reduction by Activated Carbons. 6. Catalysis by Transition Metals. In: *Energy & Fuels* 9 (1995), S. 976–983
- [40] IORDANIDIS, A. A.: *Mathematical Modelling of Catalytic Fixed Bed Reactors*, University of Twente - Niederlande, Dissertation, 2002
- [41] JOHNSON, J. E.: Formation and Reduction of Nitrogen Oxides in Fluidized-Bed Combustion. In: *Fuel* 73 (1994), S. 1398–1415
- [42] JÜNTGEN, H.: Grundlagen der Adsorption. In: *Staub - Reinhaltung der Luft* 36 (1976), S. 281–324
- [43] JÜNTGEN, H.: Das BF-Verfahren zur Entfernung von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aus Kraftwerksabgasen. In: *VDF - Die Führungskraft* 7/8 (1985), S. 18–21
- [44] KANEKO, K. ; FUKUZAKI, N. ; KAKEI, K. ; SUZUKI, T. ; OZEKI, S.: Enhancement of NO Dimerization by Micropore Fields of Activated Carbon Fibers. In: *Langmuir* 5 (1989), S. 960–965
- [45] KASSEBOHM, B. ; ASMUTH, P. ; RITTER, G.: NO<sub>x</sub>-Minderung hinter REA durch den Einsatz von Braunkohlenkoks. In: *Kraftwerk und Umwelt* (1987), S. 78–84
- [46] KAST, W.: *Adsorption aus der Gasphase*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988
- [47] KAST, W. ; OTTEN, W.: Der Durchbruch in Adsorptions-Festbetten: Methoden der Berechnung und Einfluss der Verfahrensparameter. In: *Chem. Ing. Tech.* 59 (1987), S. 1–12
- [48] KIJLSTRA, W. ; BRANDS, D. ; POELS, E. ; BLIEK, A: Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I. Adsorption and Desorption of the Single Reaction Components. In: *Journal of Catalysis* 171 (1997), S. 208–218
- [49] KLEINSCHMIDT, R.: *Zu Mechanismen und Kinetik der katalytischen Umsetzung von NO<sub>x</sub> durch Ammoniak an Aktivkohle unter Bedingungen der Feuerungsabgasreinigung*, Universität Gesamthochschule Essen, Dissertation, 1988
- [50] KNOBLAUCH, K. ; RICHTER, E. ; JÜNTGEN, H.: Application of Active Coke in Processes of SO<sub>2</sub>- and NO<sub>x</sub>-Removal from Flue Gases. In: *Fuel* 60 (1981), S. 832–837
- [51] KNOBLAUCH, K.; Jüntgen H.: Simultane SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Entfernung aus Rauchgasen durch Adsorptionskatalyse an Aktivkoksen. In: *Chem. Ing. Tech.* 57 (1985), S. 239–241
- [52] KOLAR, J.: *Stickstoffoxide und Luftreinhaltung*. Springer Verlag, 1990

- [53] KONG, Y. ; CHA, C. Y.: NO<sub>x</sub> Adsorption on Char in Presence of Oxygen and Moisture. In: *Carbon* 34 (1996), S. 1027–1033
- [54] KRISHNA, R. ; WESSENLINGH, J. A.: The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer. In: *Chem. Eng. Sci* 52 (1997), S. 861–911
- [55] KYOTANI, T. ; TOMITA, A.: Analysis of the Reaction of Carbon with NO/N<sub>2</sub>O Using ab Initio Molecular Orbital Theory. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 3434–3441
- [56] KYOTANI, T. ; YAMADA, H. ; YAMASHITA, H. ; TOMITA, A. ; RADOVIC, L.: Use of Transient Kinetics and Temperature-Programmed Desorption to Predict Carbon/Char Reactivity: The Case of Cu-Catalysed Gasification of Coal Char in Oxygen. In: *Energy & Fuels* 6 (1992), S. 865–867
- [57] LANGMUIR, I.: The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. In: *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918), S. 1361–1403
- [58] LI, Y. H. ; LU, G. Q. ; RUDOLPH, V.: The Kinetics of NO and N<sub>2</sub>O Reduction Over Coal Chars in Fluidised-Bed Combustion. In: *Chem. Eng. Sci* 53 (1998), S. 1–26
- [59] LI, Y. H. ; RADOVIC, L. R. ; LU, G. Q. ; RUDOLPH, V.: A New Kinetic Model for the NO-Carbon Reaction. In: *Chem. Eng. Sci* 54 (1999), S. 4125–4136
- [60] LIZZIO, A. ; JIANG, H. ; RADOVIC, L.: On the Kinetics of Carbon (Char) Gasification: Reconciling Models with Experiments. In: *Chem. Eng. Sci* 28 (1990), S. 7–19
- [61] LONG, R. ; YANG, R.: Carbon Nanotubes as a Superior Sorbent for Nitrogen Oxides. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), S. 4288–4291
- [62] LOW, M.J.D.: Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. In: *Chem. Rev.* 60 (1960), S. 267–312
- [63] LUCAS, K.: Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften. In: *VDI-Wärmeatlas*. Abschnitt Mh. VDI-Verlag, 1991
- [64] MAREK, R. ; GÖTZ, W.: *Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen mit finiten Differenzen*. Moreno-Verlag, 1995
- [65] MEARS, D. E.: Test for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. In: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.* 10 (1971), S. 541–547
- [66] MOCHIDA, I. ; KISAMORI, S. ; HIRONAKA, M. ; KAWANO, S. ; MATSUMURA, Y. ; YOSHIKAWA, M.: Oxidation of NO into NO<sub>2</sub> over Active Carbon Fibers. In: *Energy & Fuels* 8 (1994), S. 1341–1344

- [67] MOCHIDA, I. ; OGAKI, M. ; FUJITSU, H. ; KOMASTSUBARA, Y. ; IDA, S.: Reduction of Nitric Oxide with Activated PAN Fibers. In: *Fuel* 64 (1985), S. 1054–1057
- [68] MOCHIDA, I. ; SHIRAHAMA, N. ; KAWANO, S. ; KORAI, Y. ; YASUTAKE, A. ; TANOURA, M. ; FUJII, S. ; YOSHIKAWA, M.: NO Oxidation over Activated Carbon Fiber (ACF). Part 1. Extended Kinetics over a Pitch Based ACF of Very Large Surface Area. In: *Fuel* 79 (2000), S. 1713–1723
- [69] NEATHERY, A. M.; Stencel J. M.: Uptake of NO<sub>x</sub> by Activated Carbons: Bench-Scale and Pilot Plant Testing. In: *Carbon* 35 (1997), S. 1321–1327
- [70] N.N. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg). *Strengere Anforderungen an die Luftreinhaltung. Pressemitteilung Nr. 183/04.* 2004
- [71] PETERS, W. ; JÜNTGEN, H.: Die Diffusion als beherrschender Vorgang bei technischen Reaktionen an Kohle und Koks. In: *Brennst.-Wärme-Kraft* 46 (1965), S. 56–70
- [72] PRATSCH, F.: *Zur Sorptionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen kohlenstoffhaltiger Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1977
- [73] RAO, N. ; HOUGEN, O. A.: Catalytic Oxidation of Nitric Oxide on Activated Carbon. In: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 48 (1952), S. 110–124
- [74] RASHID, M. ; ELAINE, C. ; LUI, A. P.: Modelling of Oxygen Chemisorption Kinetics on Coal Char. In: *Combustion and Flame* 80 (1990), S. 83–93
- [75] RAUPACH, I.: *Sorption und Reaktion von NO und NH<sub>3</sub> an Aktivkoks unter Bedingungen der Rauchgasreinigung*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1992
- [76] REID, R. C. ; PRAUSNITZ, J. M. ; POLLING, B. E.: *The Properties of Gases and Liquids*. Vierte Auflage. Mc. Graw-Hill, Inc., 1987
- [77] RICHTER, E.: Mechanismen der NO-Adsorption und -Reduktion an Aktivkohle. In: *Chem. Ing. Tech.* 55 (1983), S. 986–987
- [78] RICHTER, E.: Die katalytische NO<sub>x</sub>-Reduktion - Eine Übersicht. In: *Fortschritte bei der thermischen, katalytischen und sorptiven Abgasreinigung - VDI Berichte Nr. 730.* 1989
- [79] RICHTER, E. ; KLEINSCHMIDT, R. ; PILARCZYK, E. ; KNOBLAUCH, K. ; JÜNTGEN, H.: Thermal Desorption of Nitrogen Oxides from Activated Carbon. In: *Thermochemica Acta* 85 (1985), S. 311–314

- [80] RICHTER, E. ; KNOBLAUCH, K. ; JÜNGTEN, H.: Modellierung isothermer Festbettadsorber. In: *Chem. Ing. Tech.* 50 (1978), S. 600–611
- [81] RICHTER, E. ; KNOBLAUCH, K. ; JÜNTGEN, H.: Simultane Entfernung von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> unter den Bedingungen der Rauchgasreinigung von Kraftwerken. In: *Chem. Ing. Tech.* 52 (1980), S. 456–457
- [82] RICHTER, E. ; SCHMIDT, H.-G.: Adsorption and Catalytic Reactions of NO and NH<sub>3</sub> on Activated Carbon. In: *Chem. Eng. Technol.* 13 (1990), S. 332–340
- [83] RICHTER, E. ; WÜNNENBERG, W. ; SCHNEIDERS, K. ; BÄSSLER, J. ; STECKEL, H.: Erfahrungen mit Aktivkoks-Anlagen zur SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Entfernung aus Rauchgasen. In: *Kraftwerk und Umwelt* (1989), S. 205–212
- [84] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie*. 2. Auflage. Berlin : Walter de Gruyter, 1990
- [85] RIESE, W.: Über die Entfernung des Stickoxydes aus einem durch thermische Spaltung umgeformten Kokereigas. In: *Brennstoffchemie* 20 (1939), S. 301–316
- [86] RIESE, W.: Über die Brauchbarkeit von Aktivkohle für die Entfernung geringer Gehalte von Oxyden des Stickstoffs aus Gasen. In: *Brennstoffchemie* 21 (1940), S. 25–36
- [87] RODRIGUEZ-MIRASOL, J. ; OOMS, A. C. ; PELS, J. R. ; KAPTEIJN, F. ; MOULIJN, J. A.: NO and N<sub>2</sub>O Decomposition over Coal Char at Fluidized-Bed Combustion Conditions. In: *Combustion and Flame* 99 (1994), S. 499–507
- [88] RUBEL, A. M. ; AHMED, S. N. ; STENCEL, J. M.: The Use of Activated Carbon for Selective Capture of NO<sub>x</sub> from Combustion Flue Gas. In: *Proceedings of the 1993 AIChE Summer National Meeting*. Seattle, 1993, S. D9–E8
- [89] RUBEL, A. M. ; STENCEL, J. M. ; AHMED, S. N.: Activated Carbon for Selective Removal of Nitrogen Oxide from Combustion Flue Gas. In: *Preprints of Symposium on Chemistry of Flue Gas Cleanup Processes*. Denver, 1993, S. 726–733
- [90] RUBEL, A. M. ; STEWART, M. ; STENCEL, J. M.: Selective Catalytic Sorbents for NO<sub>x</sub> from Combustion Flue Gas. In: *Preprints of Symposium on Application of Fuel Chemistry to other Areas*. ACS: Fuel Chemistry Division, 1994, S. 879
- [91] RUBEL, A. M. ; STEWART, M. L. ; STENCEL, J. M.: The Influence of Activated Carbon Type on NO<sub>x</sub> Adsorptive Capacity. In: *Symposium on NO<sub>x</sub> Reduction. 207th National Meeting, American Chemical Society*. San Diego, CA, March 13 - 18 1994, S. 137–140
- [92] RUBEL, A. M. ; STEWART, M. L. ; STENCEL, J. M.: Activated Carbon for Control of Nitrogen Oxide Emissions. In: *J. Mater. Res.* 10 (1995), S. 562–567

- [93] RUBEL, A. M. ; STEWART, M. L. ; STENCEL, J. M.: The Influence of Activated Carbon Type on NO<sub>x</sub> Adsorptive Capacity. In: OZKAN, U. Z. (Hrsg.) ; AGRAWAL, S. K. (Hrsg.) ; MARCELIN, G. (Hrsg.): *Reduction of Nitrogen Oxide Emissions*. 1995 (ACS Symposium Series: 587), Kapitel 16, S. 208–216
- [94] RUBEL, J.: Effect of Pressure on NO<sub>x</sub> Adsorption by Activated Carbons. In: *Energy & Fuels* 10 (1996), S. 704–708
- [95] RUIZ, W. ; HALL, P.: Effects of Porosity on Carbon Reactivity in NO and O<sub>2</sub>. In: *Energy & Fuels* 12 (1998), S. 958–962
- [96] SATTERFIELD, C. N.: *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. Malabar, Florida : Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., 1980
- [97] SATTERFIELD, C. N.: *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2. Auflage. New York : McGraw-Hill, 1991
- [98] SCHLÜNDER, E-U. ; TSOTSAS, E.: *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*. Georg Thieme Verlag, 1988
- [99] SCHOTT, M: Problematik bei der Messung von Stickoxiden in Gasen. In: *VGB Kraftwerkstechnik* 64 (1984), S. 164–171
- [100] SCHROD, M. ; SEMEL, J. ; STEINER, R.: Verfahren zur Minderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen in Rauchgasen. In: *Chem. Ing. Tech.* 57 (1985), S. 717–727
- [101] SELLNOW, B.: *Einfluss der Porosität von Aktivkoks auf die reaktive Adsorption von Rauchgas*, Technische Hochschule Darmstadt, Dissertation, 1995
- [102] SHAH, M. S.: The Combustion of Charcoal in Oxygen, Nitric Oxide and Nitrous Oxide. Part I. The Adsorption of Oxygen. In: *Journal of the Chemical Society* (1929), S. 2661–2676
- [103] SHAH, M. S.: The Combustion of Charcoal in Oxygen, Nitric Oxide and Nitrous Oxide. Part II. The Effect of Temperature. In: *Journal of the Chemical Society* (1929), S. 2676–2692
- [104] SHIMIZU, T. ; SAZAWA, Y. ; ADSCHIRI, T. ; FURUSAWA, T.: Conversion of Char-Bound Nitrogen to Nitric Oxide during Combustion. In: *Fuel* 71 (1992), S. 361–365
- [105] SING, K. S. W. ; EVERETT, D. H. ; HAUL, R. A. W. ; MOSCOU, L. ; PIEROTTI, R. A. ; ROUQUÉROL, J. ; SIEMIENIEWSKA, T: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. In: *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985), S. 603–619
- [106] SMITH, R. N. ; LESNINI, D. ; MOOT, J.: The Anomalous Adsorptive Properties of Nitric Oxide. In: *J. Phys. Chem* 60 (1956), S. 1063–1066

- [107] SMITH, R. N. ; SWINEHART, J. ; LESNINI, D.: The Oxidation of Carbon by Nitric Oxide. In: *J. Phys. Chem* 63 (1959), S. 544–547
- [108] STEINWEG, B.: *Über den Stofftransport bei der Ad- und Desorption von Schadstoffen an/von Aktivkohle im Bereich umweltrelevanter Gaskonzentrationen*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1995
- [109] STIESS, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik 1*. Springer-Lehrbuch, 1992
- [110] SUZUKI, T. ; KYOTANI, T. ; TOMITA, A.: Study of the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994), S. 2840–2845
- [111] TAYLOR, A. ; THON, N.: Kinetics of Chemisorption. In: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952), S. 4169–4173
- [112] TENG, H. ; SUUBERG, E.: Chemisorption of Nitric Oxide on Char: Kinetics and Mechanism. In: *Preprints American Chemical Society, Division Fuel Chemistry* 36 (1991), S. 922–929
- [113] TENG, H. ; SUUBERG, E.: Chemisorption of Nitric Oxide on Char. 1. Reversible Nitric Oxide Sorption. In: *J. Phys. Chem* 97 (1993), S. 478–483
- [114] TENG, H. ; SUUBERG, E.: Chemisorption of Nitric Oxide on Char. 2. Irreversible Carbon Oxide Formation. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), S. 416–423
- [115] TENG, H. ; SUUBERG, E. ; CALO, J. M.: Studies of the Reduction of Nitric Oxide by Carbon: The NO-Carbon Gasification Reaction. In: *Energy & Fuels* 6 (1992), S. 398–406
- [116] TOMITA, A.: Suppression of Nitrogen Oxides Emission by Carbonaceous Reductant. In: *Fuel Processing Technology* 71 (2001), S. 53–70
- [117] TREYBAL, R. E.: *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill, 1980
- [118] TSOTSAS, E.: Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen. In: *VDI-Wärmeatlas*. Abschnitt Mh. VDI-Verlag, 1991
- [119] WANG, W. ; BROWN, S. D. ; HINDMARSH, C. J. ; THOMAS, M. K.: NO<sub>x</sub> Release and Reactivity of Chars from a Wide Range of Coals during Combustion. In: *Fuel* 73 (1994), S. 1381–1388
- [120] WEN, C. Y. ; FAN, L. T.: *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*. New York : Marcel Dekker, Inc, 1975
- [121] WIEST, W.: *Zur Pyrolyse von Biomasse im Drehrohrreaktor*, Universität GH Kassel, Dissertation, 1998

- [122] WOHLFAHRT, K.: The Design of Catalysis Pellets. In: *Chem. Eng. Sci* 37 (1982), S. 283–290
- [123] WONGTANAKITCHAROEN, A. ; TATIYAKIATISAKUN, T. ; RIRKOSOMBOON, T. ; LONG, R. Q. ; OSUWAN, S. ; MALAKUL, P. ; YANG, R. T.: Kinetics of C-NO and C-N<sub>2</sub>O Reactions. In: *Energy & Fuels* 15 (2001), S. 1341–1346
- [124] YAMASHITA, H. ; TOMITA, A. ; YAMADA, H. ; KYOTANI, T. ; RADOVIC, L.: Influence of Char Surface Chemistry on the Reduction of Nitric Oxides with Chars. In: *Energy & Fuels* 7 (1993), S. 85–89
- [125] YAMASHITA, H. ; YAMADA, H. ; TOMITA, A.: Reaction of Nitric Oxide with Metal-Loaded Carbon in the Presence of Oxygen. In: *Applied Catalysis* 78 (1991), S. L1–L6
- [126] YANG, J. ; MESTL, G. ; HEREIN, D. ; SCHLÖGL, R. ; FIND, J.: Reaction of NO with Carbonaceous Materials 1. Reaction and Adsorption of NO on Ashless Carbon Black. In: *Carbon* 38 (2000), S. 715–727
- [127] YANG, J. ; MESTL, G. ; HEREIN, D. ; SCHLÖGL, R. ; FIND, J.: Reaction of NO with Carbonaceous Materials 2. Effect of Oxygen on the Reaction of NO with Ashless Carbon Black. In: *Carbon* 38 (2000), S. 729–740
- [128] YANG, R. T.: *Gas Separation by Adsorption Processes*. Boston : Butterworths Verlag, 1986
- [129] ZENTNER, U.: *Reduktion von Stickstoffmonoxid durch katalytisch aktivierte Braunkohlenkokse*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1979
- [130] ZHU, Z ; LIU, Z. ; LIU, S. ; NIU, H.: Adsorption and Reduction of NO over Activated Coke at Low Temperature. In: *Fuel* 79 (2000), S. 651–658