



Doctoral Thesis

Modellierung der Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak an einem oxidischen Katalysator

Author(s):

Stringaro, Jean Paul

Publication Date:

1981

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000229539> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH 6900

Modellierung der Kinetik der selektiven katalytischen
Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak an einem
oxidischen Katalysator

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

JEAN-PAUL STRINGARO
dipl. Chem.-Ing. ETH
geboren am 7. Juni 1953
von Düdelingen (Luxemburg)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. G. Gut, Referent

Prof. Dr. W. Richarz, Korreferent

1981

Abstract

The kinetics of the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia in the presence of oxygen were studied on a vanadium oxide/ceric oxide-catalyst in the temperature range between 100 and 600°C. The investigations were carried out in an integral and a differential reactor. With the integral reactor a honeycomb catalyst was used whilst a conventional fixed bed, but of the same catalyst material, was used for the differential analysis.

The experiments carried out in the integral reactor showed that the catalyst was very efficient and that the reaction system can be separated into four main reactions. These are the combustion and decomposition of ammonia, the reduction of nitric oxide by ammonia in the presence of oxygen and the reduction of nitric oxide by ammonia in the absence of oxygen.

A two-step "redox" mechanism was able to simulate the system with high accuracy. Because of the difference in the flow patterns of the two reactors (the gas flow being laminar in the integral reactor), two parameter sets were obtained on optimisation with the use of a non-linear regression program. For the integral reactor experiments the optimisation of the kinetic parameters was carried out by the "straight-forward" method - mass transfer effects were neglected as a first approximation. This set of parameters could be used to simulate the integral conversions with an excellent fit to the experimentally obtained values.

On optimisation of the parameters using the differential reactor experiments, the mass transfer effects showing up in the higher temperature

range were taken into account and with the thus obtained set of parameters, good simulations of the differential reactor experiments could be made. With this second set of parameters the integral reactor conversions could only be simulated qualitatively. A simple approximation of the mass transfer effects in the honeycomb catalyst showed, however, that the calculated curves could be shifted towards the numeric values of the experimental data.

Calculations of the pore-diffusion effects showed that the reactions take place at the outer catalyst surface, the effectiveness factor being very small.

Finally, experiments carried out under unstationary conditions showed that nitric oxide can also be reduced by ammonia without the promoting influence of oxygen. This second reaction, however, takes place at higher temperatures than the reduction of nitric oxide in the presence of oxygen. In the region between high and zero oxygen concentration a maximum in the nitrous oxide production was observed and it could be shown that this effect was due to the reduction of nitric oxide molecules by reduced active sites at the catalyst surface.

Although this reaction was not considered in the kinetic model setup, the equations found could very well describe the combustion and the decomposition of ammonia as well as the reduction of nitric oxide by ammonia with and without oxygen.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In einem Integral- und in einem Differentialreaktor wurde die Kinetik der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak an einem Vanadiumoxid-Ceroxid-Katalysator unter Einfluss von Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 100 und 600°C untersucht.

Als Reaktor für die integrale Fahrweise diente ein Titanrohr von 2.5 cm Innendurchmesser und 70 cm Länge in dessen Zone mit konstanter Temperatur eine nach Pat. 2443262 (49) imprägnierte Katalysatorwabe plaziert wurde. Der wabenförmige Träger aus α -Aluminiumoxid wies eine Länge von 10 cm und einen Durchmesser von 2.5 cm auf und war mit 47 Kanülen à 2 mm Durchmesser axial durchzogen. Der restliche Raum vor und nach der Wabe wurde mit Quarz-Raschig-Ringen (Durchmesser : 5 mm) gefüllt.

Der Differentialreaktor bestand aus einem Reaktionsrohr aus Quarzglas, welches in einem Gaschromatographen-Ofen, der als Thermostat diente, plaziert wurde. Um Stofftransporteinflüsse auf die Kinetik weitgehendst auszuschalten, wurde bezüglich Anordnung des Kontaktes auf die herkömmliche Schüttschicht zurückgegriffen. Zu diesem Zwecke wurde, um denselben Katalysator beizubehalten, ein Stück Wabe zertrümmert und Splitter möglichst einheitlicher Grösse als Katalysatorpartikel benutzt.

Versuche im Integralreaktor zeigten, dass sich der erwähnte Katalysator für die zu untersuchende Reaktion gut eignet, weist

er doch gegenüber einem Platinkontakt einen breiteren Anwendungsbereich auf.

Für die Modellierung wurden vier Hauptreaktionen berücksichtigt. Es sind dies die Zersetzung und Oxidation von Ammoniak, die Reduktion von Stickoxid durch Ammoniak in Anwesenheit von Sauerstoff und die Stickoxidreduktion mit Ammoniak unbeeinflusst durch Sauerstoff.

Ein Zwei-Schritt-Redox-Mechanismus, der im Rechenmodell den Oxidationszustand der Katalysatoroberfläche miteinbezieht, eignete sich gut für die Simulation des Systems.

Aufgrund der Verschiedenheit beider Reaktortypen bezüglich Strömungsverhältnisse wurden über die integrale und die differentielle Auswertung für das Redox-Modell zwei Parametersätze erhalten. Bei der Optimierung der Parameter über die Integralreaktorexperimente wurde nach der "straight-forward"-Methode verfahren; die Stofftransporteffekte blieben vorerst unberücksichtigt. Mit dem so über ein Regressionsprogramm optimierten Parametersatz I konnten die Integralreaktorumsätze mit recht guter Genauigkeit simuliert werden.

Bei der Auswertung der Differentialreaktormessungen wurde den im oberen Temperaturbereich eintretenden Filmdiffusionseffekten Rechnung getragen und mit dem nach diesem Verfahren optimierten Parametersatz II wurden gute Simulationen der Experimente im Differentialreaktor erhalten.

Wurde mit diesem Parametersatz II der Integralreaktor simuliert, so konnte der Verlauf der Kurven wohl qualitativ

wiedergegeben werden, numerisch gesehen zeigten die Simulationen aber erhebliche Abweichungen von den gemessenen Werten. Mit einer qualitativen Approximation der im Integralreaktor aufgrund der laminaren Strömung eintretenden Filmdiffusionseffekte konnte gezeigt werden, dass die mit Parametersatz II berechneten Umsätze in Richtung der experimentellen Werte hin verschoben werden können.

Aus der Abschätzung des Porendiffusionseinflusses konnte geschlossen werden, dass der Ausnützungsgrad des Katalysators sehr klein ist. Die Reaktionen erfolgen an der äusseren Oberfläche des Kontaktes und die beobachtete Kinetik entspricht einem Reaktionsgeschehen, welches an einem unporösen und somit nur an der äusseren Oberfläche imprägnierten Träger beobachtet worden wäre.

Schliesslich wurde über Versuche unter instationären Bedingungen gezeigt, dass Stickoxid mit Ammoniak auch in Abwesenheit von Sauerstoff reduziert werden kann, diese Reaktion aber erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Im Uebergangsbereich wurde bei der Lachgasbildung das Durchlaufen eines Maximums beobachtet, welches auf die Reduktion des Stickoxids durch reduzierte Zentren an der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden kann.

Obwohl letztere Reaktion bei der Modellauswertung vernachlässigt wurde, konnten über das ermittelte Modell die Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak in An- und Abwesenheit von Sauerstoff, die Verbrennung von Ammoniak sowie die Zersetzung von Ammoniak numerisch recht gut beschrieben werden, was auf die Brauchbarkeit des Redox-Modells schliessen lässt.