



Doctoral Thesis

Beitrag zur Kinetik der selektiven katalytischen Stickoxidreduktion an einem oxidischen Katalysator in Anwesenheit von Schwefeldioxid

Author(s):

Burger, Jürg Markus

Publication Date:

1986

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000410076> →

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 8049

Beitrag zur Kinetik der selektiven katalytischen
Stickoxidreduktion an einem oxidischen Katalysator
in Anwesenheit von Schwefeldioxid

ABHANDLUNG
zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
JÜRIG MARKUS BURGER
Dipl. Chem.-Ing. ETH
geboren am 4. August 1958
von Zürich

angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. G. Gut, Referent
Prof. Dr. W. Richarz, Korreferent

Zürich 1986

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Einfluss von Schwefeldioxid auf die selektive katalytische Reduktion von Stickoxid mit Ammoniak im Temperaturbereich von 250 bis 420°C untersucht. Der oxidische Katalysator, bestehend aus V_2O_5 und Ce_2O_3 , wurde durch Imprägnieren eines Aluminiumoxidträgers hergestellt. Die kinetischen Daten wurden in einem gradientlosen Schlaufenreaktor (Berty-Reaktor) ermittelt. Bei der Untersuchung wurde der NO-Partialdruck zwischen 0 und 1000 ppm, jener an NH_3 zwischen 0 und 1500 ppm und jener an SO_2 zwischen 0 und 1900 ppm variiert. Der Sauerstoffpartialdruck lag stets über 13 Vol%.

In einem ersten Teil werden Messungen im schwefeldioxidfreien Reaktionssystem (NO- NH_3 -Luft) behandelt. Zwischen 300 und 370°C wurden unter den gegebenen Reaktionsbedingungen maximale Stickoxidumsätze erreicht. Als Reaktionsprodukte konnten hauptsächlich Stickstoff und etwas Lachgas nachgewiesen werden. Ab zirka 300°C wurde in zunehmendem Masse das als Reduktionsmittel verwendete Ammoniak zu NO oxidiert. Hierdurch sowie infolge Verarmung des Reaktionssystems an Ammoniak fiel der Stickoxidumsatz oberhalb 370°C stark ab. Das untersuchte Reaktionssystem konnte mit einem Redox-Modell, das den Oxidationsgrad der Katalysatoroberfläche mitberücksichtigt, gut beschrieben werden.

In einem zweiten Teil wird im Hinblick auf die Untersuchung des Gesamtreaktionssystems NO- NH_3 - SO_2 -Luft die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid untersucht. Eine weitgehende Oxidation von SO_2 ist unerwünscht, da in Anwesenheit von Ammoniak und Feuchtigkeit der Katalysator durch Ablagerung von Ammoniumbisulfat desaktiviert werden soll. Für die Oxidationsgeschwindigkeit des SO_2 wurde im interessierenden Temperaturbereich ($T < 420^\circ C$) eine lineare Abhängigkeit vom Schwefeldioxidpartialdruck gefunden. Oberhalb 420°C wurden geringfügige Abweichungen von der Linearität beobachtet. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen und wegen des grossen Sauerstoffüberschusses ist die Oxidationsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Die Reaktion setzt bei zirka 300°C ein. Unter 400°C bleibt der Umsatz je-

doch gering. Im interessierenden Temperaturbereich des optimalen Stickoxidumsatzes (330-370°C) und der hierzu erforderlichen Kontaktzeiten wird Schwefeldioxid praktisch nicht umgesetzt.

In einem dritten Teil wird die Reduktion in Anwesenheit von Schwefeldioxid besprochen. Vorversuche ergaben, dass die Katalysatoraktivität durch Kontakt mit Schwefeldioxid steigt und sich nach etwa vier Stunden auf einem zirka 20% höheren Niveau stabilisiert. Dieser als Sulfatisierung postulierte Vorgang bewirkt eine Erhöhung der Gesamtaktivität insbesondere bezüglich der Stickoxidreduktion. Nach Erreichen dieser konstanten Aktivität ist der Stickoxidumsatz unabhängig vom Schwefeldioxidpartialdruck. Gegenüber dem schwefeldioxidfreien Messsystem wurde ein höherer Verbrauch an Reduktionsmittel beobachtet und gleichzeitig im Produktstrom ein höherer Lachgaspartialdruck festgestellt. Das quantitative Verhalten des schwefeldioxidhaltigen Reaktionssystems über dem sulfatisierten Katalysator liess sich nach Anpassung der Parameter durch das gleiche Modell beschreiben, das sich zur Simulation des schwefeldioxidfreien Messsystems an sulfatfreien Kontakten als geeignet erwiesen hatte.

Nach den bekannten Kriterien wurden mögliche Diffusionseinflüsse abgeschätzt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reaktionshemmung sowohl durch korninterne als auch kornexterne Diffusionseffekte ausgeschlossen werden darf.

Anhand des Rezirkulationsmodelles wurde geprüft, wieweit die "Gradientfreiheit" bei allen Betriebsbedingungen gewährleistet ist. Es konnte gezeigt werden, dass unter den gegebenen fluiddynamischen Verhältnissen insbesondere im höheren Temperaturgebiet und bei grösseren Katalysatorschichten zum Teil starke axiale Konzentrationsgradienten ausgebildet werden, so dass der Reaktor global nicht mehr als ideal durchmischt betrachtet werden darf. Dieser Effekt wurde bei der Evaluierung der Parameter mitberücksichtigt.

SUMMARY

The influence of sulfur dioxide on the selective catalytic reduction of NO has been investigated in the temperature range between 250 and 420°C. Using V₂O₅-Ce₂O₃ on alumina as catalyst, the experiments were carried out in a gradientless recycle reactor (Berty-Reactor). In the investigated range, the partial pressure of NO was varied between 0 and 1000 ppm, NH₃ between 0 and 1500 ppm and SO₂ between 0 and 1900 ppm, respectively. In all cases the partial pressure of oxygen was above 13 Vol%.

In the first part, the kinetics were measured in the absence of sulfur dioxide (reaction system NO-NH₃-air). With given reaction conditions optimal conversions of NO were obtained between 300 and 370°C. The main reaction product was nitrogen. Above about 300°C the reducing agent (ammonia) was increasingly oxidised. A Redox model was used to describe the behaviour of the reaction system.

In the second part, the oxidation rate of SO₂ to SO₃ was measured with respect to the investigation of the complete reaction system (NO-NH₃-SO₂-air). A strong oxidation of SO₂ is undesired, because in the presence of ammonia and moisture, the catalyst will be deactivated by condensation of ammoniumsulfates in the micropores. At the temperature range of interest (T<420°C), a linear dependence of the reaction rate on the partial pressure of SO₂ was found. Under given reaction conditions, the oxidation rate was independent of the partial pressure of oxygen. The reaction started at about 300°C. However below 400°C, low conversions were observed. Therefore at the temperature range of optimal NO-conversion (330-370°C), only low oxidation of SO₂ can be expected.

In a third part, the reduction was investigated in presence of SO₂. The activity of the catalyst with respect to the NO-reduction increased immediately after the contact with SO₂ and within 4 h the activity stabilised at a higher level. After reaching a constant activi-

ty, the conversion of NO was independent on the partial pressure of SO₂. Compared to the sulfur dioxid-free reaction system, a higher consumption of the reducing agent and a higher partial pressure of nitrous oxide in the product was observed. After adjusting the parameters, the quantitative behaviour of the reaction system containing sulfur dioxide on the sulfated catalyst can be described by the same model.

Using given criteria, possible diffusion influences were estimated. It was shown that no reaction inhibition occurred, due to internal or external diffusion effects.

Using the recirculation model, it was investigated, whether the reactor was gradientless under all reaction conditions. It was shown that under the given fluid dynamic conditions, especially at higher temperatures and thick catalyst layers, axial concentration gradients were formed.