

Thermische Lachgas-Abreinigung

BSc. CHRISTOPH FASCHING

MASTERARBEIT

eingereicht am
Studiengang

INDUSTRIELLER UMWELTSCHUTZ
an der Montanuniversität Leoben

im Februar 2011

Firma:

Chemische Thermische Prozesstechnik



+43 316 41010
www.ctp.at

Betreuer:

Dipl.Ing Christian Mülleder

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Montanuniversität Leoben, am 20. März 2011

BSc. Christoph Fasching

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Montanuniversity Leoben, 20 March, 2011

BSc. Christoph Fasching

Danksagung

Ich möchte mich hierbei bei zahlreichen Menschen bedanken.

Bei meinen Eltern Christine und Andreas, die mir alles ermöglichten. Sowie meiner Schwester die mir immer zur Seite steht.

Großer Dank gilt meiner Freundin Stephanie für ihr Engagement und ihre Geduld.

Vielen Dank auch meinen Verwandten und Bekannten die mich unterstützen.

Dank gilt meinen Lehrern, meinen Professoren, meinen Studienkollegen und denjenigen die mein Interesse an der Wissenschaft geweckt haben.

Bei der Firma CTP und deren Angestellten die mich bei meiner Arbeit mit Ihrem Wissen unterstützt haben, hier vor allem Franz Ortner und meinem Betreuer Dipl.Ing Christian Mülleder.

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Lachgas und seiner industriellen Vermeidung. Lachgas ist mitverantwortlich für den Treibhauseffekt und die Zerstörung des Ozons in der Stratosphäre. Die weltweite Hauptemissionsquelle ist die landwirtschaftliche Nutzung, an zweiter Stelle kommt die Industrie. Industrien die Lachgas als Nebenprodukt emittieren benötigen Verfahren die diese Emission vermindern. Diese Arbeit vergleicht dabei das katalytische Verfahren mit der thermischen Zersetzung. Es werden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die thermische Zersetzung experimentell untersucht. Aus der Bestimmung der Reaktionskinetik wird ein Modell erstellt das die N_2O -Zersetzung von gewählten Parametern berechnet. Die dabei ablaufenden Nebenreaktionen sind ebenfalls von den gewählten Parameter abhängig und führen zur Bildung von NO_x . Das erstellte Modell bildet somit die Grundlage eines Auslegungsprogramms, das den Zersetzungsgrad von Lachgas und die NO_x -Bildung berücksichtigt.

Abstract

This work deals with nitrous oxide and its industrial prevention. Nitrous oxide is also responsible for the greenhouse effect and the destruction of ozone in the stratosphere. The world's principal source of emissions is the agricultural use, in second place comes the industry. Industries generate nitrous oxide as a byproduct and are in the need of processes to reduce emissions. In this work, the catalytic process with a thermal decomposition are compared and the influences of different parameters on the thermal decomposition are investigated by experiments. From the determination of reaction kinetics, a model is developed which calculates N_2O decomposition in dependency of selected parameters. The thereby occurring side reactions are also dependent on the chosen parameters and lead to the formation of NO_x . The developed model forms the basis of a design program that takes into account the degree of decomposition of nitrous oxide and NO_x formation.

Abkürzungsverzeichnis

$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gamma-Aluminiumoxid
Co_3O_4	Kobalt(II,III)-oxid
CCD	Central Composite Design
CDM	Clean Development Mechanism
CeO_2	Cer(IV)-oxid
CO_{2e}	CO_2 Äquivalent
E_a	Aktivierungsenergie
EM*	Edelmetall
EU ETS	European Union Emission Trading System
FTIR	Fourier-Transformations Infrarotspektrometer
IE	Integrierter Extinktionswert
J	Joule
JI	Joint Implementation
kJ	Kilojoule
MPa	Megapascal
MW	Messwert
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor
NSCR	Nicht selektive katalytische Reduktion
PAH	Polycyclic aromatic Hydrocarbons
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
RNV	Regenerative Nachverbrennung
RTO	Regenerative thermische Oxidation
SCR	Selektive katalytische Reduktion
TNV	Thermische Nachverbrennung
TO	Thermische Oxidation
TRA	Thermisch rekuperative Abluftreinigung
VOC	Volatil organic compounds

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vi
Abstract	vii
Abkürzungsverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	2
1.2 Zielsetzung	2
2 Lachgas Eigenschaften und dessen industrielle Emissionsreduktion	3
2.1 Eigenschaften von Lachgas	3
2.2 Emissionsquellen von Lachgas	4
2.3 Klimarelevanz und Vermeidungsstrategien von Lachgas-Emissionen .	6
2.3.1 Einfluss auf die Atmosphäre	6
2.3.2 Maßnahmen im Rahmen des Kyoto-Protokolls	7
2.3.3 Das europäische Emissionshandelssystem	9
2.4 Lösungen und Technologien zur Reduktion von Lachgas-Emissionen in industriellen Prozessen	9
2.4.1 Betrachtung der Lösungsansätze	9
2.4.2 Das katalytische Verfahren	12
2.4.2.1 Performance verschiedener Edelmetall-Katalysatoren	13
2.4.2.2 Das EnviNOx-Verfahren	17
2.4.2.3 Problem in der industriellen katalytischen Lachgas- Abreinigung	20
2.4.3 Das thermische Verfahren	22
2.4.3.1 Thermische Nachverbrennungsanlagen (TO)	22
2.4.3.2 Verbrennungsanlagen mit Energierückgewinnung . .	23
2.4.3.3 Regenerative thermische Oxidation (RTO)	25
2.4.3.4 Lachgas-Reduktion bei einer Uranerz-Aufbereitung .	27
2.4.3.5 Probleme in der industriellen Anwendung thermischer Abluftreinigungsverfahren	28

3	Versuche und Messungen zur thermischen Lachgas-Abreinigung	30
3.1	Aufgaben und Ziele	30
3.2	Die Versuchsplanung	31
3.3	Die Versuchsanlage	32
3.3.1	Die Gaskonditionierung	32
3.3.2	Der Versuchsreaktor	33
3.3.3	Die Messstrecke	34
3.4	Kalibrierung der Messgeräte	35
3.5	Vorbereitung der Messungen	36
3.5.1	Berechnung der Wasserbeladung	37
3.5.2	Berechnen der Volumenströme	38
3.5.3	Berechnen des Lachgaseintrages	38
3.5.4	Vorbereitung der Messgeräte	39
3.5.5	Start und Aufzeichnung der Messungen	41
3.6	Aufbereitung der Messergebnisse	43
4	Kinetik der thermischen Lachgas-Zersetzung	44
4.1	Bestimmung der Reaktionsordnung	44
4.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie	46
4.3	Einfluss der Parameter auf die thermische Zersetzung von Lachgas	49
4.4	Erstellen von Berechnungsmodellen	57
4.4.1	Modelle durch statistische Auswertung	57
4.4.2	Modell nach physikalischen Grundlagen	60
5	Bewertung der Parameter auf die Stickoxid-Bildung	64
5.1	Einfluss der Temperatur	64
5.2	Einfluss von Wasser	66
5.3	Einfluss des Sauerstoffgehaltes	71
6	Ergebnisse	73
6.1	Ergebnisse zur Lachgas-Zersetzung	73
6.2	Ergebnisse zur Stickoxid-Bildung	74
A	Abbildungen	76
	Literaturverzeichnis	81

Kapitel 1

Einleitung

Immer strenger werdende Emissionsgrenzwerte für die Industrie erfordern immer bessere Technologien und neue Verfahren im Bereich der Abgasreinigung. Der derzeitige Stand der Technik erlaubt es eine Vielzahl unerwünschter Schadstoffe aus einem Abgasstrom zu vermeiden oder in unschädliche Stoffe umzuwandeln, umso die Belastung auf den Mensch und seine Umwelt zu senken. Als Beispiel sei hier die Schwefeldioxid-Emission genannt, die als schwefelige Säure und Schwefelsäure für das Waldsterben mitverantwortlich ist. Mit geeigneten Verfahren wird SO_2 und SO_3 aus dem Abgas abgetrennt und so eine Emission verhindert. Bei vielen industriellen Prozessen wird Energie und/oder Prozesswärme benötigt, die durch Verbrennung von konventionellen Energieträgern wie z.B.: Kohle oder Erdöl erzeugt wird. Je nach Art des eingesetzten Brennstoffs kann dieser neben den Hauptbestandteilen Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H), Spuren von Schwefel (S), Stickstoff (N) oder anderen Elementen enthalten. Die bei der Verbrennung gebildeten Gase bestehen neben Wasser (H_2O), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Stickoxiden (NO_x)¹ meist auch aus Rückständen einer unvollkommenen Verbrennung. Diese Rückstände können neben teiloxydierten Kohlenwasserstoffen auch Schwefel-, Stickstoff-, Chlor- und Schwermetallverbindungen, Dioxine, Ruß und andere Umweltschadstoffe enthalten. Unter ungünstiger Verbrennungsbedingungen kann es auch zu einer Bildung von N_2O kommen. Lachgas war in der Vergangenheit ein relativ unbedeutendes Gas, da es keine kurzfristigen Auswirkungen auf den Menschen oder die Umwelt hat. Seine Emission wird bis heute, mit einigen Ausnahmen, nicht durch Grenzwerte geregelt. Längerfristig gesehen hat es einen bedeutenden Einfluss auf die Atmosphäre und das Klima. Durch diese Gelegenheit wird die Emission von Lachgas in bestimmten Industriezweigen durch das European Union Emission Trading System (EU ETS) geregelt.

¹Definition unter [3, Artikel 3]

1.1 Problemstellung

Seit 2008 wird Lachgas im europäischen Emissionshandelssystem mitberücksichtigt. Bestimmte Industriezweige sind dazu verpflichtet ihre Lachgas-Emissionen zu messen und zu melden. Mit Beginn der dritten Handelsperiode des EU ETS sind die Emissionen von N_2O auf Basis von CO_2 Äquivalenten vorzuweisen. Der Umrechnungsfaktor beträgt mehr als das 300-fache. Da für jede Tonne CO_2e ein Zertifikat vorhanden sein muss, ergibt sich aus wirtschaftlicher Sicht ein Bestreben Lachgas-Emissionen auf Dauer zu reduzieren. Für die Behandlung von lachgashaltigem Abgas stehen zwei wesentliche Verfahrensschritte (thermische und katalytische Reduktion) zur Verfügung. Das thermische Verfahren wurde in einer Uranerz-Aufbereitungsanlage in Frankreich durch die Firma CTP realisiert. Das dabei zu behandelnde Abgas enthielt einen großen Anteil an Wasserdampf, dessen Einfluss auf den Lachgasumsatz zu diesem Zeitpunkt noch unklar war. Aus diesem Grund wurden Abreinigungsversuche unter verschiedenen Betriebsbedingungen im Labormaßstab durchgeführt. Dabei wurde auch die NO_x -Bildung untersucht.

1.2 Zielsetzung

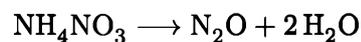
Ziel dieser Arbeit ist es das Verhalten verschiedener Parameter bei der thermischen Lachgas-Abreinigung zu untersuchen. Zuerst sind die Eigenschaften und Emissionsquellen, sowie die Klimarelevanz von Lachgas zu erörtern. Die katalytische und thermische Abreinigung sind zu erklären und deren Probleme in der industriellen Anwendung zu erläutern. Für die Untersuchung der thermischen Lachgas-Abreinigung wird eine Versuchsanlage umgebaut und die zu untersuchenden Parameter festgelegt. Anschließend sind die Versuche auszuwerten und graphisch darzustellen. Aus dem Einfluss der Parameter sollen Berechnungsmodelle erstellt werden, die auch die NO_x -Bildung beinhalten. Abschließen sollen die Ergebnisse der Versuche beurteilt werden.

Kapitel 2

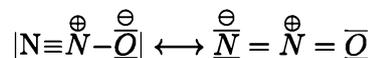
Lachgas Eigenschaften und dessen industrielle Emissionsreduktion

2.1 Eigenschaften von Lachgas

Distickstoffmonoxid ist ein schwach süßlich riechendes, farbloses, wasserlösliches Gas und besser bekannt unter dem Trivialnamen **Lachgas**. Die technische Herstellung erfolgt durch eine kontrollierte thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat. Dabei darf die Zerfallsreaktion



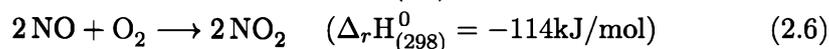
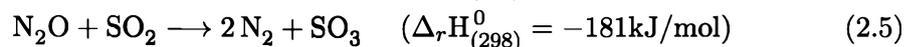
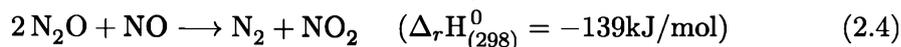
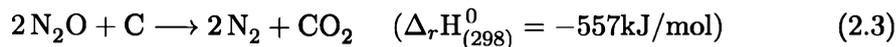
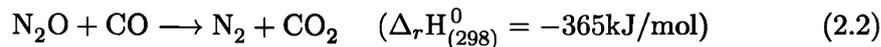
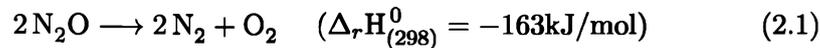
auf Grund einer möglichen explosiven Reaktion die Temperatur von 300°C nicht überschreiten. Lachgas siedet bei -88.5°C und besitzt einen Dampfdruck von 5.1MPa (20°C). Das Gas wird als Narkotikum mit der geringsten Toxizität¹ eingesetzt, ist nicht brennbar, wirkt aber brandfördernd da es mehr Sauerstoff enthält als Luft. N₂O ist eine metastabile Verbindung, es ist sehr stabil bei Raumtemperatur und zerfällt nach Reaktion 2.1 messbar ab ca. 630°C exotherm in seine Elemente. Lachgas ist isoster zu CO₂ und eine asymmetrische Verbindung:



Die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen ist etwas stärker als die zwischen Sauerstoff und Stickstoff, daher wird zuerst diese Bindung aufgebrochen. Die Aktivierungsenergie für die Zersetzung beträgt zwischen 250-270kJ/mol [9].

¹LC₅₀ (4h): 20mg/l Spezies: Ratte [15]

Nachstehend sind weitere mögliche Lachgasreaktionen mit Reaktionsenthalpien aufgelistet.



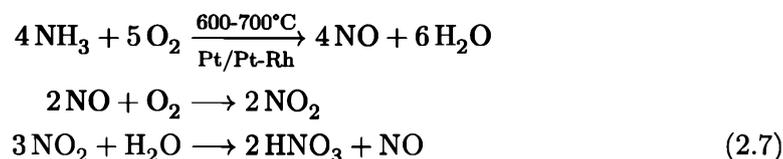
Auf die Klimarelevanz von Lachgas wird noch genau in Kapitel 2.3.1 eingegangen.

2.2 Emissionsquellen von Lachgas

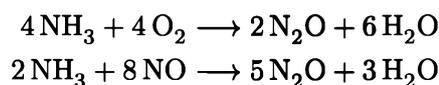
Hauptquelle der Lachgas-Emissionen durch den Menschen ist die landwirtschaftliche Nutzung. Durch verstärkte Düngung der genutzten Flächen wird unter Sauerstoffmangel Stickstoff in Lachgas umgewandelt. Die zweite größte anthropogene Quelle ist der Industriesektor, hier sind vor allem die Salpetersäure-Produktion und die meist nachfolgende Düngemittel-Produktion, die Nylon-Produktion und Kraftwerke mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung zu nennen.

Lachgas als Nebenprodukt der Salpetersäure-Produktion

Wie schon erwähnt entsteht bei der Salpetersäure-Produktion Lachgas als Nebenprodukt das meist emittiert wird. Der größte Anwendungsbereich für Salpetersäure (HNO_3) ist die Düngemittelproduktion. Durch Überdüngung und Sauerstoffmangel entsteht im Boden Lachgas und gelangt so durch die landwirtschaftliche Nutzung in die Umwelt. Die Herstellung von Salpetersäure erfolgt nach dem Ostwald-Prozess. Aus der Synthese von Ammoniak und Sauerstoff entsteht in mehreren Reaktionsschritten HNO_3 .



In langsamer ablaufenden Nebenreaktionen entsteht auch N_2O .



Es können je nach Prozessart und Prozessführung 3kg - 10kg N_2O je Tonne HNO_3 entstehen.

Lachgas als Nebenprodukt der Adipinsäure-Produktion

Adipinsäure ($C_6H_{10}O_4$) wird als Monomer in der Produktion von Nylon eingesetzt. Es wird meist aus Cyclohexan (C_6H_{12}) in zwei Oxidationsschritten hergestellt. Die grundlegende chemische Reaktion wird in Abbildung 2.1 dargestellt.

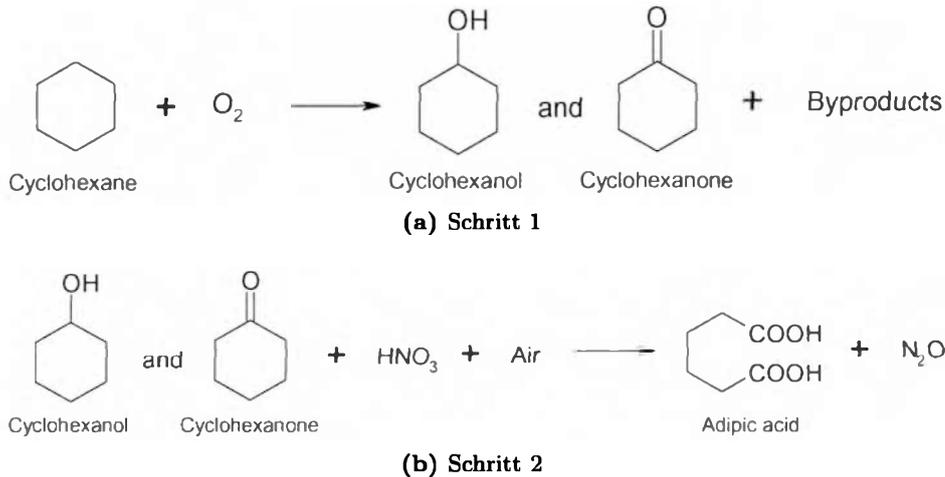


Abbildung 2.1: Vereinfachte Reaktionsschritte der Adipinsäure-Produktion

Durch Anbinden von Sauerstoff an Cyclohexan entsteht Cyclohexanol oder Cyclohexanon, im zweiten Schritt werden diese beiden Moleküle mit Salpetersäure und Luft in Adipinsäure und Lachgas umgewandelt. Als Nebenprodukt entstehen ca. 300kg N_2O pro Tonne Adipinsäure. Das Abgas kann aus 30 bis 50vol% Lachgas bestehen.

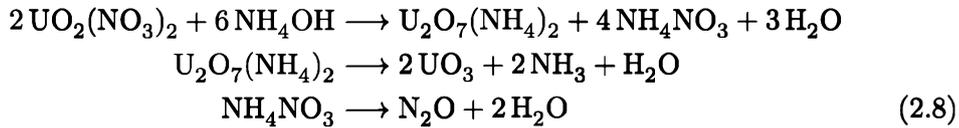
Lachgas als Nebenprodukt der Caprolactam-Produktion

Die Primärindustrie verwendet Caprolactam ($C_6H_{11}NO$) als Monomer in der Nylon-6 Produktion. Bei dieser Synthese werden unter anderem Hydroxylaminsulfate benötigt, als Nebenreaktion entsteht Lachgas. Das entstehende Abgas hat eine Lachgaskonzentration zwischen $3g/Nm^3$ und $5g/Nm^3$ und beinhaltet auch SO_x und Ammoniumsulfat (NH_4HSO_4).

Lachgas als Nebenprodukt der Uranerz-Aufbereitung

Für den Betrieb eines Atomkraftwerkes wird angereichertes Uran benötigt. Uran kommt in der Natur in Erzen vor und muss in einem erste Verfahrensschritt vom tauben Gestein getrennt werden. Dabei durchläuft das Erz mehrere Prozesse (Reaktionen 2.8) und es entsteht Urantrioxid.

Bei dem Zerfall des Nebenprodukts Ammoniumnitrat entsteht N_2O .



Die Lachgaskonzentration im Abgas variiert im Bereich von $10\text{g}/\text{Nm}^3$. Da neben dem Lachgas auch zwei Teile Wasser entstehen besitzt das Abgas eine sehr hohe Feuchte. Dies erschwert den Einsatz einer katalytischen Lachgas-Zersetzung.

Tabelle 2.1 fasst die wichtigsten chemischen Industrien und ihre typischen N_2O -Konzentrationen im Abgas zusammen.

Tabelle 2.1: Übersicht typischer N_2O -Konzentrationen verschiedener industrieller Abgase [19], [16].

Quelle	Temperatur [°C]	N_2O [%]	NO_x [%]	O_2 [%]	H_2O [%]	SO_2 [%]
Adipinsäure	200-300	30-50	0.7	4	2-3	-
Salpetersäure	180-200	0.03-0.3	0.03-0.3	2-4	2-3	-
3-Wege-Katalysator	25-800	0-0.1	0-0.2	0-0.1	ca.10	0.002-0.01
Wirbelschichtanlage	700-900	0.005-0.05	0.005-0.05	2-10	ca.10	<0.2
Uranraufbereitung	<100	ca.10	k.A.	k.A.	ca.30	-

2.3 Klimarelevanz und Vermeidungsstrategien von Lachgas-Emissionen

Wie bereits erwähnt hat Lachgas keine kurzzeitigen Einflüsse auf den Menschen und die Umwelt. Durch die vorangetriebene Diskussion über den Treibhauseffekt gewann auch das Lachgas und dessen Einfluss auf die Atmosphäre an Bedeutung.

2.3.1 Einfluss auf die Atmosphäre

Lachgas zählt, laut UNFCCC², zu den Gasen die den Treibhauseffekt verstärken. Sein *Global warming potential* (GWP) ist um den Faktor 298³ [17, S. 212] höher als jenes von CO_2 . Das heißt, dass die Vermeidung von einer Tonne N_2O gleichbedeutend wäre, wie die Vermeidung von 298 Tonnen CO_2 . Der derzeitige Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt beträgt etwa 5%. Lachgas besitzt eine mittlere Verweilzeit von 114 Jahren [17, S. 212], da es mit Ozon reagiert, bewirkt es eine

²United Nations Framework Convention on Climate Change

³Für den CO_2 -Handel gilt der Wert von 310

Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre. Es löst mittlerweile die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) als bedeutendste Quelle ozonschädlicher Emissionen des 21. Jahrhunderts ab [14, S.123ff].

Die Entwicklung der N₂O-Emission innerhalb der EU-27 Staaten ist, wie Bild 2.2 zeigt, sinkend. Der Hauptverursacher ist seit jeher die landwirtschaftliche Flächennutzung. Im Jahr 2008 wurden dadurch 271,805 Tonnen Lachgas freigesetzt. Im Vergleich zu 1990 verringerte die Industrie bis zum Jahr 2008 die Emissionen um fast 70% von 115,704t auf 35,547t und erreichte beinahe den (annähernd konstant gebliebenen) Wert des Energiesektors von 34,825t (2008).

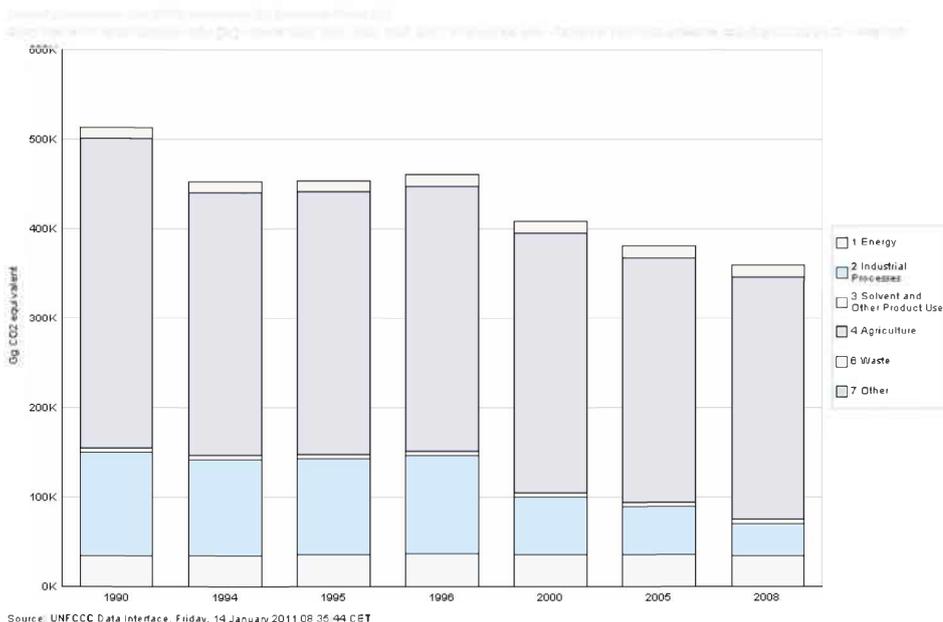


Abbildung 2.2: Entwicklung der Lachgas-Emissionen in Tonnen CO₂ Äquivalente der EU-27 Länder im Zeitraum 1990 bis 2008 (without land-use, land-use change and forestry)

2.3.2 Maßnahmen im Rahmen des Kyoto-Protokolls

Um der Klimaerwärmung, hervorgerufen durch Treibhausgase, entgegen zu wirken wurden unter dem Kyoto-Protokoll Ziele für die Reduktion relevanter Gas formuliert. Lachgas (N₂O) zählt unter anderem zu den klimarelevanten Gasen wie auch Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄), Schwefelhexafluorid (SF₆) und die Gasgruppen der teilhalogenierten Fluorkohlenwasserstoffe (H-FKW), perfluorierten Kohlenwasserstoffe (FKW) sowie der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Lachgas fällt nicht unter die Emissionsgrenzwerte von Stickoxiden (NO_x) und wird deshalb nicht durch

Gesetze reglementiert. Es wird aber in der gesamten CO₂-Bilanz eines Staates berücksichtigt.

Im Rahmen des Kyoto-Protokolls gibt es drei verschiedene flexible Mechanismen um die Ziele der Emissionsverminderung zu erreichen. Neben dem **Handeln** mit Zertifikaten gibt es den **CDM** (Clean Development Mechanism), das die Verminderung der Emissionen in Entwicklungsländern unterstützt. Ein weiteres Verfahren ist das **JI** (Joint Implementation), das den Fokus auf die Reduktion der Emissionen innerhalb der Annex I⁴ Staaten legt.

Emission Trading

Um die Ziele des Kyoto-Protokolls zu erreichen wurde eine wirtschaftlich treibende Kraft in Form des Emissionshandels verwirklicht. Ziel ist es, Emissionen dort einzusparen wo sie am kostengünstigsten vermieden werden können. Das Handelsgut sind Emissionszertifikate. Der Handel zwischen Staaten wird im Kyoto-Protokoll und zwischen europäischen Firmen im EU ETS festgelegt. Erreicht ein Staat seine Ziele nicht, muss mit Strafzahlungen gerechnet werden. Österreich erreichte sein ambitioniertes Ziel, 13%-Emissionsreduktion auf Basis von 1990, bisher nicht.

Clean Development Mechanism

Diese Methode generiert handelbare Zertifikate aus Projekten in Entwicklungsländern. Es hilft Ländern ihre Einsparungen leichter zu erreichen, indem sie die Reduktion in nicht-Annex I Staaten durchführen. Eine wichtige Voraussetzung dabei ist, dass das Projekt nur durchgeführt wird um Emissionen zu verhindern. Würde das Projekt auch ohne den Verkauf von Zertifikaten durchgeführt, kann das Projekt nicht als CDM Projekt bezeichnet werden. Der Verkauf von Zertifikaten wäre nur eine Gewinnmitnahme und die Vermeidung könnte nicht dem Investorland zugeschrieben werden. Dieser Sachverhalt wird durch das CDM Executive Board geprüft. Ein CDM-Projekt wird in sieben Schritten⁵ verwirklicht.

Joint Implementation

Die Investition zur Vermeidung von Treibhausgasen eines Annex I Staats in einem anderen wird als Joint Implementation bezeichnet. Dabei wird die im Gastland erwirkte Emissionsreduktion dem Investorland zugeschrieben. Dies führt dazu, dass reiche Industrieländer, wie z.B.: Österreich, in ärmeren Industrieländern, wie z.B.: der Slowakei, Projekte mit neuer Technologie verwirklichen, die neben dem geringeren Ausstoß von Treibhausgasen auch eine Modernisierung mit sich bringen.

⁴Zu den Annex I Staaten zählen jene Staaten die das Kyoto-Protokoll unterschrieben haben

⁵Nachzulesen unter <http://cdm.unfccc.int/Projects/diagram>

2.3.3 Das europäische Emissionshandelssystem

Die Europäische Union gründete im Jahr 2005, in Anlehnung an das Emission Trading, ein eigenes Zertifikat-Handelssystem um die Reduktionsziele gemeinsam innerhalb der EU zu erfüllen. Am Anfang musste nur die Emission von CO₂ mit Zertifikaten gedeckt sein, erst seit 2008 wird Lachgas in CO₂ Äquivalente (CO_{2e}) umgerechnet und im *European Union Emission Trading System* (EU ETS) miteinbezogen [5, Artikel 1]. Betroffen sind die Industriezweige der Herstellung von:

- Salpetersäure,
- Adipinsäure,
- Glyoxal- Glyoxylsäure und
- Caprolactam.

Diese Industrien müssen ihre N₂O-Emissionen überwachen und melden. Am Anfang jedes Jahres werden an betroffene Industrien weniger Zertifikate als für den laufenden Betrieb benötigt vergeben. Die Differenz kann entweder durch Produktionsverminderung, einer Einsparung auf Grund einer Modernisierung der Anlage oder durch Zukauf von Zertifikaten ausgeglichen werden. Ist die Zertifikat-Bilanz einer Firma am Ende der Frist nicht ausgeglichen, gibt es Strafzahlungen und die fehlenden Zertifikate müssen zusätzlich nachgekauft werden.

Es ist hervorzuheben, dass der Energiesektor nicht unter diese EU-Richtlinie fällt.

„Die Vorschriften gelten nicht für N₂O-Emissionen aus der Verbrennung von Brennstoffen.“ [5, Anhang XIII]

2.4 Lösungen und Technologien zur Reduktion von Lachgas-Emissionen in industriellen Prozessen

In diesem Kapitel werden vier Lösungsansätze für die Minimierung von Lachgas-Emissionen beschrieben. Für die einzelnen Lösungen kommen für die Abreinigung von Lachgas dabei zwei wesentliche Verfahrensarten in Frage. Neben der katalytischen Umsetzung von N₂O kann diese auch durch eine rein thermische realisiert werden. Beide Verfahren werden in den folgenden Unterkapiteln erklärt und eine Anwendungsbeispiel angeführt. Außerdem werden ihre Vor- und Nachteile genauer behandelt.

2.4.1 Betrachtung der Lösungsansätze

Die Industrie unterscheidet bisher zwischen vier Lösungsansätzen, Lachgas-Emissionen zu minimieren.

- Primäre Lösung,
- Sekundäre Lösung

- Tertiäre Lösung und eine
- "End-of-Pipe" Lösung.

Im Folgenden werden diese Ansätze am Beispiel der Salpetersäure-Produktion genauer betrachtet.

Primäre Lösung

Als **primäre Lösung** gilt die Vermeidung der Entstehung von Lachgas. Dies kann durch eine optimierte Prozessführung gelingen oder durch neu entwickelte Syntheseverfahren. Da die Lösung meist durch Forschung und Weiterentwicklung ermöglicht wird, kann sie meist nur schwer auf bestehende Anlagen angewandt werden. Im Falle des Ostwald-Verfahrens das bei der Salpetersäure-Herstellung angewandt wird, ermöglicht eine Optimierung des Platin-Katalysator und dessen Geometrie eine höhere Konversionsrate von NH_3 zu NO bei gleichzeitiger geringerer N_2O Bildung (Reaktionen 2.7).

Eine andere Anwendungsmöglichkeit ist der Umstieg auf einen 2-Stufen-Katalysator (Kombination aus Pt-Kat und einem Co_3O_4 basierenden Katalysators).

Sekundäre Lösung

Die **sekundäre Lösung** wurde oft bei CDM-Projekten in der Salpetersäure-Produktion angewandt. Das Verfahren setzt direkt nach dem Synthesekatalysator an indem ein weiterer Katalysator im Reaktor (Abbildung A.7b) installiert wird. Das entstehende N_2O wird so noch während der HNO_3 -Synthese zersetzt.

Der Vorteil dieser Lösung ist die mögliche Verwirklichung in fast allen bestehenden Anlagen und die geringen Investitions- und Betriebskosten. Die Lachgasreduktion liegt zwischen 80% und 90%. Der Nachteil ist eine mögliche schlechtere Ausbeute an NO und ein erhöhter Druckverlust (ca. 15mbar). Die Lebensdauer ist auf Grund der hohen Temperaturen mit 1.5 bis 2 Jahren stark begrenzt. Ein regelmäßiger Ersatz des Katalysators ist zwingend, außerdem wurden Teile des Katalysators im Produkt wiedergefunden. Dieses Verfahren ist nicht für Niederdruckanlagen geeignet [12].

Ein weiterer Ansatz einer sekundären Lösung wäre eine Erweiterung des Reaktorvolumens um die Verweilzeit des Gases im heißen Bereich auf 1.0sec - 3.0sec zu erhöhen. In dieser Zeit wird das Lachgas bei hohen Temperaturen thermisch zersetzt und es können verfahrensabhängig Zersetzungsraten von 70% bis 85% erzielt werden (Abbildung A.7a).

Tertiäre Lösung

Die **tertiäre Lösung** wird „Downstream“, also nach dem eigentlichen Prozess, angewandt und wirkt sich nur gering auf die HNO_3 -Synthese aus. Die Lachgas-Abreinigung erfolgt nach dem Absorberturm und vor der Gasturbine. Der katalytische Reaktor benötigt eine Temperatur von mindestens 400°C um Zersetzungen von

80% - 90% zu erreichen. Der Vorteil ist, dass durch den nachgeschalteten Prozess keine NO-Verluste auftreten und eine maximale Ausbeute an HNO_3 vorliegt und der Druck den N_2O -Umsatz begünstigt.

Für Anlagen deren Abgastemperatur unter 400°C liegt, gibt es die Möglichkeit einer Kombination aus SCR und N_2O -Reduktion. Für diese Verfahren wird ein zusätzlicher Brenner und ein Reduktionsmittel (Erdgas, CH_4 , oder ähnliches) benötigt. Der Brenner heizt das Gas auf die benötigte Temperatur auf, nachträglich wird das erhitzte Gas mit Kohlenwasserstoffen vermischt. Beim Durchströmen des Gases des SCR-Reaktors erfolgt die selektive katalytische Reaktion, die das Lachgas umwandelt. Das entstandene Reingas wird vor dem Verlassen durch den Kamin mit einem Wärmetauscher gekühlt. Durch die Feuerung und der exothermen Reaktion im SCR-Reaktor kann zusätzlich Dampf erzeugt werden. Diese Anwendung bietet eine Lösung für fast alle Anlagentypen und vermindert zusätzlich NO_x , hat aber den Nachteil, dass ein Reduktionsmittel benötigt wird. Da die Verbrennung des Reduktionsmittel nur teilweise stattfindet, wird neben dem entstehenden CO_2 (Ausnahme H_2 -Einsatz) auch unverbrauchtes Reduktionsmittel emittiert.

Zu den tertiären Lösungen zählt auch die Anwendung in der hauptsächlich NO_x durch eine NSCR reduziert und simultan Lachgas zersetzt wird. In Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts nach dem Absorberturm werden ein oder zwei Stufen für die Abreinigung beider Gase benötigt. Für die NO_x -Verminderung werden wieder Kohlenwasserstoffe (z.B.: CH_4) oder reiner Wasserstoff (H_2) benötigt. Weil das Reduktionsmittel zuerst den Sauerstoff des Abgases reduziert und erst danach die Stoffe NO_x und N_2O , wird es als nicht selektive katalytische Reduktion (NSCR) bezeichnet.

Bei geringem Sauerstoffgehalt wird die Abgasreinigung durch eine Verfahrensstufe realisiert, ab ca. 3% O_2 ist dies nicht mehr möglich. Je nach Wahl des Reduktionsmittels, muss das Abgas auf 200°C - 300°C (H_2) oder 450°C - 575°C (CH_4) vorgewärmt werden, um das Ablufen der Reaktion zu gewährleisten. In der NSCR-Einheit erreicht das Abgas, je nach Sauerstoffgehalt, weit höhere Temperaturen ($>800^\circ\text{C}$). Die Temperatur des Abgases darf die Grenztemperatur der Entspannungseinheit (Gasturbine) nicht überschreiten. Um dies zu gewährleisten wird das Gas durch eine Quenche gekühlt, oder als heißes Medium in einem Wärmetauscher für die Vorwärmung verwendet. Die Kombination aus NSCR und N_2O -Verminderung beeinflusst nur gering den Hauptprozess und kann in nahezu jedem Salpetersäureverfahren nachgerüstet werden. Es werden Lachgaswerte von $<100\text{mg N}_2\text{O}/\text{m}^3$ (95%) und NO_x Werte zwischen $200\text{mg}/\text{m}^3$ und $300\text{mg}/\text{m}^3$ erreicht.

Ein Nachteil ist die CO_2 -Generierung beim Verwenden von Kohlenwasserstoffen für die prozessnotwendige Vorwärmung des Abgases. Durch die stark exotherme Reaktion kann je nach Sauerstoffgehalt viel Energie durch die Gasturbine gewonnen werden, diese muss dafür aus teuren und hitzebeständigen Materialien bestehen. Erst bei stabilen Sauerstoffkonzentrationen kann die NSCR gestartet werden, bei Schwan-

kungen kann der Katalysator durch örtliche Temperaturspitzen beschädigt werden. Der Katalysator besteht meist aus Edelmetallen (Platin, Vanadium oder Titan) und Aluminiumoxid-Pellets oder Keramikwabenkörper (*Honeycomb*) als Trägermaterial. Die Lebensdauer ist abhängig vom Reduktionsmittel, der Betriebstemperatur und den anderen Gasinhaltsstoffen.

”End-of-Pipe” Lösung

”End-of-Pipe” Lösungen sind den Tertiären sehr ähnlich, beeinflusst den Hauptprozess aber in keiner Weise. Das Abgas wird nach der Gasturbine behandelt und ist somit der letzte Prozessschritt in der Anlage vor dem Verlassen durch den Kamin. Die Lösung kann ohne große Probleme nach der Entspannungseinheit nachgerüstet werden, so entsteht nur ein geringer Prozessstillstand während dem Nachrüsten bei bestehenden Anlagen. Es ist die einfachste Lösung für bestehende Industrieanlagen da keine Änderungen am Hauptprozess vorgenommen werden müssen. Diese Lösung ist nur mit regenerativen Verfahren wirtschaftlich.

2.4.2 Das katalytische Verfahren

Katalysatoren haben sich in vielen Bereichen der Abluftreinigung bewährt und werden vor allem in der Abreinigung von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffverbindungen (VOC⁶), der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden und in der Automobilindustrie eingesetzt. Es ist naheliegend, einen Katalysator zur Reinigung lachgashaltiger Abgase zu verwenden.

Die katalytischen Reaktion

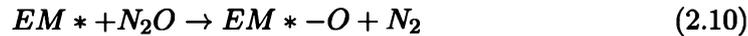
Einfach erklärt bietet ein Katalysator die Möglichkeit eine chemische Reaktion unter Senkung der Aktivierungsenergie (Tabelle 2.2) ablaufen zu lassen (Anhang A.4). Der als Katalysator bezeichnete Stoff wird bei der Reaktion selbst nicht verbraucht, er verändert die Kinetik der chemischen Reaktion (Achtung: die Thermodynamik bleibt dabei gleich!). Er beschleunigt die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen und ändert somit nicht das Gleichgewicht einer Reaktion.

Der Katalysator

Ein typischer Katalysator besteht vorwiegend aus einem Trägermaterial das mit Edelmetallen beschichtet wird. Gängige Trägermaterialien sind γ -Al₂O₃, Zeolithe, reines CeO₂ und dotiertes CeO₂. Diese Trägermaterialien werden mit Edelmetalllösungen getränkt, getrocknet und bei hoher Temperatur kalziniert und reduziert. Oft verwendete Edelmetalle für Katalysatoren sind Platin (Pt), Palladium (Pd) und Rhodium (Rh). Sie ermöglichen bereits bei Temperaturen unter 630°C einen hohen

⁶Volatil organic compounds, dt.: Flüchtige organische Verbindungen

N_2O -Zerfall. Dabei kann die Reaktion wie folgt beschrieben werden:



Dabei sind $EM*$ und $EM*-O$ reduzierte und oxidierte aktive Zentren des Edelmetalls (z.B.: Pt). Dieser Ablauf ist bekannt unter dem Eley-Rideal Mechanismus. Der Reaktionsmechanismus ist tatsächlich weitaus komplexer als in Gleichung 2.9 und 2.10 beschrieben.

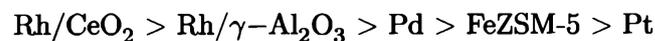
Der Vorteil einer katalytischen Abluftreinigung ist, dass sie schon bei relativ geringen Temperaturen stattfindet. Es gibt bereits zahlreiche Untersuchungen im Bereich der katalytischen Abluftreinigung von Lachgas. Einige wichtige Erkenntnisse werden nachfolgend erörtert.

2.4.2.1 Performance verschiedener Edelmetall-Katalysatoren

Wichtig für die Umsetzung ist die Wahl eines geeigneten Katalysators. Es gibt zahlreiche verschiedenen Typen und Arten mit unterschiedlichen Umsatzraten für verschiedene Stoffe. Ausgehend von im Jahre 2007 [2], 2008 [6] und 2010 [13] veröffentlichten Arbeiten, wird die Leistung der katalytischen Lachgas-Abreinigung begutachtet. Die betrachteten Arbeiten beschäftigt sich mit der N_2O -abbauenden Wirkung dreier verschiedener Edelmetalle und eines Eisen-Zeolith Katalysators.

Umsatz von reinem N_2O

Der Vergleich der verschiedenen Edelmetalltypen in Abbildung 2.3 zeigt die deutliche Überlegenheit des Rhodium-Katalysators (a), der mit dem Trägermaterial CeO_2 schon im Bereich von $270^\circ C$ einen Umsatz von 50% erreicht. Als einziger Katalysator überhaupt erzielt er einen Umsatz von 99.99% bei Temperaturen unter $500^\circ C$. Die mit Palladium (b) und Platin (c) versehenen Katalysatoren erweisen sich als weitaus ineffektiver. Die Reihung nach Effizienz der Zersetzung von reinem N_2O der verglichenen Katalysatoren ergibt sich wie folgt:



In Abbildung 2.3 (a) wird zusätzlich der Umsatz der reinen Trägermaterialien abgebildet. Sie erzielen im Bereich von $500^\circ C$ maximal 10% (reines CeO_2). Für eine nicht katalytische Umsetzung von N_2O nach Reaktion 2.1 wird, um messbarer Werte zu erhalten, eine Mindesttemperatur von $630^\circ C$ benötigt [8]. Als Trägermaterial für N_2O Katalysatoren erwies sich Aluminiumoxid generell als nicht besonders geeignet.

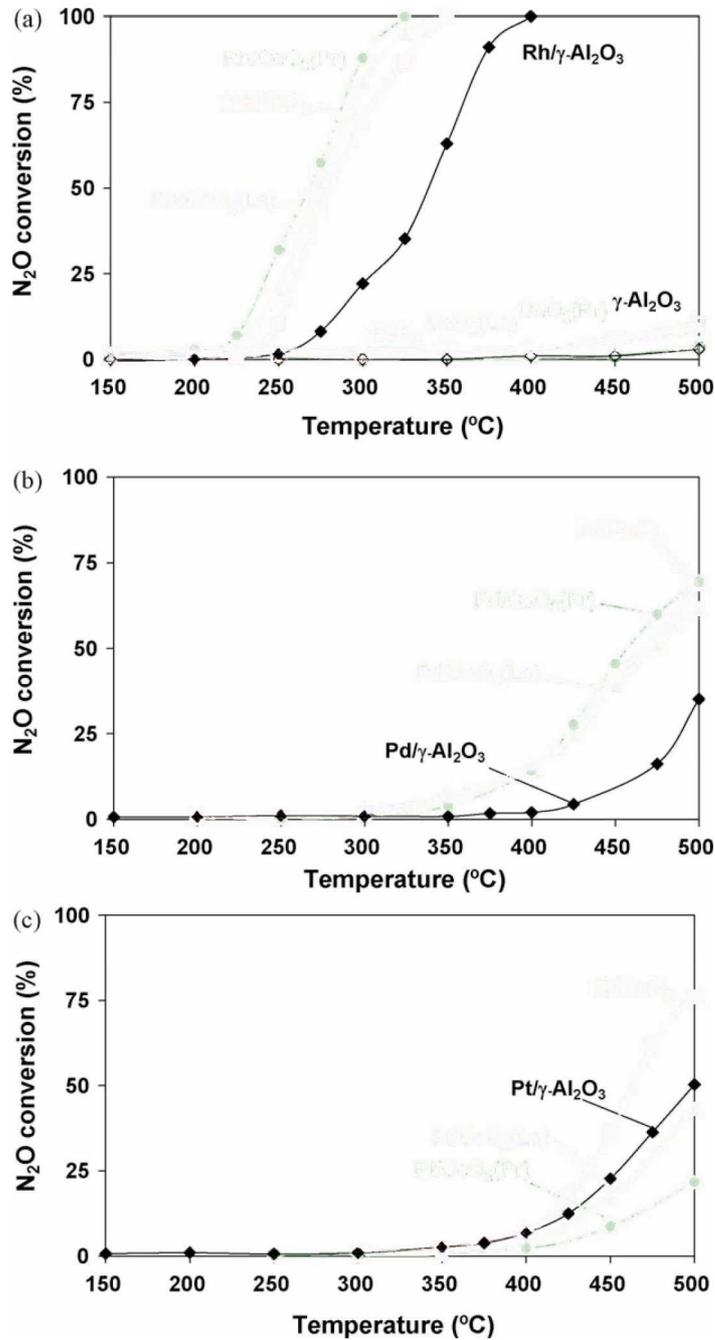


Abbildung 2.3: N₂O-Zersetzung als Funktion der Temperatur eines (a) Rh-, (b) Pd- und (c) Pt-Katalysators (1000ppm N₂O/He; 100ml/min; $\frac{1}{t_{\text{res}}} = 10,000\text{h}^{-1}$) [13]

Umsatz in oxidierender und reduzierender Atmosphäre

Mit der Zugabe von 1000ppm CO zum Trägergas wurde bei den in [13] beschriebenen Arbeit eine reduzierende Atmosphäre geschaffen und die Umsatzleistung mit steigender Temperatur gemessen. Für die Schaffung einer oxidierenden Atmosphäre wurden 1000ppm O₂ beigemischt.

Abbildung 2.4 stellt den Vergleich der Umsatzkurven einer reduzierenden Atmosphäre (N₂O + 1000ppm CO), einer oxidierenden Atmosphäre (N₂O + 1000ppm O₂) und den Umsatzkurven die in Abbildung 2.3 zu sehen sind, dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass der N₂O-Umsatz unter reduzierenden Bedingungen bei niedriger Temperatur besser verläuft, als bei oxidierender Atmosphäre. Kaptejin [8] berichtet über die in unterschiedlichem Ausmaß je nach Art des Katalysators hemmende Wirkung von O₂ auf die katalytische Aktivität der meisten N₂O Katalysatoren. Dies bewahrt sich für alle drei getesteten Edelmetallkatalysatoren. O₂ hemmt teilweise die katalytische Lachgaszerstörung mit der Herabsetzung der Aktivität des Katalysators. Es zeigt sich, dass je einfacher die Reduktion der aktiven Zentren des Katalysators ist, desto niedriger ist der Effekt des Kohlenmonoxids während der Umsetzung. Der Vergleich der Aktivierungsenergien in Tabelle 2.2 zeigt die Senkung dieser durch reduzierende Wirkung des Kohlenstoffmonoxids. Durch diese drei Beobachtungen verhärtet sich die Hypothese dass der limitierende Schritt der katalytischen Umsetzung von N₂O die Reduktion der aktiven Zentren des Katalysators ist. Auch in diesem Vergleich setzt sich der auf Rhodium basierende Katalysator in jedem verwendeten Gasgemisch deutlich von der Konkurrenz ab. Die andern verwendeten Edelmetallkatalysatoren erreichten erst in einer reduzierenden Atmosphäre ähnliche Werte wie die Rh/CeO₂ Kombination.

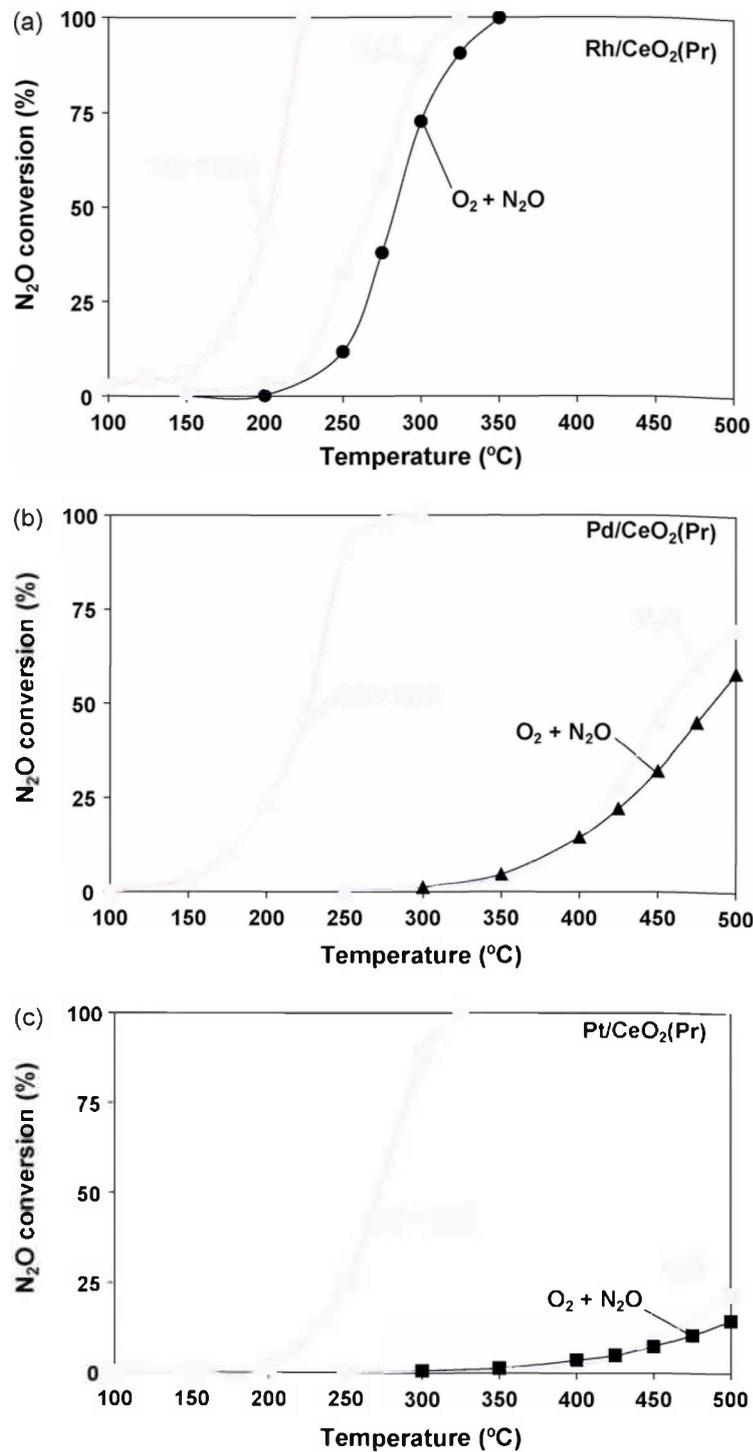


Abbildung 2.4: N_2O -Zersetzung als Funktion der Temperatur eines (a) Rh-, (b) Pd- und (c) Pt-Katalysators (1000ppm N_2O/He ; 1000ppm N_2O/He + 5% O_2/He ($O_2 + N_2$) und 1000ppm $N_2O + 1000ppm CO/He$ ($N_2O + CO$); 100ml/min; 10,000 h^{-1}) [13]

Ein Ergebnis dieser Untersuchungen wird anhand der berechneten Aktivierungsenergien in Tabelle 2.2 zusammen mit Ergebnissen anderer Arbeiten dargestellt.

Tabelle 2.2: Vergleich der Aktivierungsenergien verschiedener Katalysatoren [2,9,13]

Gasgemisch	Rh/CeO ₂	Pd/CeO ₂	Pt/CeO ₂	FeZSM-5	Einheit
N ₂ O	90	90	97	140	
N ₂ O + CO	55	60	68	60	
N ₂ O + O ₂	91	96	100	ka	
N ₂ O + CH ₄	ka	ka	ka	135	kJ/mol
N ₂ O + CH ₄ + O ₂	ka	ka	ka	130	
N ₂ O + CH ₄ + CO ₂	ka	ka	ka	110	
N ₂ O + CH ₄ + O ₂ + CO ₂	ka	ka	ka	105	

Ein allgemeiner Nachteil eines Katalysators ist seine Anfälligkeit gegenüber sogenannten Kat-Giften, wie zum Beispiel Schwefel (S) der seine aktiven Zentren belegen kann und so die Reinigungsleistung verringert.

2.4.2.2 Das EnviNOx-Verfahren

Als spezielles Beispiel für den Einsatz eines Katalysators in der Industrie wird das EnviNOx[®]-Verfahren beschrieben. Die Firma Uhde entwickelte 2003 zusammen mit Süd-Chemie dieses Verfahren das für verschiedene Restgastemperaturen angewandt werden kann. Das unter dem Namen EnviNOx[®] vertriebene Verfahren wird als tertiäre Lösung angewandt und erlaubt eine selektive Lachgas-Reduktion bei Temperaturen <425°C mittels CH₄ oder NH₃, oder eine nicht selektive katalytische Reduktion für Temperaturen >425°C. Gleichzeitig wird auch die Entstickung durchgeführt und so NO_x in der Anlage verringert. In der betrachteten Anlage wird ein FeZSM-5 Katalysator eingesetzt, der unter dem Namen EnviKat gehandelt wird.

Die in Abbildung 2.5 dargestellten Fließschemen erzielen hohe Reinigungsleistungen bei N₂O und NO_x. Grundsätzlich unterscheiden sie sich in der Anordnung der Katalysatoren. Variante (b) und (c) verfahren gleich jedoch besteht Variante (c) aus einem Ein-Bett-Reaktor.

Die Varianten werden in den folgenden Absätzen genauer beschrieben.

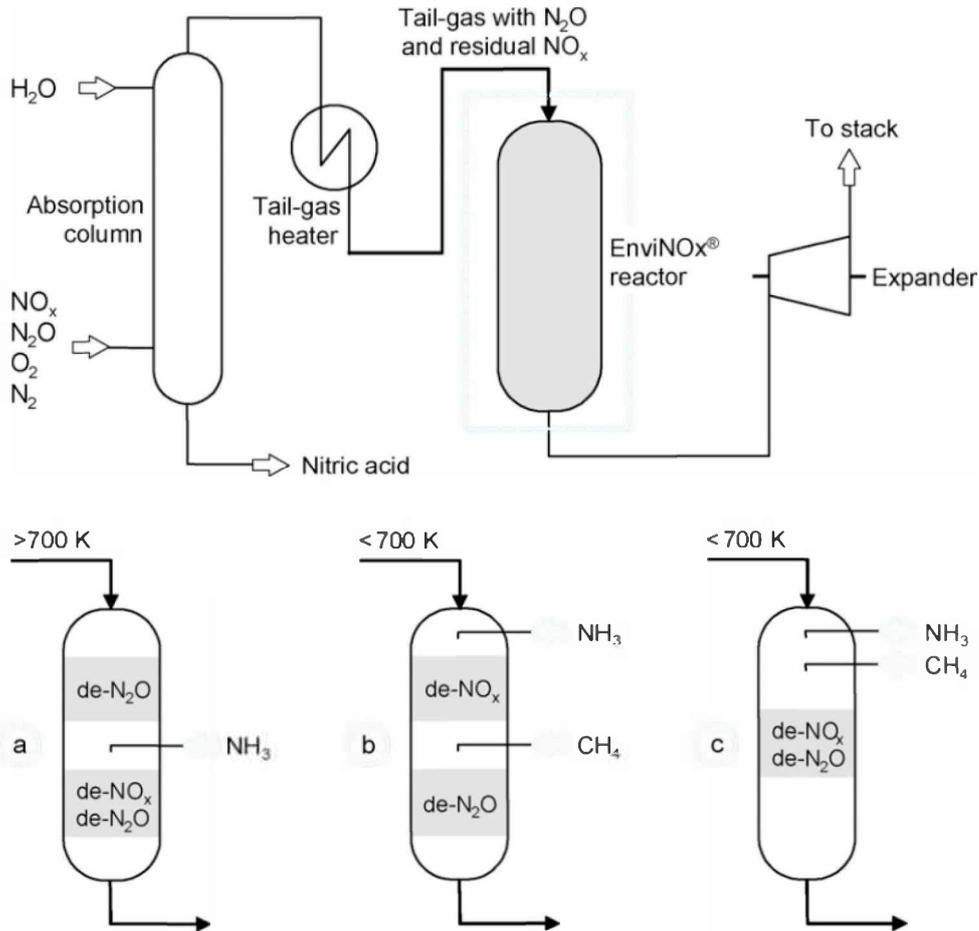
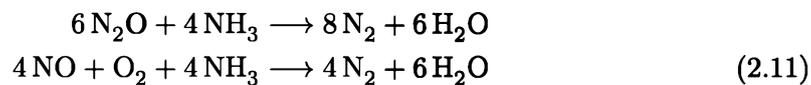


Abbildung 2.5: Fließschema des EnviNOx[®]-Verfahrens zur Minimierung der N₂O-Konzentration im Abgas in der Salpetersäure-Produktion. Varianten für eine Restgastemperatur von (a) >425°C, (b) und (c) <425°C

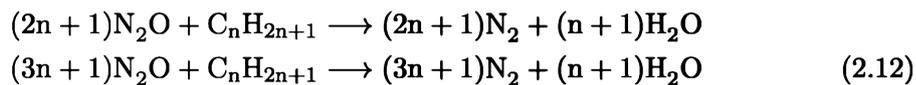
Selektive katalytische Reduktion (SCR) von Lachgas

Das EnviNOx[®]-Verfahren für niedrigere Temperaturen (<425°C) beruht auf dem Einsatz des zuvor erwähnten Katalysators. In einem Assessment über EnviNOx[®] [6] wird genauer auf die Verfahren nach (b) und (c) in Abbildung 2.5 eingegangen. Aus der Zusammenfassung der Arbeit durch Hevia [6] geht hervor, dass das Verfahren (b) mit NH₃ und CH₄ als selektives Reduktionsmittel im angegebenen Temperaturfeld von 300 bis 430°C (500°C) gut funktioniert, jedoch nur wenn das Rohgas vor der de-N₂O Stufe frei von NO_x und NH₃ ist. Eine Verunreinigung mit diesen Stoffen würde die selektive katalytische Reaktion durch Methan inhibieren und die benötigte Temperatur auf über 430°C verschieben. Des Weiteren ist eine genaue Do-

sierung des beigemengten Ammoniaks erforderlich, die optimale Menge muss über die NO_x -Konzentration im Abgas ermittelt werden. Im Allgemeinen ist die Variante mit zwei Katalysatorbetten (b) der Variante mit nur einem Bett (c) vorzuziehen. Die gleichzeitige Einbringung von Methan und der passenden Menge Ammoniak in den Ein-Bett-Reaktor ist auf Grund von eventuellen NO_x -Fluktuationen im Abgas problematisch. Da die enthaltenen Stickoxide eine Reduktion mittels gasförmigen Kohlenwasserstoffen (Methan, Propan) inhibieren, werden sie in Variante (b) aus dem Restgas vor der Lachgas-Abreinigung in der de- NO_x Stufe nach den Reaktion 2.11 entfernt:



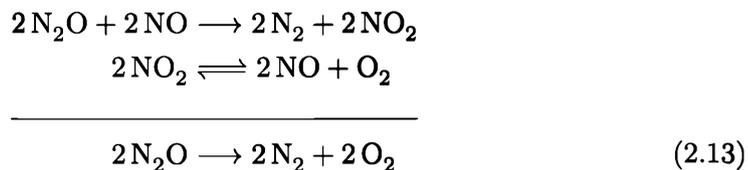
Die endgültige Reinigung, also die Lachgasumsetzung, erfolgt in der $\text{DeN}_2\text{O}^{\text{®}}$ Stufe und wird durch die Zugabe von Kohlenwasserstoffe ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) wie folgt durchgeführt.



Diese Technologie soll eine sehr hohe Reinigungsleistung erzielen und nahezu keine NO_x Emissionen verursachen, hat aber hohe VOC Emissionen und sehr hohe Katalysatorkosten.

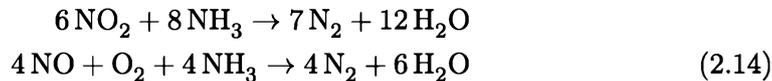
Selektive nicht katalytische Reduktion (SNCR) von Lachgas

Die selektive nicht katalytische Reduktion, kurz SNCR, ist eine Weiterentwicklung der Entstickung bei der Salpetersäureherstellung. Dabei wird Ammoniakwasser⁷ in mehreren heißen Zonen in das Abgas eingedüst. Da die Reinigung sehr prozessnahe sein muss, werden die benötigten Temperaturen von 425°C bis 600°C üblicherweise erreicht. NO_x und N_2O reagieren mit dem restlichen Kohlenwasserstoff der noch im Abgas enthalten ist. Um den Reduktionsprozess sicherzustellen muss der Anteil an Kohlenwasserstoffen daher laufend kontrolliert werden. Ist er zu niedrig, muss Methan oder Wasserstoff zugefügt werden. In der de- $\text{N}_2\text{O}^{\text{®}}$ Stufe wird nach der Reaktion 2.13 Lachgas zu Stickstoff und Sauerstoff umgewandelt.



NO unterstützt diese Reaktion [6] und wird mit NO_2 erst in der de- NO_x Stufe mit Ammoniak in H_2O und N_2 wie folgt umgewandelt.

⁷25%iger Ammoniak



Das beschriebene Verfahren wird in Abbildung 2.5 (a) dargestellt und wurde erstmals 2003 bei der Firma Agrolinz Melamine International (AMI) implementiert. Es erreicht eine Verminderung des N_2O -Ausstoßes von 98% und spart so jährlich über 600,000t CO_2e ein.

2.4.2.3 Problem in der industriellen katalytischen Lachgas-Abreinigung

Die erwähnten Produkte und Lösungen werden bereits angewandt und immer weiter entwickelt. Die Vor- und Nachteile wurden schon näher betrachtet und sollen hier zusammengefasst werden.

Die Lebensdauer, also die Zeit in der der Katalysator bei Betriebsbedingungen erforderliche Leistungen erbringt, ist nicht nur von der Temperatur abhängig. Allgemein sind Katalysatoren anfällig gegen Kat-Gifte. Enthält der zu reinigende Abgasstrom Stoffe die den Katalysator beeinträchtigen, wie z.B: Schwermetalle, Schwefel oder Halogene, müssen diese vor der katalytischen Reinigung aus dem Abgas entfernt werden. Die Inhibierung der aktiven Zentren durch diese Gifte beeinflusst die Leistung des Katalysators erheblich und kann diesen sogar dauerhaft schaden. Bei Abgasen die einen hohen Staubanteil besitzen kann es zu Verstopfungen und Belagungen der Katalysatoren kommen. Dies hat eine schlechtere Umsatzleistung und einen steigenden Druckverlust zur Folge. In druckempfindlichen Prozessen in denen es zu keinen Schwankungen und Verlusten kommen darf, stellt ein plötzliches unkalkulierbares Verstopfen ein großes Problem dar. Zusätzlich kann Wasser, auch in Form von Dampf, den Katalysator inhibieren.

Für eine Kalkulation sind neben den Investitionskosten auch die Folgekosten, die sich mitunter aus der Lebens- bzw. Einsatzdauerdauer des Katalysators ergeben wichtig. Für die genannten Prozesse wird den verwendeten Katalysatoren eine Lebensdauer von maximal zwei Jahren zugeschrieben. Sinkt die Leistung des Katalysators muss dieser ausgetauscht werden. Die Produktion eines Edelmetallkatalysators ist hauptsächlich vom Preis der jeweiligen Edelmetalle abhängig.

Für den großtechnischen Einsatz sind Katalysatoren aus Pt und Pd auf Grund ihrer schlechten Leistung, siehe Abbildung 2.3, bei niedrigen Temperaturen nicht geeignet. Nur der Rh/CeO₂ Katalysator erzielt bei Temperaturen zwischen 300°C und 350°C gute Umsatzleistungen.

Betrachtet man die Preisentwicklungen der drei Edelmetalle in den vergangenen Jahren in Abbildung 2.6, kann man nur erahnen wie sich der Preis ohne die Wirtschaftskrise entwickelt hätte. Seit dem Tief Ende 2008 erholen sich die Preise wieder und es bleibt nur abzuwarten bis z.B: Rhodium den Höchstwert von 200 €/g erreicht. Der Preis von Rhodium war stets weitaus höher als der von Platin und Palladium. Aktuelle Preise ergeben einen 5 fach höheren Wert von Rhodium gegenüber Palladium und 1.65 fach höheren gegenüber Platin.

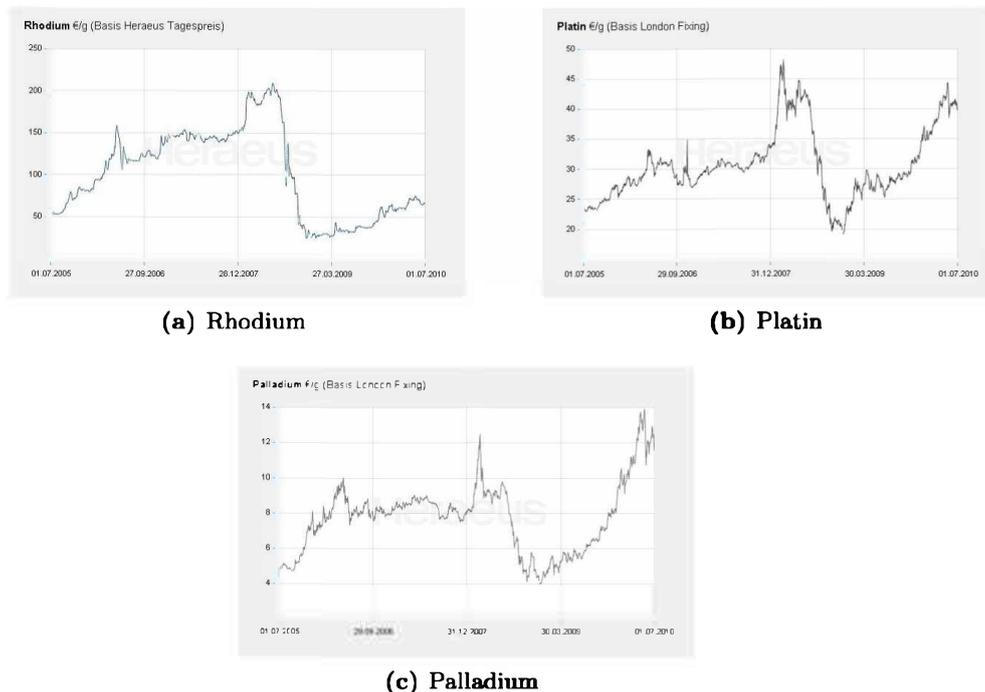


Abbildung 2.6: Preisentwicklung der letzten 5 Jahre von (a) Rhodium, (b) Platin, (c) Palladium (Quelle: www.heraeus-edelmetallhandel.de)

Wird eine Reinigungsleistung bereits bei Temperaturen unter 350°C gefordert, muss auf das teure Rhodium zurückgegriffen werden. Die Reinigung mit dem Edelmetall Pt oder Pd setzt eine Temperatur von über 500°C voraus. Eine reduzierende Atmosphäre würde eine erheblich besser Wirkung erzielen, ist aber außer bei Verbrennungsprozessen schwer zu realisieren und birgt andere Probleme. Es gibt bestreben neue Katalysatoren zu entwickeln die billigere aktive Stoffe benötigen.

Im Moment besteht, bis auf Ausnahmen (siehe Kapitel 2.3.3), kein gesetzlicher Zwang Lachgas-Emissionen zu vermindern. Der Effekt rechtfertigt, wirtschaftlich gesehen, nicht den Aufwand⁸. Zu der katalytischen Variante besteht auch die Alternative der thermischen Zersetzung, die zur Zeit noch selten zum Einsatz kommt.

⁸ Abgesehen von einem Joint Implementation- oder Clean Development Mechanism-Projekt

2.4.3 Das thermische Verfahren

Das zweite betrachtete Verfahren, die thermische Abreinigung von Lachgas, benötigt je nach Art des Gasinhaltsstoffes höhere Temperaturen genügend Verweilzeit und eventuell Hilfsstoffe und ist weitgehend unempfindlich gegenüber anderen Inhaltsstoffen. Es gibt nur wenige Arbeiten die sich mit der industriellen thermischen Zersetzung von Lachgas beschäftigen. Auch die Anzahl an Patentschriften ist, verglichen mit denen zur katalytischen Abreinigung, überschaubar gering. Die Reaktionen und die auftretenden Nebenreaktionen sind in diesem Kapitel beschrieben und finden ab einer Temperatur von 630°C statt. Das Prinzip ist einfach: Mit genügend Temperatur zersetzt sich N_2O in seine Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff. Bei einer industriellen Lachgas-Abreinigung wurde bisher das katalytische Reinigungsverfahren dem thermischen vorgezogen. Hauptproblem des thermischen Verfahrens ist der hohe Energieaufwand für die Erreichung der benötigten Temperaturen. Um das Problem genauer zu betrachten wird kurz auf die Effizienzentwicklung thermischer Verfahren eingegangen.

Die thermische Reaktion

Um Schadstoffe thermisch zersetzen zu können, muss diesen Energie, zum Beispiel in Form von Wärme, hinzugefügt werden. Abhängig von der Stoffart kann das von wenigen kJ/mol bis hin zu hunderten kJ/mol reichen. Dabei werden die Molekülverbindungen aufgebrochen und die Elemente können durch Reaktionen neue Verbindungen eingehen. Die thermische Lachgaszersetzung kann universell nicht nur durch eine einzig gültige Reaktionsgleichung angeschrieben werden. Es sind auch Nebenreaktionen und die Gaszusammensetzung zu beachten. Daher wurden folgende Reaktionsmechanismen für den thermischen Zerfall von reinem Lachgas vorgeschlagen [1], [18], [11]:



Im Falle des Lachgases erzeugt die in Kapitel 2 beschriebene Reaktion 2.1 dabei 163kJ/mol an Energie. Da Lachgas eine metastabile Verbindung ist läuft diese Reaktion erst ab einer Temperatur von 630°C, jedoch extrem langsam, ab. Mit steigender Temperatur wird die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion größer und es zersetzt sich mehr N_2O . Die Aktivierungsenergie für die Zersetzung beträgt zwischen 250-270kJ/mol.

2.4.3.1 Thermische Nachverbrennungsanlagen (TO)

Für die nicht-katalytische Reinigung von Schadstoffen im Abgas ist die thermische Nachverbrennung (thermische Oxidation) die einfachste Lösung. Sie kann dort einge-

setzt werden, wo eine katalytische Reinigung auf Grund spezifischer Betriebsbedingungen unvorteilhaft ist. Die benötigten Temperaturen sind stoff- und konzentrationsabhängig, meist wird eine zusätzliche Feuerung benötigt. Abgase mit kohlenstoffhaltigen Bestandteilen (z.B.: VOC's), unerwünschten Aerosolen oder gasförmigen Stoffen werden dabei mit Sauerstoff oxidiert und als Rückstand bleibt im Idealfall Wasser in Form von Dampf und CO_2 in der Abluft über. Bei einer einfachen Nachverbrennung enthält das so entstandene Abgas noch reichlich Energie. Stand der Technik ist eine Rückgewinnung dieser Energie, die z.B. mit Hilfe eines Wärmeübertragers erfolgen kann.

2.4.3.2 Verbrennungsanlagen mit Energierückgewinnung

Analog der oben beschriebenen TO wird die Abluft bei der regenerativen Verbrennung auf Temperaturen im Bereich von 800°C bis 1000°C erhitzt. Organische Verbindungen, wie z.B.: Lösungsmittelrückstände, werden dabei zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert. Eine wichtige Voraussetzung ist ein ausreichendes Verweilen der Schadstoffe in den heißen Bereichen.

Durch den Einsatz einer Energierückgewinnung wird die Effizienz der Verbrennungsanlage gesteigert und der Energieverlust minimiert. Das Ergebnis ist eine kostengünstige, ökonomische und wirtschaftliche Anlage. Die Begriffe regenerative Nachverbrennung RNV, regenerative thermische Oxidation RTO, regenerative thermische Nachverbrennung, thermische Nachverbrennung TNV und thermische rekuperative Abluftreinigung TRA bezeichnen alle ähnliche Abluftreinigungsverfahren die eine herausragende Energieeffizienz haben.

Regenerativ - Rekuperativ

Es gibt einen bedeutenden Unterschied zwischen den beiden Systemen der regenerativen und rekuperativen Wärmerückgewinnung. Von regenerativer Wärmerückgewinnung spricht man, wenn ein Wärmespeicher verwendet wird.

Ein Beispiel für diese Art der Wärmerückgewinnung ist ein Rotationswärmeübertrager (Wärmerad). Es besteht aus einem Wärmespeicher mit achsparallelen Kanälen durch das auf einer Hälfte, oder Zone, die heiße Abluft strömt und so den Körper erwärmt. Die zweite Hälfte wird, meist im Gegenstrom, mit kalter Luft durchströmt. Durch Weiterdrehen des Rades kann so eine kontinuierliche Wärmeübertragung statt finden.

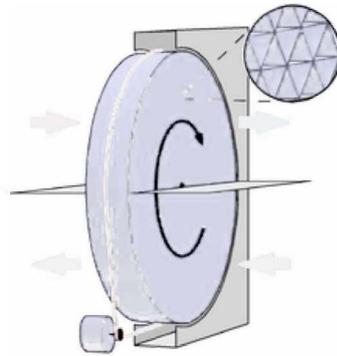


Abbildung 2.7: Arbeitsschema eines regenerativen Rotationswärmeübertragers (Wärmerad) (Quelle: www.Wikipedia.org)

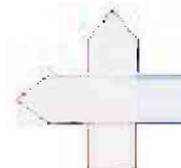
Ein klassischer Rekuperator ist durch die räumliche Trennung der beiden Medien gekennzeichnet. Ein Rohrbündelwärmeübertrager ist ein gutes Beispiel, die Trennung der Medien erfolgt durch Rohre. Ein indirekter Wärmeübertrager kann, wie auch das Wärmerad, kontinuierlich betrieben werden, dabei sind je nach Ausführung eine Gleichstrom-, Gegenstrom- oder Kreuzstromführung der Medien möglich.



(a) Gleichstrom



(b) Gegenstrom



(c) Kreuzstrom

Abbildung 2.8: Medienführung eines Wärmeübertragers im a) Gleichstrom, b) Gegenstrom, c) Kreuzstrom (Quelle: www.Wikipedia.org)

2.4.3.3 Regenerative thermische Oxidation (RTO)

Bei einer regenerativen thermischen Oxidation werden Regeneratoren für die Steigerung des thermischen Wirkungsgrads genutzt. Diese Regeneratoren bestehen aus keramischen Elementen, die als Energiespeicher für die Wärmerückgewinnung benötigt werden. Es werden, je nach Volumensstrom und Betriebsweise, mindestens zwei Kammern benötigt. In vielen Fällen werden drei, fünf oder sieben gebaut.

In Abbildung 2.9 wird der Betrieb einer 3-Bett-RTO dargestellt. Das Abgas bzw. die Abluft strömt kühl durch den Regenerator (A) und wird dabei durch die Wärme der Speichermedien auf eine Temperatur nahe der Brennkammertemperatur erwärmt. In der Brennkammer (Bereich über A, B und C) wird das Gas durch die Verbrennung von Erdgas, oder ähnlichem, erhitzt und oxidiert. Die Reinigung des Abgases findet statt. Beinhaltet der Abgasstrom brennbare Stoff, z.B.: VOC's, reichen oft geringe Konzentrationen (z.B.: $1.4\text{g}/\text{Nm}^3$ Toluol) aus, um die Anlage autotherm, d. h. ohne Zusatzbrennstoffe, zu betreiben. Der Brenner wird nur dann benötigt wenn nicht-autotherm betrieben wird, oder zum Starten der Anlage. Die üblicherweise benötigte Temperatur liegt zwischen 800°C bis 1000°C , können aber auch höher sein. Für einen kontinuierlichen Betrieb wird zwischen den Kammern umgeschaltet. Beim

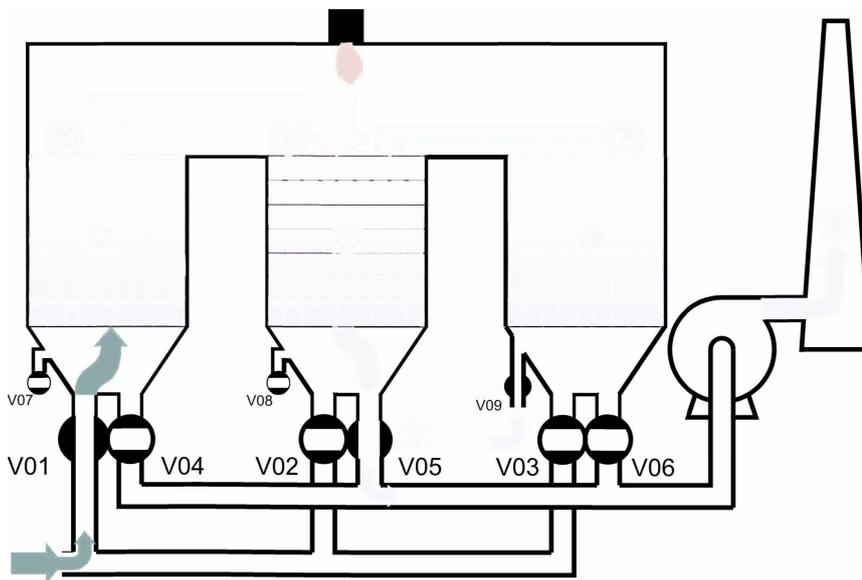


Abbildung 2.9: Arbeitsschema der 3-Bett Ausführung einer regenerativen thermischen Oxidationseinheit

Umschalten der Ventile (V01 bis V09) wird eine Kammer, hier Bett (C), für die Dauer eines Zyklus mit Spülluft (6) gereinigt. So können Emissionen beim späteren

Verlassen des Reingases durch Kammer C verhindern werden. Das heiße Gas, das jetzt nur mehr aus CO₂ und H₂O besteht, gibt beim Verlassen der Anlage (3) durch die Speichermedien von Bett (B) seine Energie an diese ab und wird so gekühlt. Die Temperatur des Reingases am Punkt 4 ist nur ca. 20°C bis 30°C über der Rohgaseintrittstemperatur. Ein Ventilator auf der Druck- bzw. Saugseite fördert das Reingas in den Kamin (5). Der Zyklus wird dabei über ein Klappensystem (V01 bis V09) so geregelt, dass das Temperaturprofil in den Betten homogen bleibt.

Es besteht die Möglichkeit überschüssige Energie als Prozesswärme nutzen zu können. Dabei wird über einen sogenannten „heißen“ Bypass das oxidierte, heiße Gas aus der Brennkammer ausgeschleust und über einen Rekuperator geführt. Das gekühlte Gas wird wieder dem Reingas zugeführt.

Obwohl schon seit über 20 Jahren RNV-Anlagen eingesetzt werden, besteht noch immer anlagen- und betriebstechnisches Optimierungspotenzial. Vor allem neue Anwendungsgebiete (z.B. bei Anlagen zur mechanisch-biologischen Abfallaufbereitung MBA), oder besondere Abluftinhaltsstoffe (z.B. siliziumorganische Verbindungen) benötigen neue Lösungen. Von allen thermischen Verfahren zur Oxidation von Schadstoffen in der Luft lässt sich mit der regenerativen thermischen Nachverbrennung die höchste thermische Effizienz erzielen.

Die wichtigsten Vorteile der regenerativen thermischen Oxidation RTO:

- alle organischen Verbindungen können oxidiert werden (temperaturabhängig),
- hohe Flexibilität beim Luftdurchsatz (blicherweise von 20% bis 110% des Nenndurchsatzes),
- geringe Empfindlichkeit gegenüber Staub,
- sehr guter Wrmerckgewinnungsgrad im Vergleich mit anderen thermischen Abluftreinigungungsverfahren,
- wartungsarme, zuverlässige Anlagen,
- organische Ablagerungen werden mit dem sogenannten „bake out“ periodisch verbrannt.

Zu den Nachteilen der regenerativen thermischen Nachverbrennung RNV zählen:

- hohes Gewicht durch den Keramik-Wärmespeicher,
- relativ großes Bauvolumen,
- RNVs sollten möglichst kontinuierlich betrieben werden (Aufheizzeit von ca. 15 bis 20 Minuten für kleinere Anlagen nach Betriebsstillstand können bereits realisiert werden),
- bliche Anlagengrößen ab etwa 2500Nm³/h bis 220,000Nm³/h,
- Verweilzeit in der Brennkammer von 0,2 - 4 Sekunden (schadstoffabhngig).

2.4.3.4 Lachgas-Reduktion bei einer Uranerz-Aufbereitung

In Abbildung 2.10 bietet die Firma CTP einen Konzeptvorschlag einer Abreinigung von Lachgas aus Abgasen an. Dieser Vorschlag beinhaltet auch eine SNCR mit RTO Technologie. Die Firma CTP konnte mit dieser Kombination aus RTO und SNCR ihre erste Lachgas-Abreinigungseinheit und auch das erste JI-Projekt in Frankreich verwirklichen. In einer Uranerzaufbereitung wurde das entstehende N_2O erfolgreich in seine Bestandteile umgewandelt. Durch die Kombination mit einer SNCR und der RTO-Technologie werden so über 94% des entstehende Lachgases zerstört und gleichzeitig NO_x -Grenzwerte eingehalten. Für die NO_x -Reduktion kann Harnstoff oder Ammoniakwasser verwendet werden. Die Schwierigkeit lag im begrenzten Temperaturfeld der SNCR, zu hohe Temperaturen verhindern eine optimale Betriebsweise der SNCR. Geringe Temperaturen haben jedoch eine schlechtere N_2O -Zersetzung zur Folge. Die installierte Lösung erzielt sehr gute Abreinigungswerte bei geringst möglicher NO_x -Bildung und durch die Erlöse der generierten Zertifikate amortisiert sich die Anlage innerhalb eines Jahres.

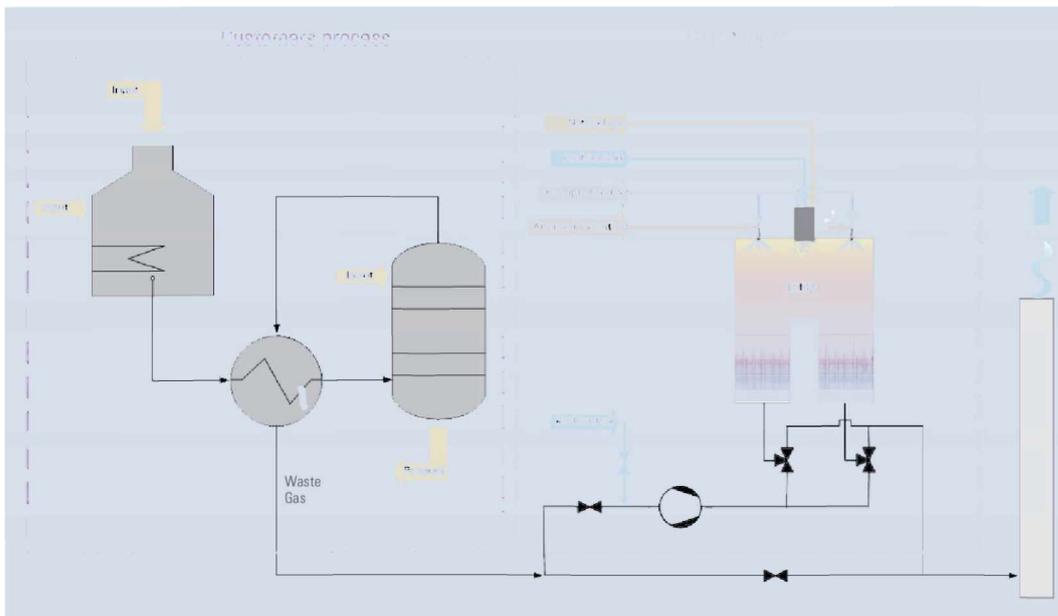


Abbildung 2.10: Schema der Firma CTP einer "End-of-Pipe"-Lösung zur Verminderung der N_2O -Emissionen mit RTO-Technologie und SNCR-Verfahren für die Entstickung

2.4.3.5 Probleme in der industriellen Anwendung thermischer Abluftreinigungsverfahren

Das Hauptproblem ist das Elemente Stickstoff, Schwefel und Halogene die einen Einsatz von Katalysatoren ausschließen, beeinflussen das Verfahren kaum. Bei zu hohen Temperaturen kann sich aus Stickstoff und Sauerstoff NO_x bilden. Um unerwünschte Stoffe und Verbindungen wie etwa Dioxine, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, englisch: PAH) im Rohgas zu zersetzen, wird viel Energie benötigt.

Auf Seite 4 sind einige Reaktionen von Lachgas mit typischen Gasinhaltsstoffen angegeben. Interessant ist die Tatsache, dass Kohle bei ca. 330°C mit Lachgas reagiert (2.3). Dies würde aber nur bei sehr geringem Sauerstoffgehalt funktionieren, da die Affinität von Kohlenstoff zu freiem Sauerstoff weit höher ist.

Bei einer Energierückgewinnung z.B. durch eine RTO-Anlage wird je nach Volumenstrom und Schadstoffbelastung des Abgases dementsprechendes Bauvolumen benötigt (dies gilt jedoch ebenso bei dem Einsatz eines Katalysators). Ebenso wie bei einer katalytischen Reinigung muss eine ausreichende Verweilzeit in den heißen Zonen gewährleistet sein. Organische Stoffe können an kalten Stellen oder bei schlechter Betriebsführung kondensieren. Um diese Stoffe zu entfernen muss regelmäßig ein „bake out“⁹ durchgeführt werden. Obwohl diese Anlagen weitgehend unempfindlich gegenüber Staub sind, kann es zu unerwarteten Verstopfungen der Wabenkanäle führen. Die Verstopfung verschlechtert zwar nicht die Umsatzleistung, führt aber zu höherem Energiebedarf und steigenden Druckverlusten. Trotzdem erlaubt eine RTO weit höhere Staubbelastungen im Abgas als eine vergleichbare katalytischen Nachverbrennung (KNV). Bei höheren Temperaturen ist auf die NO_x -Bildung zu achten (Abbildung 2.11). Ab 1250°C und höher bildet sich exponentiell nach dem *Zeldovich-Mechanismus*, aus Stickstoff und Sauerstoff, das thermische NO_x . Diese Temperaturen werden im Normalfall in einer RTO nicht benötigt.

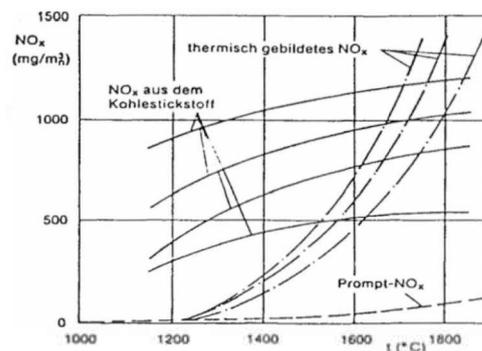
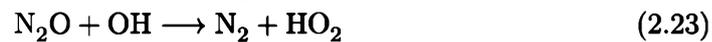


Abbildung 2.11: Einfluss der Temperatur auf die quellen-bezogene NO_x -Bildung

⁹Bezeichnet das kontrollierte Aufheizen über länger Zeit um organische Ablagerungen zu verdampfen und zu entfernen.

Es ist möglich Lachgas thermisch umzusetzen, Voraussetzungen sind die benötigten Temperaturen von mindestens 630°C und angemessene Verweilzeiten.

Die Untersuchung der optimalen betrieblichen Bedingungen und der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Zersetzung und die Bildungsraten von NO_x ist Ziel der folgenden Versuche. Da bei einigen Verfahren neben N_2O auch Wasser entsteht, wird der Feuchtegehalt ein zu untersuchender Faktor sein. Das geringe Mengen Wasser die Reaktionen beeinflussen wurde durch Arbeiten von Johansson [7] veröffentlicht, die Auswirkungen einer höheren Abgasfeuchte sind großteils jedoch unbekannt. Johansson beschrieb den Einfluss von Wasser durch folgende Reaktionswege:



Die Arbeit soll deshalb Aufschluss über das Verfahren der thermischen Zersetzung von Lachgas, den Einflüssen verschiedener Parameter und den Problemen liefern.

Kapitel 3

Versuche und Messungen zur thermischen Lachgas-Abreinigung

In diesem Abschnitt geht es um die Aufgaben und Ziele der Untersuchungen, den Aufbau der Versuchsanlage und um die Vorgehensweise bei den Messungen.

3.1 Aufgaben und Ziele

Die Firma CTP beschäftigt sich unter anderem mit der thermischen N_2O -Abreinigung aus verschiedenen Abgasen. Mitte 2010 wurde eine Anlage für die thermische Reduktion von Lachgas in Frankreich in Betrieb genommen. Um die Einflüsse verschiedener Parameter wie z.B: Sauerstoffgehalt im Rohgas besser beurteilen zu können, werden Versuche im hauseigenem Technikum durchgeführt. Aus den Versuchen sollen Erkenntnisse gewonnen werden die eine thermischen Lachgas-Abreinigung in einer RTO (siehe 2.4.3.3) beschreiben. Der Einfluss der Parameter Temperatur, Verweilzeit, Sauerstoff- und Wassergehalt im Rohgas wurden dabei untersucht.

Die untersuchten Parameter

Für die Versuche wurden folgende Werte für die Parameter gewählt und die Zersetzungsraten von Lachgas bestimmt:

- Verweilzeiten
 - 1.0sec
 - 1.5sec
 - 2.0sec

Die Verweilzeit hat Einfluss auf die Baugröße und die Durchsatzleistung einer Abluftreinigungsanlage. Typische Verweilzeiten liegen zwischen 0.5sec bis 4.0sec und sind stark vom Prozess abhängig.

- Temperaturen

- 880°C
- 910°C
- 940°C
- 960°C
- 980°C

Aus Vorversuchen ist bekannt, dass sich Lachgas ab einer Temperatur von ca. 1000°C fast vollständig zersetzt. Da hohe Temperaturen auch hohe Kosten (Material, Energie etc.) bedeuten, werden Zersetzungsraten bei oben angeführten Temperaturen untersucht.

- Lachgaskonzentrationen im Rohgas zwischen

- 0 - 1g/Nm³ unterer Bereich
- 1 - 15g/Nm³ oberer Bereich

Es werden zwei Lachgas-Konzentrationsbereiche für die Versuche gewählt.

- Sauerstoffgehalt im Rohgas

- ≤1vol% O₂
- 21vol% O₂

Einige Messungen werden mit sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt. Der Großteil der Versuche wird bei 21vol% O₂ statt finden.

- Feuchte im Rohgas

- 1vol% H₂O
- 3vol% H₂O
- 7vol% H₂O

Die Zersetzungsraten werden bei drei unterschiedlichen Feuchten bestimmt.

3.2 Die Versuchsplanung

Die Versuchsplanung beschränkte sich im wesentlichen auf die Vorbereitung der Versuchsanlage und der Messstrecke. Da es bereits im Vorfeld Versuche mit dem vorhandenen Reaktor gab, mussten nur einige wenige Anpassungen erfolgen. Es wurde eine Berechnungsprogramm erarbeitet das die Gaszusammensetzung und die dafür benötigten Einstellungen (z.B.: Durchfluss, Pumpendrehzahl und Temperatur) ermittelt. Ebenso diente es zur Auswertung der erhaltenen Messdaten.

Durch das notwendige Spülen der Messküvette des FTIRs mit Messgas konnten im besten Fall 10 bis 15 Messungen pro Arbeitstag durchgeführt werden. Nach Beendigung der Versuche lagen mehr als 150 Messungen vor. Es wurden die Bedingungen (Temperatur, Verweilzeit usw.) und Gaszusammensetzungen am Anfang (Rohgas) und am Ende (Reingas) der Messung dokumentiert.

3.3 Die Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus einer Einheit in der das Gasgemisch zusammengestellt wird, einem Reaktor und der Messstrecke mit rechnerunterstützter Auswertung. In Abbildung 3.1 ist die Versuchsanordnung skizziert. In den folgenden Unterkapitel werden die einzelnen Gerätschaften erklärt und beschrieben.

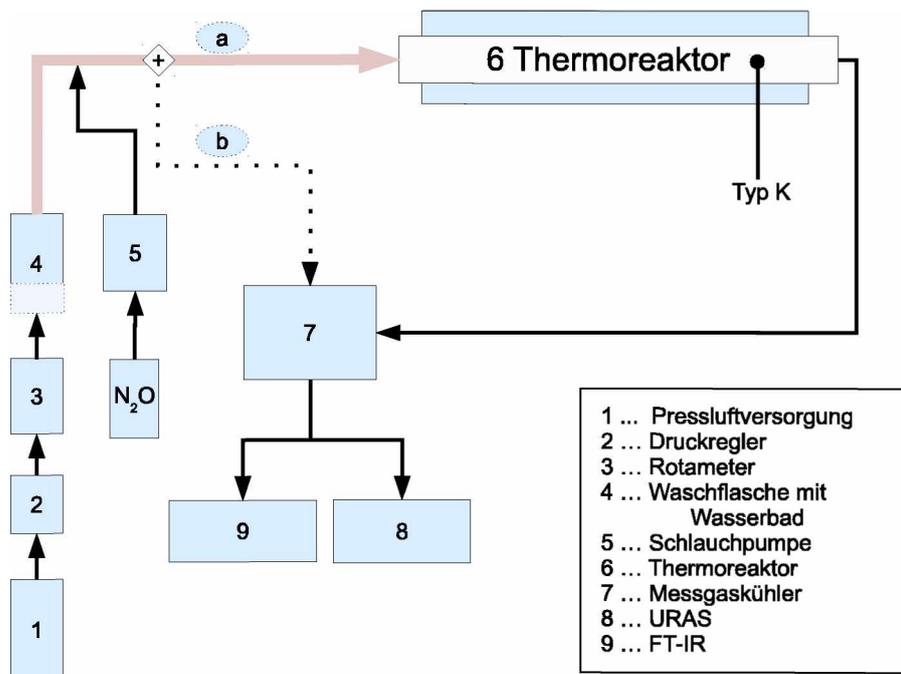


Abbildung 3.1: Skizze der Versuchsanlage

3.3.1 Die Gaskonditionierung

Als Haupt- bzw. Trägergas wird Pressluft aus einem Druckluftspeicher mit Kompressor (1 in Abbildung 3.1) verwendet. Um Versorgungs- und Druckschwankungen auszugleichen wird ein Druckregler (2) verwendet und der gewünschte Volumestrom anschließend mit einem Schwebekörperrotameter (3) eingestellt.

Zum Regeln und konstant halten der Feuchte strömt das Gas durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, die in einem temperierten Wasserbad (4) steht. Die Luft wird bis zu ihrer Sättigung mit Wasser angereichert. Zum Einstellen der Lachgaskonzentration wird reines Lachgas aus einem Gassack über eine drehzahlregelte Schlauchpumpe (5) direkt in den Hauptgasstrom eingebracht. Die Konditionierung des Gases endet mit der Beimengung des Lachgases zum Trägergasstrom. Um eine vorzeitige Kondensation zu verhindern wird der Rohgasstrom über eine begleitbeheizte Leitung geführt. Die Leitung wird in Abbildung 3.1 mit einem roten dicken Pfeil dargestellt. Das Rohgas kann so bis zu 7.5 Volumsprozent Wasser beinhalten.

Für die thermische Reaktion wird das fertige Gas weiter in den Reaktor geleitet, dies erfolgt über den Weg "a". Für die Rohgasmessung muss auf Weg "b" umgesteckt werden, um das Gas direkt über den Gaskühler zu den Analysegeräten zu leiten.

3.3.2 Der Versuchsreaktor

Der Thermoreaktor (6) besteht aus einem Quarzglasrohr umgeben von einem Heizrohr aus Siliciumcarbid (SiC) und einer Isolierung. Ein Wandeffect durch das Quarzglas, der das Ergebnis katalytisch beeinflusst, kann ausgeschlossen werden [10]. Durch einen Thyristorsteller wird die Leistung des Heizelements eingestellt, es können so Oberflächentemperatur bis zu 1450°C erreicht werden. Das durch das Quarzglasrohr strömende Gasmisch wird bei den hohen Temperaturen hauptsächlich durch Strahlungsenergie erhitzt. Mit einem Thermoelement Typ K (Ni-CrNi) wird die Temperatur 55cm nach dem Gaseintritt gemessen. Laut Hersteller besitzt das 175cm lange Heizrohr eine Heizzone von 1m, bei einem Durchmesser von 12mm ergibt das ein Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis von 3.3cm^{-1} und ein beheiztes Volumen von $1.13 \times 10^{-4}\text{m}^3$, in dem das Gasmisch auf Temperatur gebracht wird. Weil das SiC-Rohr einen temperaturabhängigen Widerstand besitzt und die beiden Öffnungen (Eintritt und Austritt des Gases) nicht isoliert und daher kalt sind, stellt sich ein ungleichmäßiges Temperaturprofil ein (Abbildung 3.2).

Grafik 3.2 zeigt die Temperatur in Abhängigkeit des Ortes im Reaktor. Im unteren Teil der Abbildung wird schematisch der Reaktor mit Isolierung (grau), die Heizzone (rot, 35cm bis 135cm) und der fixe Temperatursensor (Typ K) dargestellt. Für die Erstellung des Temperaturprofils wurde, beginnend an der Gasaustrittsseite, alle 5cm die Temperatur gemessen. Es wurden 3 Messungen (800°C, 900°C und 1000°C) mit einem Volumenstrom von $\dot{V}=45\text{l/h}$ und 2 Messungen (800°C und 900°C) mit doppeltem Volumenstrom durchgeführt.

Der Vergleich zwischen unterschiedlichen Volumenströmen bei gleicher Temperatur zeigte nur geringe Abweichungen des Profils. Für die weiteren Versuche wurde angenommen, dass das Gas jene Temperatur annimmt, die sich im Mittel über die Heizzone einstellt. Der Temperaturmittelwert über die 100cm lange Heizzone lag bei den Messungen durchschnittlich um 80°C höher als die angezeigte Temperatur durch den fixen Sensor. Das in der Mitte liegende Maximum überstieg den gemessenen Wert um durchschnittlich 203°C.

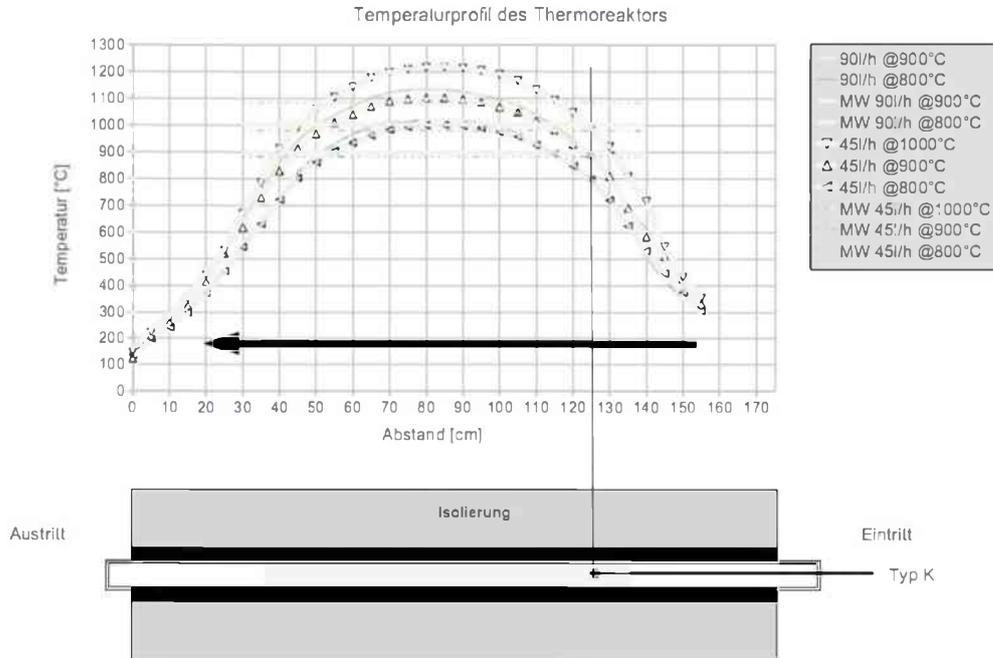


Abbildung 3.2: Temperaturprofil des verwendeten Rohrthermoreaktors aufgetragen über dessen Länge und erstellt bei unterschiedlichen Volumenströmen und Haltetemperaturen.

3.3.3 Die Messstrecke

Um die folgenden Analysegeräte (9 u. 8) bei den Versuchen verwenden zu können und diese nicht zu beschädigen muss, ein Kondensieren von Wasser in den Geräten vermieden werden. Dazu wurde das Reingas direkt nach dem Reaktor in einem Messgaskühler (7) bei 5°C getrocknet.

Analysegeräte

Für die Analyse des Roh- bzw. des Reingases wurden folgende Geräte verwendet:

- **URAS ABB EL 3020**

Das URAS (8) ist ein kontinuierlich arbeitender NDIR¹-Gasanalysator der selektiv die Konzentration von bis zu vier (abhängig von der Anzahl der eingebauten Messküvetten) Komponenten misst. Dabei setzt das URAS Fenster ein die nur bestimmte Wellenbereiche durchlassen. Zusätzlich kann mittels eines elektrochemischen Sensors der Sauerstoffgehalt gemessen werden. Wie erwähnt

¹Nichtdispersiver Infrarotsensor

besitzt das URAS eine Kalibrierküvette pro Messküvette. Dieser Umstand erlaubt eine Kalibrierung ohne weitere Hilfsstoffe. Während der Versuche wurde eine Querempfindlichkeit zwischen CO und N₂O festgestellt. Der CO Wert stieg linear mit der Lachgaskonzentration an. Die Auswertung der Messungen erfolgte über Wellenlängenbanden die sich auch überschneiden, das kann zur Folge haben, dass ein Peak einer Messung durch unterschiedliche Gase ausgelöst wird.

- **FTIR-Spektrometer**

Mit dem verwendeten Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (9) wird das Gas auf seinen N₂O-Gehalt untersucht. Im Unterschied zu nichtdispersiven Messgeräten wird bei FTIR-Spektrometern das Spektrum durch schrittweises Ändern der Wellenlänge aufgenommen, und über ein gemessenes Interferogramm mit Hilfe einer Fourier-Transformation berechnet. Dabei werden die Stoffe durch ihre spezifischen Wellenbereiche ermittelt:

NO	1776cm ⁻¹ - 1963cm ⁻¹
NO ₂	2820cm ⁻¹ - 2940cm ⁻¹
N ₂ O	2130cm ⁻¹ - 2280cm ⁻¹

Die Auswertung der Fourier-Transformation in den angegebenen Wellenbereichen erfolgt automatisch mit einer Software (WINFIRST) und liefert einen integrierten Extinktionswert (IE). Über welche Wellenbereiche die Software integriert ist graphisch im Anhang A.5 illustriert.

3.4 Kalibrierung der Messgeräte

Für die kontinuierliche Einbringung des Lachgases in den Trägergasstrom wurde eine Schlauchpumpe verwendet. Die Kombinationen aus Schlauchpumpe, Kassettenkopf und Schlauch wurde auf ihre Linearität zwischen eingestellter Drehzahl und gefördertem Volumen untersucht. Nach dem Aufbau der Messstrecke und Vermessung der Pumpe wurden die Kalibrierkennlinien für das FTIR erstellt. Für die Gase NO₂ und NO waren diese bereits vorhanden. Die Kalibrierkurve von N₂O reichte nur bis zu einer Konzentration von 1.9g N₂O/Nm³ und musste um höhere Konzentrationen bis ca. 16g N₂O/Nm³ erweitert werden.

Dazu wurden bei konstantem Hauptgasvolumenstrom zwölf verschiedene Drehzahlen an der Schlauchpumpe eingestellt. Das Gas mit der bekannten N₂O-Konzentration wurde mit dem FTIR analysiert und die gemessene Extinktion konnte dem berechneten Wert zugeordnet werden. In den unteren Konzentrationsbereichen (0 bis 1.9g N₂O/Nm³) erwies sich die Extinktion als linear, mit steigendem N₂O-Gehalt flachte die Extinktion jedoch ab. Um Adsorptionseffekte des Lachgases in der Messleitung und den Messgeräten auszuschließen wurde zusätzlich eine Vergleichsmessung mit sehr kurzer Zuleitung zum Messgerät durchgeführt. Durch diese Überprüfung

wurde eine Verfälschung der Messungen ausgeschlossen. Spätere Verfälschung durch die Wasserlöslichkeit des Lachgases im Messgaskühler konnte nicht komplett ausgeschlossen werden. Bei höherer Feuchte kondensiert mehr Wasser im Messgaskühler was für einen scheinbar besseren Umsatz sorgen kann da sich mehr N_2O löst bevor es detektiert wird.

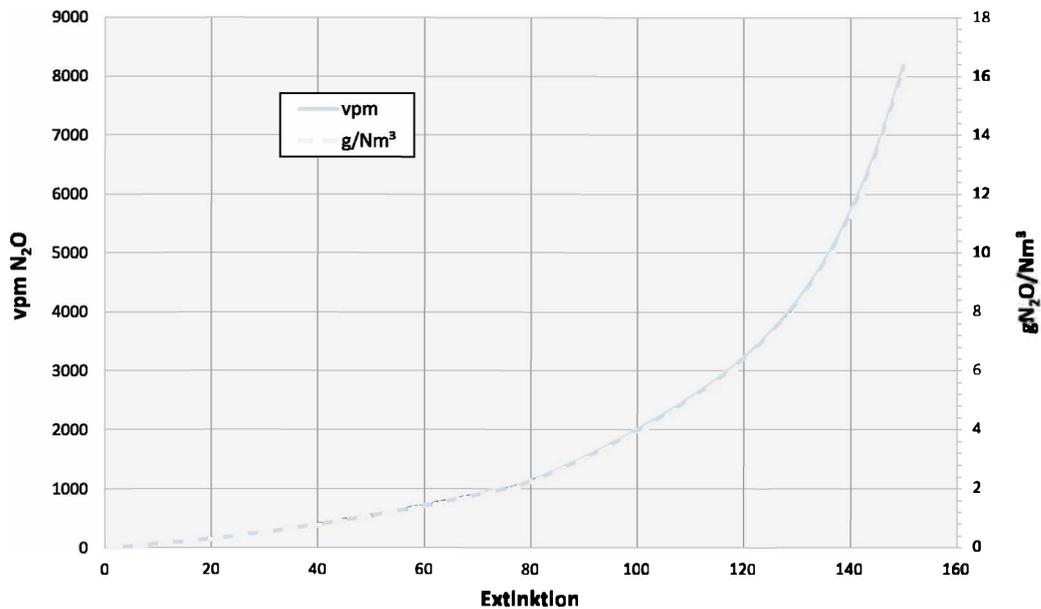


Abbildung 3.3: Erstellte FTIR Kalibrierkurve für Lachgas, Auftragung der N_2O -Konzentration und des N_2O -Gehalts über die integrierte Extinktion des FTIRs

Die erstellte Kalibrierkennlinie für N_2O ist in Abbildung 3.3 dargestellt und beinhaltet den linearen Bereich für kleine Konzentrationen bis $1.9\text{g N}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ und den erweiterten Bereich bis ca. $16\text{g N}_2\text{O}/\text{Nm}^3$. Für die spätere Umrechnung von erhaltener Extinktion IE in vpm N_2O bzw. $\text{g N}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ wurde für den unteren Bereich bis $\text{IE}=75$ ($1.9\text{g N}_2\text{O}/\text{Nm}^3$) eine Geradengleichung und für den Bereich bis $\text{IE}=150$ ($16\text{g N}_2\text{O}/\text{Nm}^3$) ein Polynom höherer Ordnung aus der Kalibrierkurve erstellt.

3.5 Vorbereitung der Messungen

Nach der Vorbereitung und der Erstellung der nötigen Kalibrierkennlinien konnten die eigentlichen Messungen durchgeführt werden. Dazu wurden die Messungen in Messserien unterteilt. Die Serien unterschieden sich in den genannten Parametern. Innerhalb einer Messserie wurde nur die Temperatur verändert, so bestand eine Serie aus mindestens fünf Einzelmessungen.

Die Grundlage zur Berechnung der Parameter folgt in den nachstehenden Unterkapiteln.

3.5.1 Berechnung der Wasserbeladung

Um die Feuchte des Rohgases zu variieren durchläuft das Gas eine Waschflasche mit temperiertem Wasser. Dadurch wird der Gasstrom aufgeheizt und bis zur Sättigung mit Wasser beladen. Über die Temperatur wird die gewünschte Feuchte im Trägergas reguliert. Für die Berechnung der benötigten Temperaturen werden folgende Formeln verwendet:

$$\text{Für ideale Gase gilt:} \quad \frac{V_A}{V_A + V_B} = v_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} \quad (3.1)$$

$$\text{Bei Sättigung gilt:} \quad p_w = p_s(T) \quad (3.2)$$

$$\text{Dampfdruckkurve von Wasser:} \quad \ln(p_s) = 19.0160 - \frac{4064.95}{(t_s) + 236.25} \quad (3.3)$$

Aus der Gleichung für ideale Gase (3.1) und der Näherungsformel für den Dampfdruck bei Sättigung² (3.3) kann die Temperatur errechnet werden. In Tabelle 3.1 sind die benötigten und eingestellten Temperaturen aufgelistet.

Vor Beginn der Messungen wurde die Temperatur des Wasserbads eingestellt und das Wasser in der durchströmten Flasche erwärmt. Da die Leitung ab der Waschflasche nicht durchgehend beheizt und isoliert werden konnte (Abbildung 3.1 rote, dick Linie), wurde die Feuchte vor dem Eintritt in den Reaktor kontrolliert. Durch Abweichungen zum gewünschten Wert musste die Temperatur des Wasserbades solange angepasst werden, bis sich die entsprechende Feuchte einstellte.

Tabelle 3.1: Feuchtegehalt des Trägergases mit entsprechenden Sättigungstemperaturen

Feuchte	Temperatur soll	Temperatur ist
<1vol%	3.0°C	3.0°C
1vol%	6.9°C	7.6°C
3vol%	24.0°C	25.7°C
4.13vol%	29.5°C	31.5°C
7.26vol%	39.6°C	44.8°C

²Berechnung nach Magnus, Druck in mbar

3.5.2 Berechnen der Volumenströme

Um die benötigten Volumenströme oder die tatsächlichen Verweilzeiten des Rohgases im Reaktor zu berechnen werden folgende Gleichungen benötigt:

$$\text{Volumen des Reaktors:} \quad V_{\text{Reaktor}} = L \cdot A = L \cdot \frac{d_i^2 \cdot \pi}{4} \quad (3.4)$$

$$\text{Volumenstrom des Gases:} \quad \dot{V}(T) = \dot{V}_{273.15K} \cdot \frac{T}{273.15K} \quad (3.5)$$

$$\text{Verweilzeit:} \quad t_v = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{\dot{V}(T)} \quad (3.6)$$

Für das Volumen des Reaktors V_{Reaktor} wird nur die Länge der Aufheizzone (siehe Kapitel 3.3 Abbildung 3.2) von $L=1\text{m}$ verwendet. Der Volumenstrom des Gases wird mit der jeweiligen mittleren Reaktortemperatur nach Gleichung 3.5 berechnet. Daraus ergeben sich folgende und in Tabelle 3.2 gelisteten Werte:

Tabelle 3.2: Verweilzeiten bei gegebenen Volumenströmen und Temperaturen

\dot{V}	Verweilzeit t_v [sec]		
	880°C	940°C	980°C
45 l/h	2.14	2.03	1.97
70 l/h	1.38	1.31	1.27
90 l/h	1.07	1.02	0.98
60 l/h	1.60	1.52	1.47

3.5.3 Berechnen des Lachgaseintrages

Das Lachgas wurde dem Trägergas nach dem Verlassen der Waschflasche beigemischt. Dazu diente eine Schlauchpumpe mit einem Kassettenkopf mittlerer Größe. Das Lachgas wurde mit konstant eingestellter Drehzahl aus einem 10l Gassack gefördert. Für die gesamten Versuche wurden weniger als 20l reines N_2O benötigt. Die eingetragene Menge N_2O wurde, in Hinsicht auf die Verweilzeit als vernachlässigbar angesehen. Je nach Volumenstrom wurde die Drehzahl der Pumpe angepasst um in etwa die gleiche Konzentration Lachgas zu erhalten. Der Konzentrationsbereich in dem ausgewertet werden konnte, reichte bis ca. $16\text{g N}_2\text{O}/\text{Nm}^3$. Dies ist in der Kalibrierkennlinie in Abbildung 3.3 ersichtlich. Für niedrige Konzentrationen wurde eine Schlauch mit einem Innendurchmesser von $d_1=0.8\text{mm}$ verwendet und für Messungen großer Konzentration mit $d_2=1.6\text{mm}$. Die Pumpe lies sich zwischen $N=1\text{min}^{-1}$ und 120min^{-1} regeln. Tabelle 3.2 zeigt die verwendeten Drehzahlen³.

³Die Drehzahl für $d_i=1.6\text{mm}$ wurde mit einem nachfolgenden "B,, gekennzeichnet

Tabelle 3.3: Eingestellte Drehzahlen der Schlauchpumpe

Kassette M - $d_1=0.8\text{mm}$		Kassette M - $d_2=1.6\text{mm}$	
Drehzahl N [min^{-1}]	Volumenstrom \dot{V} [l/h]	Drehzahl N [min^{-1}]	Volumenstrom \dot{V} [l/h]
40	45	27B	45
63	70	36B	65
81	90	42B	70
		54B	90
		55B	100

3.5.4 Vorbereitung der Messgeräte

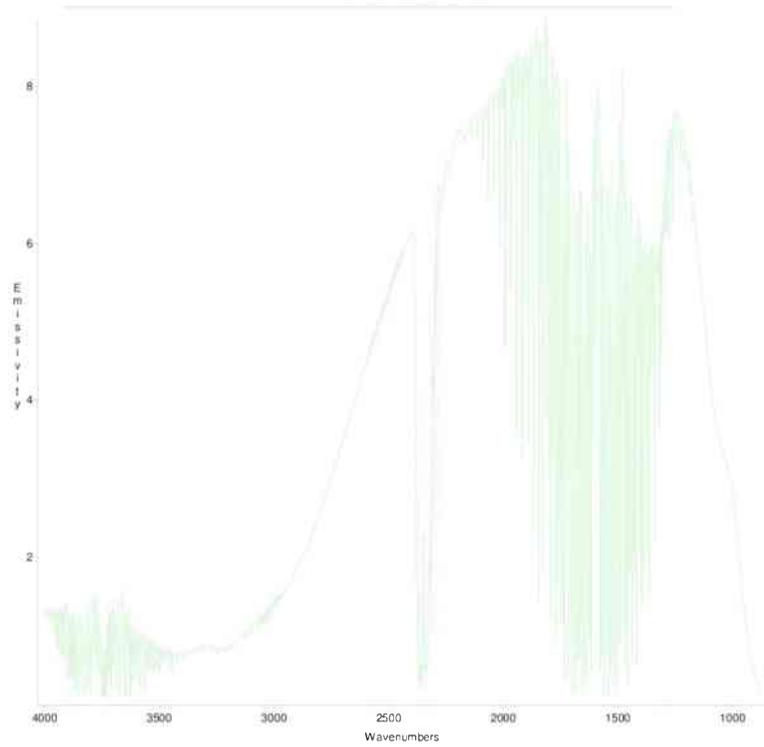
Die Vorbereitung der in 3.3.3 genannten Messgeräte musste regelmäßig erfolgen. Während das URAS einmal pro Woche intern kalibriert wurde, musste für das FTIR mindestens drei mal täglich der Hintergrund gemessen werden.

Das URAS kann ohne viel Aufwand kalibriert werden, da es mit interner Messküvette ausgestattet ist und keine weiteren Hilfsmittel benötigt. Des weiteren weist das URAS nahezu keine Nullpunkt-Verschiebung auf.

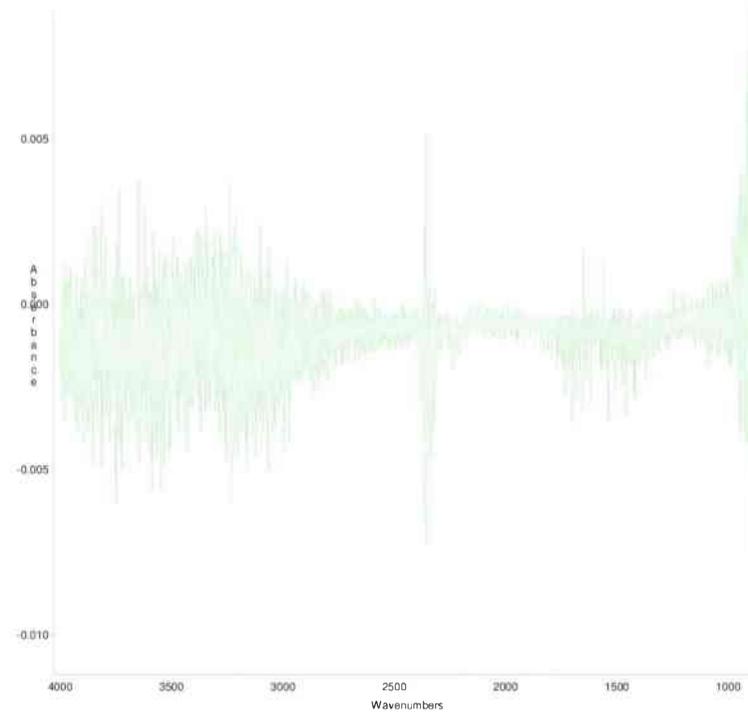
Das FTIR muss regelmäßig mit flüssigem Stickstoff versorgt und gekühlt werden. Die Auswirkung einer Unterlassung der Kühlung ist im Anhang A.6 abgebildet.

Es stellte sich heraus das eine weitere Versorgung mit flüssigem Stickstoff nach einer Messserie (Hintergrundmessung + Rohgasmessung + fünf Messungen) erforderlich war.

Für die Auswertung musste zuerst der Hintergrund bestimmt werden. Dieser wird benötigt um den Einfluss der Umgebung auf das Messergebnis zu verhindern. Die Software subtrahiert automatisch den ermittelten Hintergrund von den durchgeführten Messungen. Bevor der Hintergrund gemessen wurde, musste mindestens ein halbe Stunde gewartet werden bis das Gerät auf Betriebstemperatur abgekühlt ist. Anschließend wurde ein Backgroundscann (Hintergrund) durchgeführt. Als Beispiel eines Hintergrunds ist Abbildung 3.4a angeführt, es ist der Verlauf der Emission gegen die Wellenzahl aufgetragen. Um zu überprüfen ob das Gerät einsatzbereit ist erfolgte eine Überprüfung des Hintergrundes mit einem weiteren Scann nach 10 minütiger Wartezeit. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.4b zu sehen. Hier wurde der aktuelle Scann mit dem als Referenz herangezogenen Hintergrund verglichen. Die Abweichungen der Absorption betragen in diesem Fall nur ± 0.01 . Das lässt erkennen, dass das FTIR für den Einsatz betriebsbereit ist und mit der Messung angefangen werden kann.



(a) Hintergrundmessung



(b) Überprüfung der Hintergrundmessung (a) nach 10 Minuten

Abbildung 3.4: (a) Hintergrundmessung des FTIRs und (b) Überprüfung der Hintergrundmessung nach 10 Minuten

3.5.5 Start und Aufzeichnung der Messungen

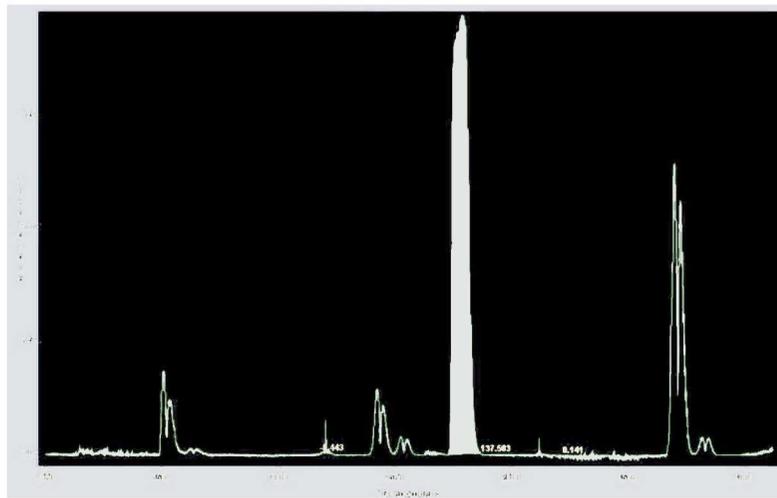
Vor Beginn einer Messserie musste der Reaktor aufgeheizt werden, in diesen 1.5 bis 2 Stunden wurde das FTIR mit flüssigen Stickstoff gekühlt und wenn nötig das URAS kalibriert. Während der Abkühlzeit des FTIRs wurde das Wasserbad temperiert, die benötigte Drehzahl der Schlauchpumpe und der Durchfluss des Trägergases eingestellt. Erreichte das Wasserbad die eingestellte Temperatur, wurde die Trägergasfeuchte kontrolliert und gegebenenfalls nachjustiert (Tabelle 3.1). Nach angemessener Zeit (min. 30 Minuten) wurde die Hintergrundmessung mit gegebener Feuchte und Volumenstrom durchgeführt. Kurz bevor der Reaktor die eingestellte Temperatur erreichte, konnte mit der Beimengung des Lachgases und der Messung des Rohgases begonnen werden. Nach 10 minütiger Spülung mit Messgas war die gesamte Messleitung mit der neuen Gaszusammensetzung befüllt und das Rohgas konnte analysiert werden. Für den Rest der Messserie wurden alle Parameter konstant gehalten, einzig die Temperatur wurde nach jeder Messung erhöht. Nach Beendigung der Rohgasanalyse wurde das Rohgas durch den Reaktor geleitet und das N_2O im Trägergas unter der jeweils herrschenden Temperatur thermisch zersetzt. Die gemessene Konzentrationen wurden innerhalb einer Messserie der zuvor gemessenen Rohgaskonzentration zugeordnet und daraus die jeweilige Umsatzleistung berechnet. Als Beispiel sei hier die Messung vom 08.10.2010 angeführt:

Tabelle 3.4: Beispiel einer Messserie und der Zersetzungsleistung von Lachgas vom 08.10.2010 mit: $N=42B$, $\dot{V}=70l/h$, $\chi=7.26vol\%$, $O_2=20.9\%$

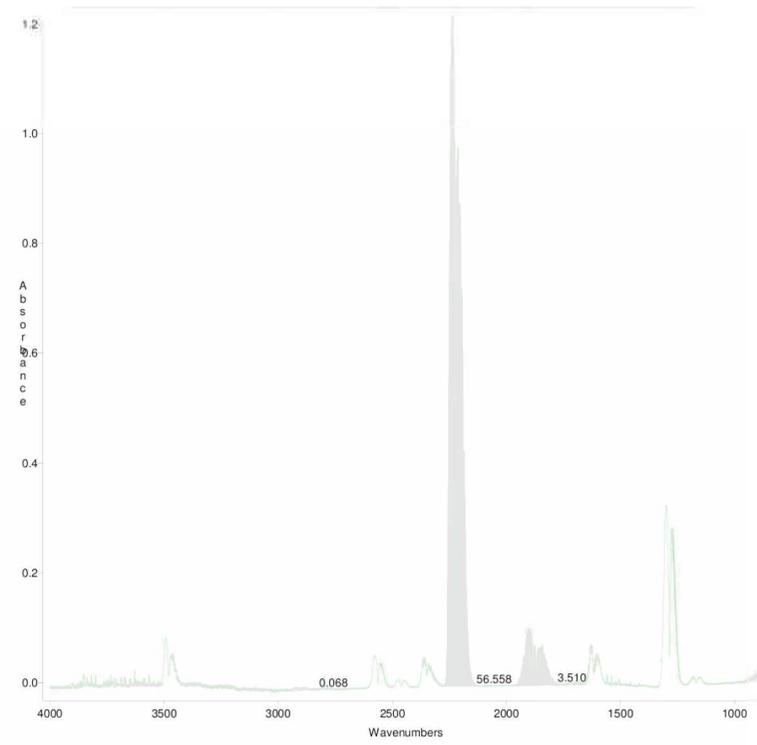
Rohgas N_2O			T	t_v	Reingas N_2O			Umsatz
[IE]	[vpm]	[g/Nm ³]	[°C]	[sec]	[IE]	[vpm]	[g/Nm ³]	[%]
147	7291.2	14.316	880	1.37	117	3017.2	6.192	56.75
			910	1.34	74.8	1000.7	2.054	85.65
			940	1.30	32.1	296.1	0.607	95.76
			960	1.28	12.4	90.6	0.186	98.70
			980	1.26	3.14	20.2	0.042	99.71

Aus Tabelle 3.4 ist die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur schon deutlich sichtbar. Bewirkt die Temperatur von 880°C gerade einmal eine Zersetzung des Lachgases von knapp über 57%, liegt diese bei einer Temperaturerhöhung um 30°C bereits bei über 85%.

In den folgenden Abbildungen 3.5a und 3.5b werden die durch das FTIR und WIN-FIRST aufgezeichneten und ausgewerteten Extinktionen abgebildet. In Abbildungen 3.5b, der Auswertung des Rohgases, wurde eine N_2O -Extinktion von $IE=137.503$ (5237.3vpm) gemessen. Die Abbildung 3.5a zeigt drei integrierte Extinktionen. Der erste Wert (0.058) ist die Auswertung der Fläche unter dem Peak von NO_2 , die große Fläche der von Lachgas (56.558) und der Doppelpeak (3.510) wird NO zugeschrieben.



(a) Rohgasmessung



(b) Reingasmessung

Abbildung 3.5: Auswertung der (a) Rohgasmessung und (b) der Reingasmessung des FTIRs mit der Software WINFIRST

3.6 Aufbereitung der Messergebnisse

Die Messungen erfolgten in mehreren Serien, wobei bei jeder Serie zu erst das Rohgas und anschließend die jeweiligen Reingase analysiert wurden. Die Auswertungen des FTIRs mittels WINFIRST lieferten die Extinktionen von N_2O , NO_2 und NO . Das URAS zeigte die aktuelle O_2 - und NO -Konzentration an. Die erhaltenen Daten wurden in eine Tabelle eingetragen und die jeweilige Molkonzentration, Bildungen und der Umsatz berechnet.

$$N_2O\text{-Umsatz:} \quad \xi_{N_2O} = \left(1 - \frac{n_{Reingas}}{n_{Rohgas}} \right) \cdot 100\% \quad (3.7)$$

$$NO\text{-Bildung:} \quad \xi_{B,NO} = \frac{n_{NO}}{n_{N_2O}Rohgas} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

$$NO_2\text{-Bildung:} \quad \xi_{B,NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_{N_2O}Rohgas} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

Als Beispiel sei hier wieder die Messung vom 08.10.2010 in Tabelle 3.5 abgebildet.

Tabelle 3.5: Beispiel einer Messserie und der Bildungsraten von NO und NO_2 vom 08.10.2010 mit $N=42B$, $\dot{V}=70l/h$, $\chi=7.26vol\%$, $O_2=20.9\%$

Rohgas [vpm] N_2O	T [°C]	t_v [s]	Reihngas [vpm]			ξ_{N_2O} [%]	ξ_{B,NO_2} [%]	$\xi_{B,NO}$ [%]
			N_2O	NO_2	NO			
7291.2	880	1.37	3017.2	2.4	73.7	56.75	0.03	1.01
	910	1.34	1000.7	3.2	115.4	85.65	0.04	1.58
	940	1.30	296.1	2.7	137.2	95.76	0.04	1.88
	960	1.28	90.6	3.3	140.5	98.70	0.05	1.93
	980	1.26	20.2	3.5	145.3	99.71	0.05	1.99

Die Bildung von NO und NO_2 wurde auf die Einsatzmenge von N_2O bezogen. Die thermische NO_x -Bildung aus dem Luftstickstoff wurde auf Grund der niedrigen Temperaturen von unter $1000^\circ C$ als vernachlässigbar angesehen (siehe Kapitel 2.4.3). Die Bildung wird daher ausnahmslos der Nebenreaktionen 2.17 bis 2.19 zugeschrieben.

Kapitel 4

Kinetik der thermischen Lachgas-Zersetzung

In diesem Kapitel wird die Reaktionsordnung und die Aktivierungsenergie der Lachgas-Zersetzung anhand der erfolgten Messungen überprüft und die Einflüsse der Parameter untersucht.

4.1 Bestimmung der Reaktionsordnung

Jede Reaktion kann in einer Gleichung formuliert werden die einen chemischen Vorgang beschreibt, in denen aus Edukten Produkte entstehen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Exponenten mit dem die Konzentration eines bestimmten Reaktanden in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht, wird als Reaktionsordnung in Bezug auf diesen Reaktanden bezeichnet. Die Gesamtordnung einer Reaktion besteht aus der Summe aller Ordnungen der beteiligten Reaktanden. Die vier häufigsten Reaktionsordnungen sind:

- **0.Ordnung:** Diese Reaktionen sind unabhängig von der Konzentration der jeweiligen Reaktanden. Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit konstant ist. Ein Beispiel wäre eine lichtabhängige Reaktion.
- **1.Ordnung:** Bei Reaktionen 1.Ordnung handelt es sich meist um einen katalytischen oder radioaktiven Zerfallsprozess. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur von der Konzentration des zerfallenden Stoffes abhängig.
- **2.Ordnung:** Kommt bei der Reaktion zweier Edukte vor und ist von deren Konzentration abhängig.
- **3.Ordnung:** Bei der Reaktion dreier Reaktanden zu einem oder mehreren Produkten spricht man von einer Reaktion 3.Ordnung. Dies ist statistisch jedoch sehr selten der Fall.

Tabelle 4.1: Grundlegende Formeln der Reaktionskinetik

Reaktionstyp	Momentangeschwindigkeit	Einheit	Halbwertszeit
0.Ordnung	$v = -\frac{dc}{dt} = k$	$\frac{mol}{sec}$	$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k}$
1.Ordnung	$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c$	$\frac{1}{sec}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2.Ordnung	$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$	$\frac{1}{mol \cdot sec}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_0 \cdot k}$

Die katalytische Umwandlung $2N_2O \xrightarrow{Au} 2N_2 + O_2$ wird durch eine Reaktion 0.Ordnung beschrieben. Die thermische Reaktion von Lachgas nach Gleichung 2.1 soll gemäß 1.Ordnung ablaufen.

Die Überprüfung der Reaktionsordnung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Ein graphischer Weg ist die Auftragung von $\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right)$ gegen die Zeit t . Dabei beschreibt die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ jene Zeit bis die Konzentration c_t auf die halbe Anfangskonzentration c_0 gesunken ist. Die Auswertung der Messergebnisse wird in Abbildung 4.1 dargestellt. Da es möglich ist aus den Messwerten eine gerade Trendlinie abzulesen bestätigt sich, dass die Reaktion 1.Ordnung ist. Mit den jeweiligen Gleichungen der Trendlinien lassen sich aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstanten ablesen. Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten und der Arrhenius-Gleichung 4.1 lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen. Es besteht auch die Möglichkeit aus vielen Wertepaaren mit Gleichung 4.2 die Geschwindigkeitskonstante k zu berechnen.

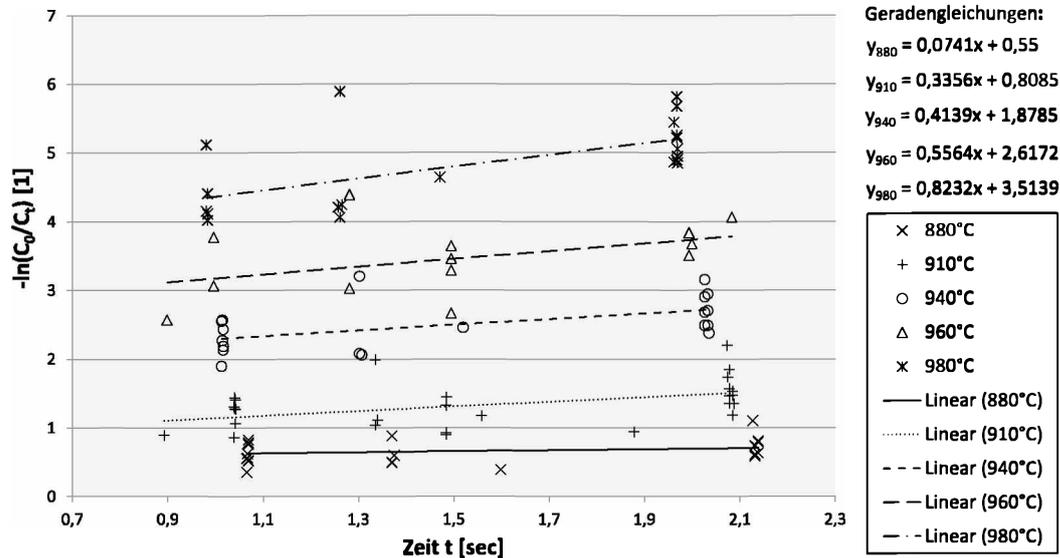


Abbildung 4.1: Auftragung der $\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right), t_v$ -Wertepaare für unterschiedliche Temperaturen zur Überprüfung der Reaktionsordnung und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k aus den Gleichungen der jeweiligen Linearisierung

4.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Ist die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion von der Temperatur abhängig, kann sie durch die Arrhenius-Gleichung 4.1 beschrieben werden. Die Gleichung stimmt für Elementarreaktionen, nicht aber für die Summe der Nebenreaktionen. Für scheinbar einfache Reaktionen die in vielen Nebenreaktionen ablaufen, werden leichte Abweichungen festgestellt.

Die allgemeine Arrhenius-Gleichung lautet:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (4.1)$$

A wird als präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor bezeichnet. Seine Dimension hängt vom Typ der Reaktion ab, für Reaktionen erster Ordnung ist seine Einheit $\frac{1}{\text{sec}}$ (Tabelle 4.1). E_a , mit der Einheit $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$, bezeichnet die Aktivierungsenergie die überwunden werden muss, damit die Reaktion abläuft (Anhang A.4). Löst man die

Geschwindigkeitsgleichung 1.Ordnung erhält man folgende Beziehung:

$$\begin{aligned}
 \text{1.Ordnung:} \quad & k \cdot c = -\frac{dc}{dt} \\
 & \int_{t_0}^{t_1} k \cdot dt = - \int_{c_0}^{c_1} \frac{dc}{c} \\
 & k \cdot (t_1 - t_0) = \ln \left(\frac{c_0}{c_1} \right) \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

Durch geeignetes Auftragen von k, T -Wertepaaren kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Dazu wird $\ln(k)$ gegen den Kehrwert der Temperatur (in Kelvin) aufgetragen. Aus den Messpunkten kann dem Diagramm eine gerade Trendlinie hinzugefügt werden. Aus der Steigung der Geraden lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen (Steigung = $-\frac{E_a}{R}$).

Die Lachgaszersetzung ist eine Reaktion die stark von der Temperatur abhängig ist, sie kann durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Aus den graphisch erhaltenen k -Werten aus Abbildung 4.1 wurde der Arrhenius-Plot 4.2 erstellt und durch Ablesen dessen Steigung die Aktivierungsenergie berechnet.

$$E'_a = 315558K \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} = 262.37 \frac{kJ}{mol}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden auch für jede Messung einzeln nach Gleichung 4.2 berechnet und in einer eigenen Abbildung 4.3 gesamt und separat bei verschiedenen Feuchten in einem Arrhenius-Plot abgebildet.

$$\begin{aligned}
 E_{a,ges} &= 29384K \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} = 244.29 \frac{kJ}{mol} \\
 E_{a,1vol\%} &= 29333K \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} = 243.87 \frac{kJ}{mol} \\
 E_{a,7.26vol\%} &= 32185K \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} = 267.59 \frac{kJ}{mol}
 \end{aligned}$$

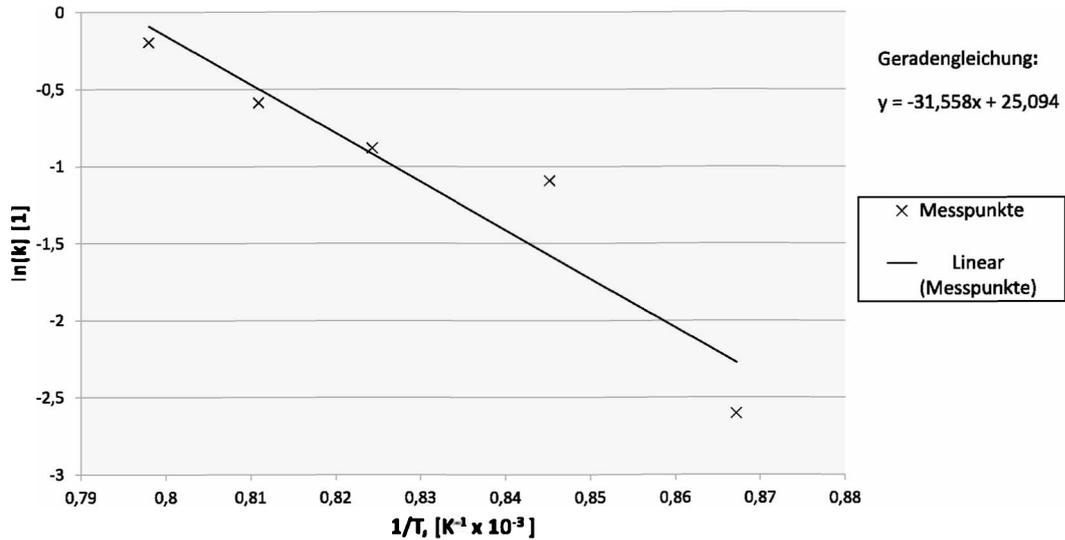


Abbildung 4.2: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a aus der Geradengleichung des erstellten Arrhenius-Plots.

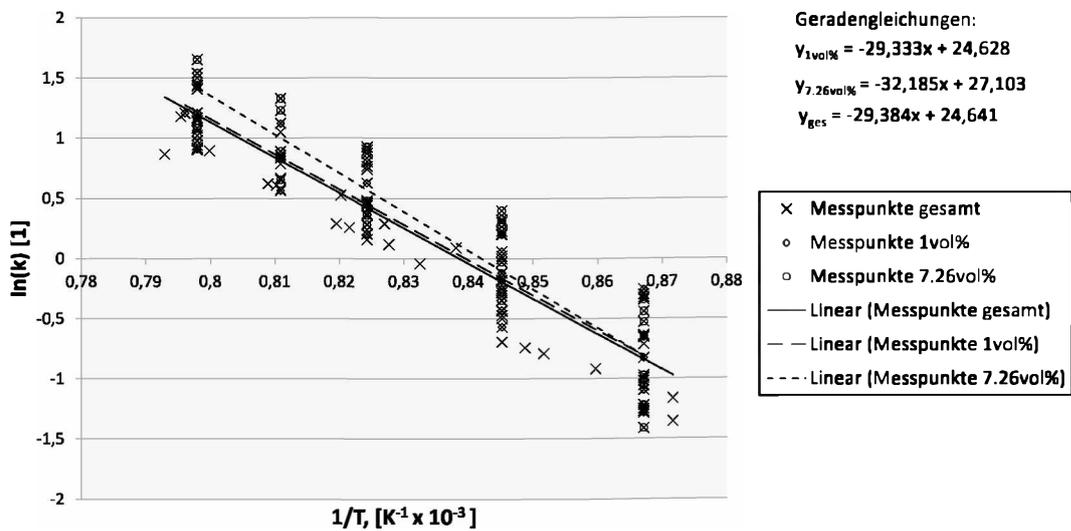


Abbildung 4.3: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a aus der jeweiligen Geradengleichung des erstellten Arrhenius-Plots für 1vol%, 7.26vol% Feuchte und aus den gesamten Messungen

Die erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergie aus Abbildung 4.2 und 4.3 von $243.87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bis $267.59 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ sind vergleichbar und befinden sich im Bereich der in der Literatur gefundenen Werten von $250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ - $270 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [9] für reines N_2O . Die exakte Aktivierungsenergie der Zersetzung von Lachgas kann mit diesen Messungen nicht bestimmt werden, da Luft als Trägergas verwendet wurde und die genaue Zusammensetzung des Gases nicht bekannt war. Einflüsse und Abweichungen können durch Gasinhaltsstoffe wie Wasser oder Sauerstoff, aber auch durch andere Inhaltsstoffe verursacht worden sein. Die Messwerte deuten auf eine Erhöhung der Aktivierungsenergie auf Grund der Feuchte hin. Die Nebenreaktionen (2.23) mit Wasser erhöhen scheinbar die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion nach Gleichung (2.1). Benötigt die Reaktion, berechnet durch die gesamten Messergebnisse, ein Aktivierungsenergie von knapp $244.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, werden mit höherer Feuchte 23kJ mehr pro Mol N_2O benötigt. Wie in Tabelle 2.2 abgebildet senkt ein Katalysator die Aktivierungsenergie deutlich und liegt unter den hier ermittelten Werten.

4.3 Einfluss der Parameter auf die thermische Zersetzung von Lachgas

Um den Einfluss der Parameter auf die Umsatzleistung feststellen zu können wurde ein Pareto-Diagramm angefertigt. Dadurch lässt sich feststellen welche Parameter den größten Einfluss auf das Ergebnis besitzt und wie sie sich kombiniert beeinflussen. Anhand des folgenden Beispiels werden die Einflüsse der Temperatur, Feuchte und Verweilzeit dargestellt. Die Effekte können jeweils nur für einen Messwert berechnet

Tabelle 4.2: Pareto-Variablen für zwei verschiedene Bereiche

Bereich I	-1	MW	+1	Δ	Bereich II	-1	MW	+1	Δ
T [°C]	880	910	940	30	T [°C]	940	960	980	20
t_v [sec]	1.0	1.5	2	0.5	t_v [sec]	1.0	1.5	2	0.5
χ [vol%]	1	4.1	7.2	3.1	χ [vol%]	1	4.1	7.2	3.1

werden. Der Messwert (MW) und die Abweichung (Δ) um diesen, sowie Aufschlüsselung wird in Tabelle 4.2 gezeigt. Die in Tabelle 4.3 erstellte Pareto-Berechnung und das in Abbildung 4.4 und 4.5 graphisch dargestellte Ergebnis, zeigt einen sehr starken Effekt der Temperatur (y_1) auf den Lachgaszerfall. Der Einfluss der Verweilzeit (y_2) und der Feuchte (y_3) spielen, im Vergleich zur Temperatur, eine unwesentlichen Rolle. Die gegenseitigen Beeinflussungen (y_{12} , y_{13} , y_{23} , y_{123}) haben geringe Auswirkungen auf den Umsatz.

Tabelle 4.3: Pareto-Design und Auswertung der Daten;
 $T_m=910^\circ\text{C}$, $t_m=1.5\text{sec}$, $\xi_m=4.1\text{vol}\%$ $\Delta T=30^\circ\text{C}$ $\Delta t_v=1.0\text{sec}$, $\Delta\chi=3.1\text{vol}\%$

x_1	x_2	x_3	x_{12} ($x_1 \cdot x_2$)	x_{13} ($x_1 \cdot x_3$)	x_{23} ($x_2 \cdot x_3$)	x_{123} ($x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$)	U Umsatz	y_1 ($U \cdot x_1$)	y_2 ($U \cdot x_2$)	y_3 ($U \cdot x_3$)	y_{12} ($U \cdot x_{12}$)	y_{13} ($U \cdot x_{13}$)	y_{23} ($U \cdot x_{23}$)	y_{123} ($U \cdot x_{123}$)
-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	43.19	-43.19	-43.19	-43.19	43.19	43.19	43.19	-43.19
-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	47.59	-47.59	-47.59	47.59	47.59	-47.59	-47.59	47.59
-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	47.91	-47.91	47.91	-47.91	-47.91	47.91	-47.91	47.91
-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	48.25	-48.25	48.25	48.25	-48.25	-48.25	48.25	-48.25
+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	87.83	87.83	-87.83	-87.83	-87.83	-87.83	87.83	87.83
+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	91.93	91.93	-91.93	91.93	-91.93	91.93	-91.93	-91.93
+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	91.71	91.71	91.71	-91.71	91.71	-91.71	-91.71	-91.71
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	94.14	94.14	94.14	94.14	94.14	94.14	94.14	94.14
Effekt ^a								88.70	5.70	5.60	0.18	0.45	-1.4	0.60

^aDer jeweilige Einzeleffekt wird durch $\frac{\text{Einzeleinfluss}}{\text{Gesamteinfluss}} = \sum_{m=1}^8 (U_m \cdot x_{i,m}) / \left(4 \cdot \sum_{n=1}^3 y_n \right)$ gebildet.

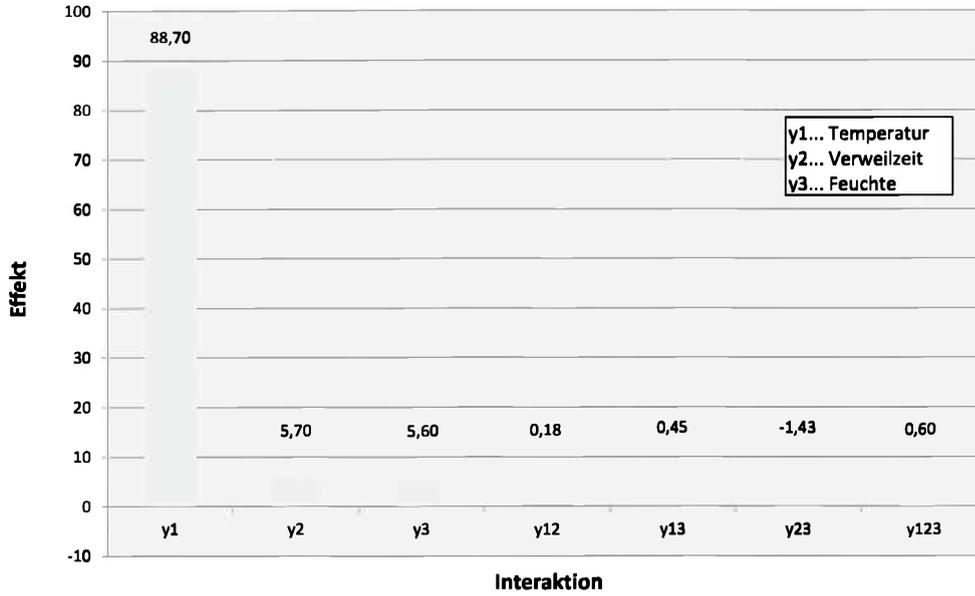


Abbildung 4.4: Graphische Darstellung der Pareto-Auswertung bei:
 $T_m=910^\circ\text{C}$, $t_m=1.5\text{sec}$, $\chi_m=4.1\text{vol}\%$ $\Delta T=30^\circ\text{C}$ $\Delta t_v=0.5\text{sec}$, $\Delta\chi=3.1\text{vol}\%$

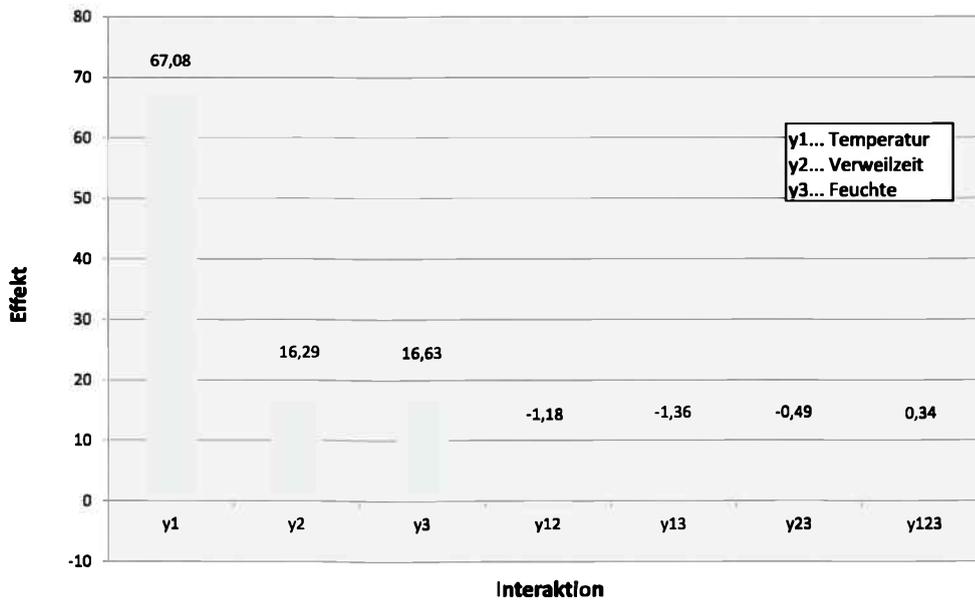


Abbildung 4.5: Graphische Darstellung der Pareto-Auswertung bei:
 $T_m=960^\circ\text{C}$, $t_m=1.5\text{sec}$, $\chi_m=4.1\text{vol}\%$ $\Delta T=20^\circ\text{C}$ $\Delta t_v=0.5\text{sec}$, $\Delta\chi=3.1\text{vol}\%$

Der Vergleich zwischen Bereich I, der den Umsatz bei einer Temperatur von 910°C betrachtet, und Bereich II, der den Umsatz bei 960°C umfasst, zeigt eine leichte Veränderung der Einflüsse. Geht man vom schlechtesten Umsatzergebnis (gemessen bei $T=880^{\circ}\text{C}$, $t_v=1.0\text{sec}$ und $\chi=1\text{vol}\%$) aus und ändert man die drei Parameter auf $T=940^{\circ}$, $t_v=2.0\text{sec}$ und $\chi=7.26\text{vol}\%$, wird eine Umsatzerhöhung von mehr als 50% festgestellt.

Aus Tabelle 4.3 kann man die durchschnittlichen einzelnen Beiträge zum Effekt in Prozent ablesen. Der Einfluss der einzelnen Parameter, z.B.: der Verweilzeit, wurde wie folgt berechnet.

Umsatzdifferenz bei $T=880^{\circ}\text{C}$ und $\chi=1\text{vol}\%$ von $t_v=1.0\text{sec}$ auf $t_v=2.0\text{sec}$,

Umsatzdifferenz bei $T=880^{\circ}\text{C}$ und $\chi=7.26\text{vol}\%$ von $t_v=1.0\text{sec}$ auf $t_v=2.0\text{sec}$,

Umsatzdifferenz bei $T=940^{\circ}\text{C}$ und $\chi=1\text{vol}\%$ von $t_v=1.0\text{sec}$ auf $t_v=2.0\text{sec}$ und

Umsatzdifferenz bei $T=940^{\circ}\text{C}$ und $\chi=7.26\text{vol}\%$ von $t_v=1.0\text{sec}$ auf $t_v=2.0\text{sec}$.

Diese vier Umsatzänderungen hervorgerufen durch die Verweilzeit wurden gemittelt. Das Selbe wurde mit der Temperatur und der Feuchte durchgeführt. Die jeweiligen durchschnittlichen Veränderungen des Umsatzes wurden addiert und ergaben die Umsatzänderung vom unteren Messpunkt zum oberen Messpunkt. Im Falle der Auswertung in Tabelle 4.2 würde bei der Änderung der Parameter der Umsatz von 43.19% um 50.35% steigen.

Teilt man die Einzeleinflüsse durch den Gesamteinfluss wird der Effekt des jeweiligen Parameters in Prozent veranschaulicht.

Im beschriebenen Beispiel macht die Temperatur 88.70% des gesamten Effekts aus. Die Verweilzeit und die Feuchte liegen mit 5.70% und 5.60% gleich auf, aber deutlich hinter dem der Temperatur.

Die Auswertung im Bereich II, zu sehen in Abbildung 4.5, ergab einen erhöhten Effekt der Feuchte ($y_3=16.63\%$) sowie der Verweilzeit ($y_2=16.29\%$) auf die Umsatzleistung. Der Effekt durch die Temperatur ($y_1=60.08\%$) ist im Bereich II etwas geringer als im Bereich I ($y_1=88.70\%$). Außerdem vermindern die Feuchte und die Verweilzeit die Auswirkung der Temperatur gering (y_{12} und y_{13}). Der Gesamteinfluss blieb jedoch positiv. Das bedeutet, dass eine gleichzeitige Erhöhung der Temperatur und z.B.: der Verweilzeit einen geringeren Effekt, als eine alleinige Erhöhung der Temperatur (um den selben Wert) hat. Auf Grund der Arrhenis-Gleichung 4.1, zu erwarten dass die Temperatur den größten Einfluss auf den Zerfall haben wird. Auch der Effekt der Verweilzeit zeigte einen gewissen Einfluss. Der Unterschied zwischen $t_v=1.0\text{sec}$ und $t_v=2.0\text{sec}$ ist eindeutig vorhanden. Je länger die Reaktanden bei diesen Temperaturen ausgesetzt sind, desto besser und vollständiger ist der Zerfall. Eine Mindest-Verweildauer konnte anhand dieser Messungen nicht festgestellt werden. Die Arbeit von Löffler [10] betrachtet einen ähnlichen Versuchsaufbau bei

geringeren Verweilzeiten ($t_v=0.3\text{sec}$). In seiner Arbeit wird bei einer Temperatur von $T=900^\circ\text{C}$, einer Verweilzeit von $t_v=0.264\text{sec}$ und $\chi=2.23\text{vol}\%$ eine Zersetzung von 5% gemessen. In dieser Arbeit wurde bei $T=910^\circ\text{C}$ und $\chi=1\text{vol}\%$ ein Zerfall von 66.22% ($t_v=1.0\text{sec}$) bzw. 75.87% ($t_v=2.0\text{sec}$) festgestellt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Verweilzeit eine wichtige Rolle bei der Zersetzung spielt, deren Einfluss jedoch ab einem Bereich von einer Sekunde nicht mehr so stark ausgeprägt ist.

Die Feuchte wirkt in geringem Maß positiv auf den Umsatz und ist kein Hindernis im Bezug auf die Lachgas-Zersetzung. Bei einem Einsatz von Katalysatoren muss sie aber berücksichtigt werden. Befinden sich wasserlösliche Stoffe im Abgas muss bei einer Unterschreitung des Taupunktes mit Ablagerungen und Korrosion gerechnet werden. Gegebenenfalls sollte das Abgas entfeuchtet werden.

Eine weitere statistische Methode zur Auswertung der Messergebnisse ist das *Central Composite Design* (CCD). Durch die Messung vorgeschriebener Punkte versucht man ein Modell 2.Ordnung zu erhalten das den Einfluss und die Interaktion mehrerer Parameter beschreibt. Diese Methode soll den Messaufwand verringern und einen vollständigen Versuchsplan umgehen. Untere einem vollständigen Versuchsplan versteht man das Durchspielen aller möglichen Kombinationen. Als Beispiel sei ein vollständiger Versuchsplan mit vier Faktoren mit jeweils drei Messungen genannt, diese würde insgesamt $3^4=81$ Versuche erfordern. In Abbildung 4.6 wird die schematische Anordnung der benötigten Messpunkte dargestellt. Für die Erstellung der Gleichung werden 15 Messergebnisse von vorgegebenen Parametereinstellungen benötigt. Ein Messpunkt in der Mitte, acht Messpunkte an den Ecken eines gedachten Würfels und weitere sechs auf einer Kugel die den Würfel umhüllt. Der Abstand der Messpunkte auf der Kugeloberfläche beträgt $a=1.215$. Durch die Auswertung sollen alle Punkte innerhalb der Messungen beschrieben werden können.

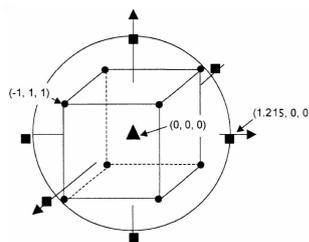


Abbildung 4.6: Messpunkte des Central Composit Design

Die in Abbildung 4.7 dargestellte Tabelle zeigt die Auswertung der Messergebnisse und die Erstellung des Central Composite Designs für den Bereich um 960°C .

Der Versuchsplan in Abbildung 4.7 gibt die Einstellungen vor, bei denen der Umsatz gemessen werden muss. Dieser wird in das vorgeschriebene Ergebnis (Variable y_{z_0}) eingetragen.

Central Composite n=3 a = 1,215

Versuchsplan			Transformierte Variable									Ergebnis										
x ₁	x ₂	x ₃	z ₀	z ₁	z ₂	z ₃	z ₁₂	z ₁₃	z ₂₃	z ₁₁	z ₂₂	z ₃₃	yz ₀	yz ₁	yz ₂	yz ₃	yz ₁₂	yz ₁₃	yz ₂₃	yz ₁₁	yz ₂₂	yz ₃₃
-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	0,27	0,27	0,27	-87,83	-87,83	-87,83	87,83	87,83	87,83	87,83	23,69	23,69	23,69
1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	0,27	0,27	0,27	98,40	-98,40	-98,40	-98,40	-98,40	-98,40	98,40	26,54	26,54	26,54
-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	0,27	0,27	0,27	-91,71	91,71	-91,71	-91,71	91,71	91,71	-91,71	24,73	24,73	24,73
1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	99,24	99,24	-99,24	99,24	-99,24	-99,24	99,24	26,77	26,77	26,77
-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	0,27	0,27	0,27	-91,93	-91,93	91,93	91,93	-91,93	-91,93	91,93	24,79	24,79	24,79
1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	0,27	0,27	0,27	99,10	-99,10	99,10	-99,10	99,10	-99,10	99,10	26,73	26,73	26,73
-1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	0,27	0,27	0,27	-94,14	94,14	94,14	-94,14	-94,14	94,14	94,14	25,39	25,39	25,39
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,27	0,27	0,27	99,64	99,64	99,64	99,64	99,64	99,64	99,64	26,87	26,87	26,87
-1,2	0	0	1	-1,2	0	0	0	0	0	0,75	-0,73	-0,73	-105,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	64,58	-63,15	-63,15
1,2	0	0	1	1,22	0	0	0	0	0	0,75	-0,73	-0,73	120,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	74,11	-72,46	-72,46
0	-1,2	0	1	0	-1,2	0	0	0	0	0	-0,73	0,75	-0,73	0,00	-112,24	0,00	0,00	0,00	0,00	-67,44	68,98	-67,44
0	1,2	0	1	0	1,22	0	0	0	0	0	-0,73	0,75	-0,73	0,00	119,45	0,00	0,00	0,00	0,00	-71,77	73,40	-71,77
0	0	-1,2	1	0	0	-1,2	0	0	0	0	-0,73	-0,73	0,75	0,00	0,00	-113,04	0,00	0,00	0,00	-67,92	-67,92	69,47
0	0	1,2	1	0	0	1,22	0	0	0	0	-0,73	-0,73	0,75	0,00	0,00	118,36	0,00	0,00	0,00	-71,12	-71,12	72,74
0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	-0,73	-0,73	-0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-70,30	-70,30	-70,30
Summe z			15	11	11	11	8	8	8	4,36	4,36	4,36	1424,93	46,27	14,68	12,94	-4,71	-5,45	-1,97	-4,34	2,94	2,60
x _i *			b ₀									b ₁ b ₂ b ₃ b ₁₂ b ₁₃ b ₂₃ b ₁₁ b ₂₂ b ₃₃										
x ₁ *=			0,00									95,00 4,22 1,34 1,18 -0,59 -0,68 -0,25 -1,00 0,67 0,60										
x ₂ *=			0,00																			
x ₃ *=			0,00																			
0,00 Gleichungen sollen 0 werden												Temperatur 936 940 980 984 ΔT = 20										
b ₁ +2b ₁₁ x ₁ *+b ₁₂ x ₂ *+b ₁₃ x ₃ *= 0												Verweilzeit 0,89 1,00 2,00 2,11 Δt _v = 0,5										
b ₂ +b ₁₂ x ₁ *+2b ₂₂ x ₂ *+b ₂₃ x ₃ *= 0												Feuchte 0,33 1,00 7,26 7,93 Δχ = 3,13										
b ₃ +b ₁₃ x ₁ *+b ₂₃ x ₂ *+2b ₃₃ x ₃ *= 0												-a -1 0 1 a										
Optimum:												Umsatz-Berechnung										
Temperatur			1002									T 940 x1 -1										
Verweilzeit			1,47									t _v 1 x2 -1										
Feuchte			4,71									F 1 x3 -1										
												Umsatz 87,01										

Abbildung 4.7: Abbildung der Tabelle für die CCD-Koeffizientenberechnung

Für $x_1=1$, $x_2=-1$ und $x_3=-1$ wurde dementsprechend bei einer Temperatur von $T=980^\circ\text{C}$, einer Verweilzeit von $t_v=1.0\text{sec}$ und einer Feuchte von $\chi=1.0\text{vol}\%$ die Messung mit dem Umsatzergebnis von $yz_0=98.40\%$, durchgeführt.

Die Berechnung der Koeffizienten wird mit Hilfe folgender Formeln durchgeführt:

$$\begin{array}{ll} \text{Transformierte Variable:} & z_i = x_i \\ & z_{ij} = z_i \cdot z_j \quad \text{bzw.} \quad z_{ii} = z_i^2 - \frac{z_{ii}^2}{z_0^2} \\ \text{Hilfs-Variable:} & y_{z_i} = y_{z_0} \cdot z_i \quad \text{bzw.} \quad y_{z_{ij}} = y_{z_0} \cdot z_{ij} \\ \text{Koeffizienten:} & b_i = \frac{\sum y_{z_i}}{\sum z_i^2} \quad \text{bzw.} \quad b_{ij} = \frac{\sum y_{z_{ij}}}{\sum z_{ij}^2} \end{array}$$

Die daraus berechneten Koeffizienten b_i bzw. b_{ij} können in drei Gleichungen überführt werden. Diese Gleichungen ergeben sich aus der partiellen Ableitung der vollen quadratischen Modellgleichung für drei abhängige Variablen.

$$\begin{array}{ll} \text{Gleichungen:} & \nabla f = \text{grad}(f) = \frac{\partial f}{\partial x_1} + \frac{\partial f}{\partial x_2} + \frac{\partial f}{\partial x_3} \\ \text{mit:} & f = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 \\ & + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 \\ & + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2 \\ \\ \text{Gl 1:} & \frac{\partial f}{\partial x_1} = b_1 + 2 \cdot b_{11} \cdot x_1^* + b_{12} \cdot x_2^* + b_{13} \cdot x_3^* \\ \text{Gl 2:} & \frac{\partial f}{\partial x_2} = b_2 + b_{12} \cdot x_1^* + 2 \cdot b_{22} \cdot x_2^* + b_{23} \cdot x_3^* \\ \text{Gl 3:} & \frac{\partial f}{\partial x_3} = b_3 + b_{13} \cdot x_1^* + b_{23} \cdot x_2^* + 2 \cdot b_{33} \cdot x_3^* \quad (4.3) \end{array}$$

Für die Messungen des Lachgasumsatzes wurden wie zuvor bei der Pareto-Analyse zwei Bereiche (910°C und 960°C) untersucht. Die nachfolgenden Grafiken, Abbildung 4.8 und 4.9, zeigen die Auswertungen der beiden Bereiche und die Wechselwirkungen der Faktoren untereinander.

Es bestätigte sich wieder, dass der Einfluss der Temperatur am größten ist. Die beiden Faktoren Verweilzeit und Feuchte spielen erst im Bereich von 960°C eine wichtigere, jedoch im Vergleich zur Temperatur, immer noch untergeordnete Rolle.

Die aus dem CCD gewonnenen Beiwerte sind Koeffizienten einer Gleichung die verwendet werden um den Umsatz bei gegebenen Werten zu berechnen. Sie dienen weiter als Grundlage für ein Modell zur Umsatzberechnung. Die Modelle, in weiterer Folge als Modell910 für den Bereich um 910°C und Modell960 für den Bereich um 960°C bezeichnet, werden mit den Messergebnissen und deren Mittelwerte verglichen und in Abbildung 4.10 und 4.11 dargestellt.

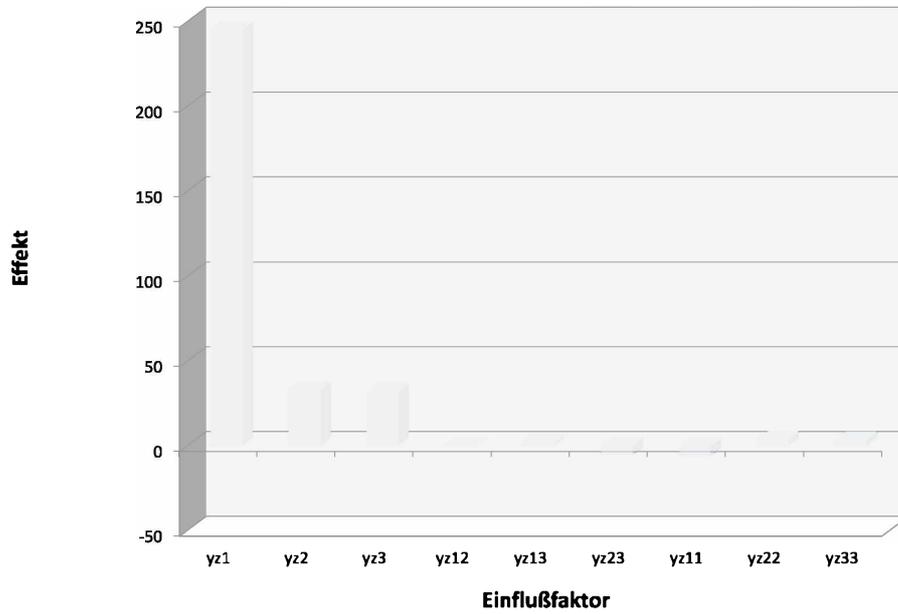


Abbildung 4.8: Graphische Darstellung der CCD-Auswertung bei:
 $T_m=910^\circ\text{C}$, $t_m=1.5\text{sec}$, $\chi_m=4.1\text{vol}\%$ $\Delta T=30^\circ\text{C}$ $\Delta t_v=0.5\text{sec}$, $\Delta\chi=3.1\text{vol}\%$

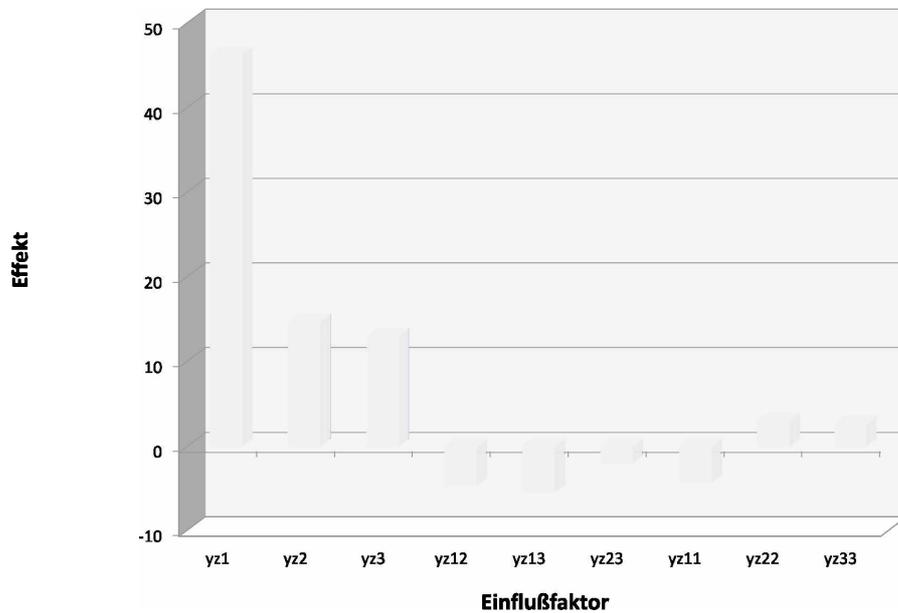


Abbildung 4.9: Graphische Darstellung der CCD-Auswertung bei:
 $T_m=960^\circ\text{C}$, $t_m=1.5\text{sec}$, $\chi_m=4.1\text{vol}\%$ $\Delta T=20^\circ\text{C}$ $\Delta t_v=0.5\text{sec}$, $\Delta\chi=3.1\text{vol}\%$

4.4 Erstellen von Berechnungsmodellen

Die drei Gleichungen 4.3 sind die partiellen Ableitungen der Formel f , sie beschreiben den Grad des jeweiligen Einflusses. Die erste Gleichung (Gl 1) beschreibt den Einfluss der Temperatur, Gl 2 den der Verweilzeit und Gl 3 den der Feuchte. Die Nullsetzung der ersten Ableitung ergibt ein Extremum das ein Minimum bzw. ein Maximum beschreibt. Um das Extremum für die Formel, welches also das Optimum für den Umsatz, in diesem Fall zu finden, muss die Quadratsumme der partiellen Ableitungen null gesetzt werden. Nach Lösen der Gleichungen erhält man mit den Werten x_1^* , x_2^* und x_3^* die Bedingungen für dieses Extremum. Da jede Gleichung von allen drei Parametern abhängt, ist das Lösen der Gleichung aufwendig, kann aber durch die *Solve*-Funktion von Excel schnell gelöst werden. Da die Formel durch drei Parameter eine Fläche beschreibt, kann es ein Problem bei der Extremwertbestimmung geben. Es besteht die Möglichkeit eines lokalen Extremwerts (Anhang A.2). In Folge werden zwei statistische Modelle und ein Modell auf Basis der Arrhenius-Gleichung erstellt.

4.4.1 Modelle durch statistische Auswertung

Das erste Modell umschreibt den Umsatz in einem Bereich von 880°C - 940°C und Verweilzeiten von 1.0sec - 2.0sec, der Feuchtegehalt kann zwischen 1vol% und 7.2 vol% liegen. Es wurde auf Basis des Central Composite Design erstellt, die Beiwerte wurden aus den notwendigen Mittelwerten der Messergebnisse gewonnen.

Im gültigen Bereich werden die Messpunkte und die Mittelwerte ohne größere Abweichungen von dem jeweils gültigen Modell beschrieben. Das Modell910 beschreibt vor allem den Umsatz in dem unteren Temperaturbereich. Für Werte die über den Grenzen sind werden keine plausiblen Ergebnisse erzielt.

Für industrielle Anwendungen ist das Modell910 uninteressant, da der Umsetzungsgrad des Lachgases nur knapp 90% erreicht und damit in einem Bereich liegt der großtechnisch nicht sehr sinnvoll ist.

Das zweite Modell, Modell960 wurde im Prinzip genauso wie das Modell910 erstellt. Sein Mittelwert liegt um 40°C höher und beschreibt einen Bereich der an die obere Grenze des Modell910 anschließt. Beide Modelle zeigen anhand der Steigung der Flächen in Abbildung 4.10 und 4.11 den bereits durch das Pareto-Chart beschriebenen unterschiedlichen Einfluss der Temperatur auf den Umsatz. Große Auswirkungen werden durch einen steilen Anstieg gekennzeichnet. Modell910 und Modell960 sind gute Approximationen für die jeweils gültigen Bereiche und erlauben eine Berechnung des Umsatzes bei bekannter Feuchte, Verweilzeit und Temperatur. Wie schon erwähnt muss die Funktion auf der die Modelle beruhen kein globales Extremum aufweisen. Anhand der Darstellung der Modelle in Abbildung 4.10 und 4.11 wird jedoch kein lokales Extremum (außer an den Randgebieten) festgestellt.

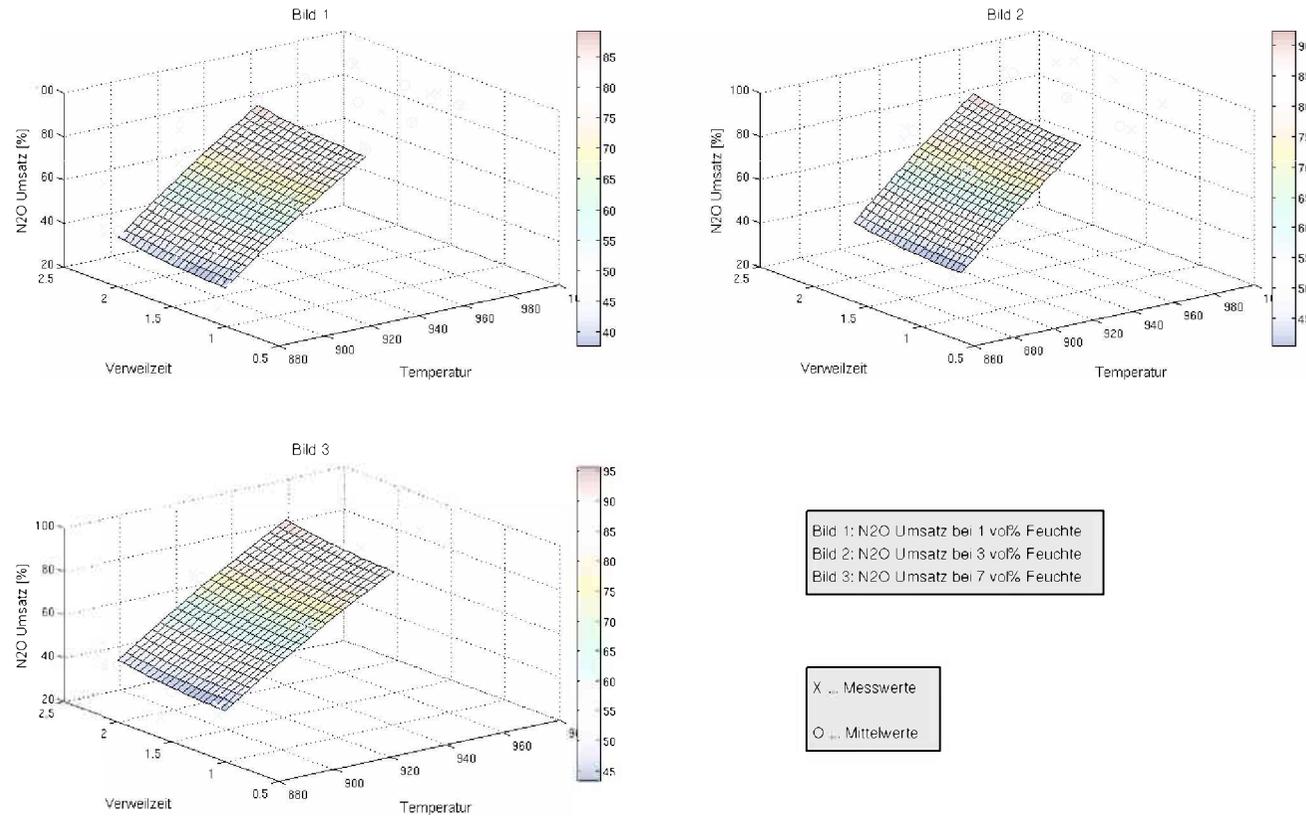


Abbildung 4.10: Darstellung der Messpunkte der Mittelwerte und der CCD-Modellfläche der N₂O-Zersetzung für den Temperaturbereich 910°C±30°C bei unterschiedlicher Feuchte und Verweilzeit des Rohgases

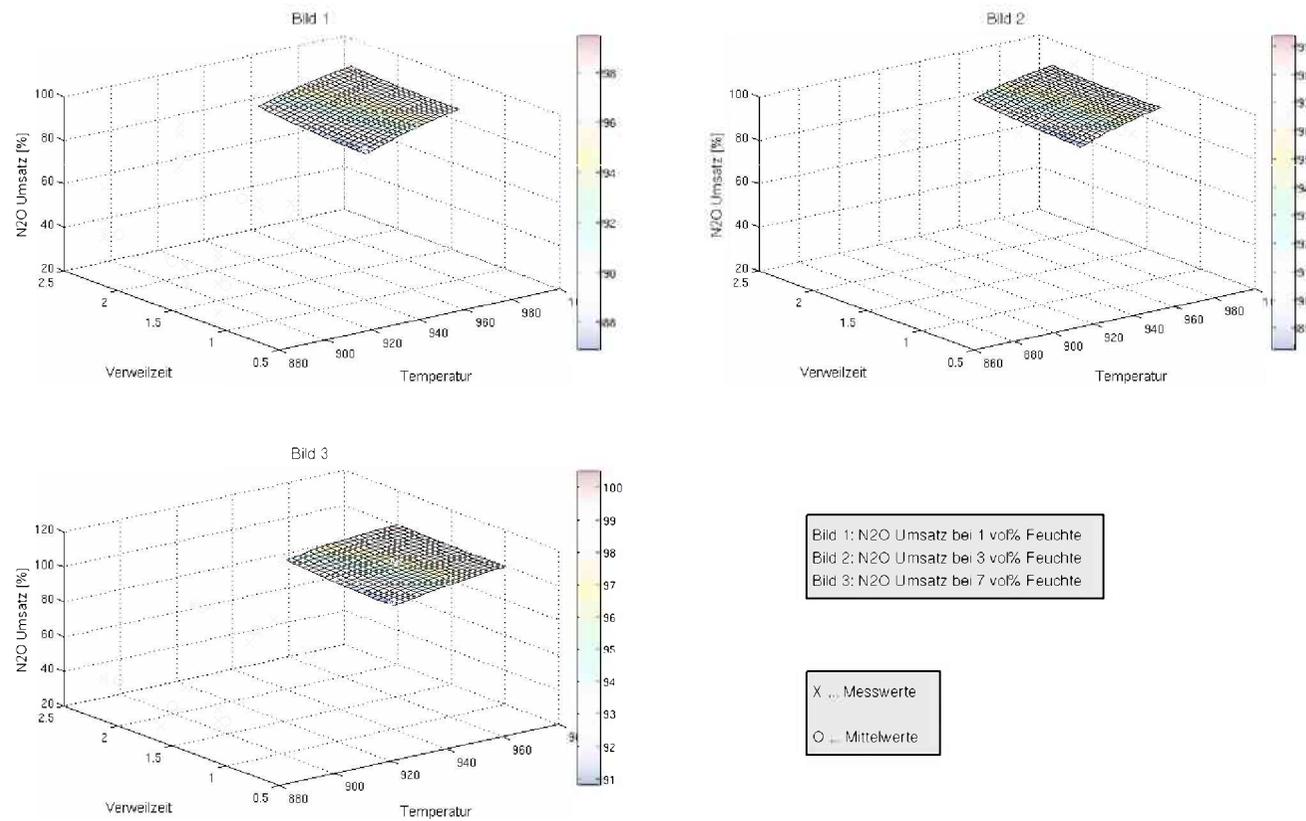


Abbildung 4.11: Darstellung der Messpunkte der Mittelwerte und der CCD-Modellfläche der N₂O-Zersetzung für den Temperaturbereich 960°C±20°C bei unterschiedlicher Feuchte und Verweilzeit des Rohgases

4.4.2 Modell nach physikalischen Grundlagen

Da Modell910 und Modell960 nur eine begrenzte Gültigkeit haben und sich auf statistische Werte berufen, wurde ein drittes Modell mit der Bezeichnung Modell3 erstellt. Da die Basis des Modells die Auswertung der Aktivierungsenergie und der Geschwindigkeitskonstanten ist, wird das Modell über einen größeren Geltungsbe- reich verfügen. Für die Erstellung des Modells wird Gleichung (4.2) umgeformt. Bei bekannter Geschwindigkeitskonstante k kann nach jeder Zeit t die aktuelle Konzen- tration berechnet werden.

$$\text{Aus Gleichung 4.2 folgt:} \quad c_t = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (4.4)$$

$$\text{bzw.:} \quad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \left(\frac{c_0}{c_t} \right) \quad (4.5)$$

Da die Reaktion 1.Ordnung ist gilt die in Tabelle 4.1 gezeigte Beziehung zwischen Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ und Geschwindigkeitskonstante k . Daraus lässt sich mit Gleichung 4.5 die Beziehung zu $\tau_{1/2}$ herstellen.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2) \cdot t}{\ln \left(\frac{c_0}{c_t} \right)} \quad (4.6)$$

Diese Halbwertszeiten sind von der Temperatur abhängig. Aus der Auftragung der logarithmierten Halbwertszeiten $\log(\tau_{1/2})$ gegen den jeweilig dazugehörigen Kehrwert der Temperatur $\frac{1}{T}$ lässt sich die Beziehung zwischen Temperatur und Halbwertszeit ermitteln.

In Abbildung 4.12 wird $\tau_{1/2}$ für drei unterschiedliche Verweilzeiten bei einer Feuchte von 7.26vol% aufgetragen. Aus diesem Diagramm kann für jede beliebige Temperatur innerhalb des Gültigkeitsbereiches die Geschwindigkeitskonstante abgelesen werden. Aus den jeweiligen Geradengleichungen kann durch die Formel 4.7 die Halbwertszeit ausgerechnet werden.

$$\tau_{1/2} = 10^{k_x/T+d} \quad (4.7)$$

Aus der Kombination der Gleichungen 4.7 und 4.6 folgt Gleichung 4.8.

$$k = \frac{\ln(2)}{10^{k_x/T+d}} \quad (4.8)$$

Für die aktuelle Konzentration ergibt sich beim Einsetzen von Gleichung 4.8 in 4.4 folgende Formel:

$$\begin{aligned} c_t &= c_0 \cdot e^{-\ln(2) \cdot (10^{k_x/T+d})^{-1} \cdot t} \\ &= c_0 \cdot 0.5^{(10^{k_x/T+d})^{-1} \cdot t} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Für die Berechnung des Umsatzes gilt die Formel:

$$\text{Umsatz} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100\% \quad (4.10)$$

Wird für aktuelle Konzentration c_t Gleichung 4.9 verwendet, berechnet sich der Umsatz wie folgt:

$$\text{Umsatz} = \left[1 - 0.5 \left(10^{kz/T+d} \right)^{-1} \cdot t \right] \cdot 100\% \quad (4.11)$$

Der Umsatz ist nach Gleichung 4.11 abhängig von der Temperatur, der Zeit und einer Geradengleichung die aus den Beziehungen zwischen der logarithmierten Halbwertszeit und der Temperatur hervorgeht.

Wie in Abbildung 4.12 zu sehen ist, konnten bei 7.26vol% Feuchte aus drei verschiedenen Verweilzeiten Geradengleichungen abgelesen werden. Diese Gleichungen gelten für die Verweilzeiten von $t_v=1.0\text{sec}$, $t_v=1.5\text{sec}$ und $t_v=2.0\text{sec}$, und können in die Umsatzformel nach Gleichung 4.11 eingesetzt werden. Liegt die für die Umsatzberechnung gewünschte, Verweilzeit zwischen einem dieser Werte, wird eine lineare Interpolation zwischen den beiden nächsten Gleichungen durchgeführt. Dadurch, dass der Umsatz von der Temperatur und der Verweilzeit abhängig ist, wird ebenso wie in den andern Modellen eine Umsatzfläche aufgespannt. Zusätzlich erwirkt die Feuchte einen Einfluss der wieder andere Gleichungen hervorbringt. So ergibt sich für jede Feuchte eine zusätzliche Fläche. Um das Modell der Realität so gut wie möglich anzupassen, wurden neun Gleichungen aus der $\log(\tau_{1/2}) - \frac{1}{T}$ Beziehung für Modell3 verwendet. Die Berechnung des Umsatzes ist so von drei Parametern abhängig.

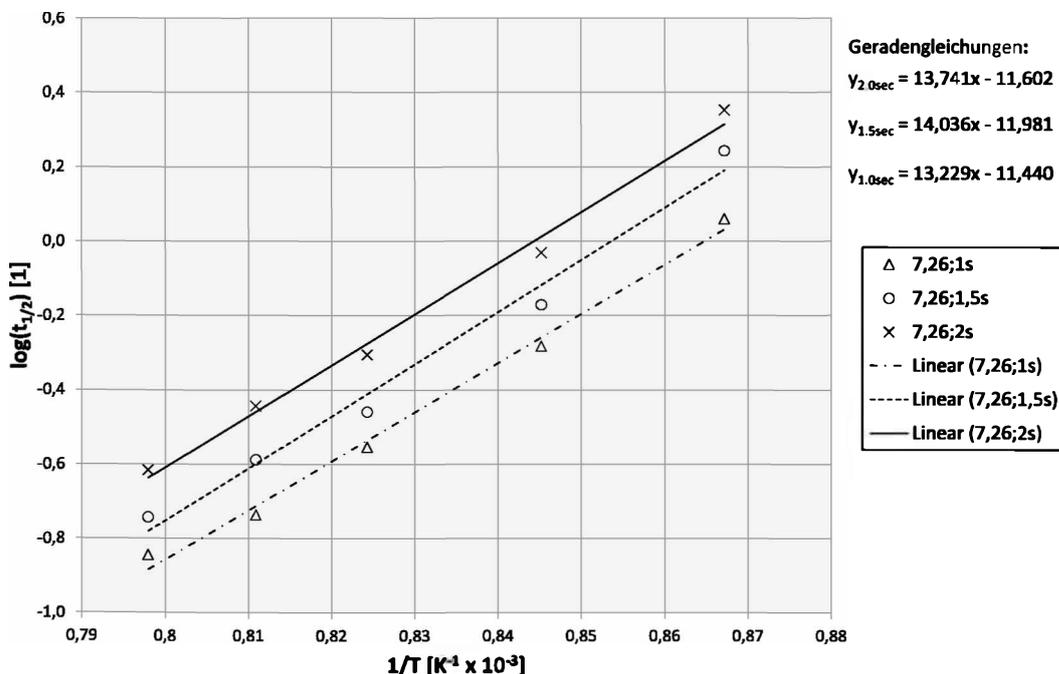


Abbildung 4.12: Linearisierte Beziehung zwischen der logarithmischen Halbwertszeit $\log(\tau_{1/2})$ und dem Kehrwert der Temperatur bei einer Rohgasfeuchte von $\chi=7.26\text{vol}\%$ für unterschiedliche Verweilzeiten

Mit Hilfe der Software MATLAB wurde ein Berechnungsprogramm erstellt das bei Eingabe der Temperatur, der Verweilzeit und der möglichen Feuchte den zu erwartende Umsatz in Prozent berechnet. Dieses Modell besitzt, wie aus Tabelle 4.4 zu entnehmen, den größten Gültigkeitsbereich.

Tabelle 4.4: Gültigkeitsbereiche der Modelle

		Modell910	Modell960	Modell3
T_{min}	[°C]	880	940	880
T_{max}		940	980	980
$t_{v,min}$	[sec]	1.0	1.0	1.0
$t_{v,max}$		2.0	2.0	2.0
χ_{min}	[vol%]	1.0	1.0	1.0
χ_{max}		7.26	7.26	7.26

Abbildung 4.14 stellt den gesamten Gültigkeitsbereich des dritten Modelles dar. Wie auch bei den anderen Modellbetrachtungen sind die Messwerte und die gebildeten Mittelwerte zum Vergleich in das Diagramm eingetragen. Das Modell3 zeigt als einziges eine gute Stabilität in den unteren, sowie den oberen Temperaturbereichen. Selbst in den Bereichen außerhalb der Gültigkeit werden plausible Werte, wie Abbildung 4.13 zeigt, berechnet.

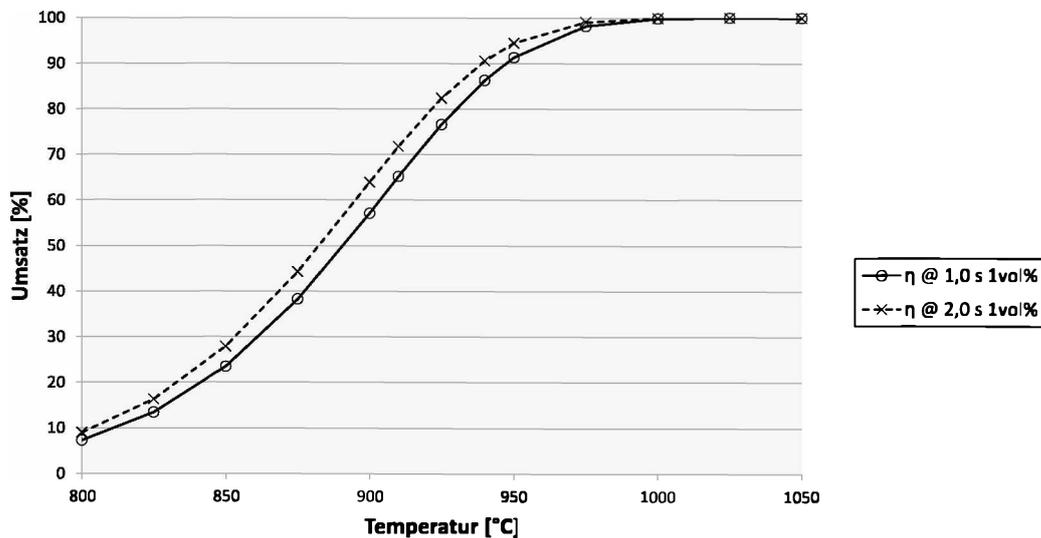


Abbildung 4.13: Zersetzung von Lachgas in Abhängigkeit der Temperatur erstellt mit Modell3 für $t_v=1.0\text{sec}$ und $t_v=2.0\text{sec}$ bei einer Feuchte von $\chi=1\text{vol\%}$

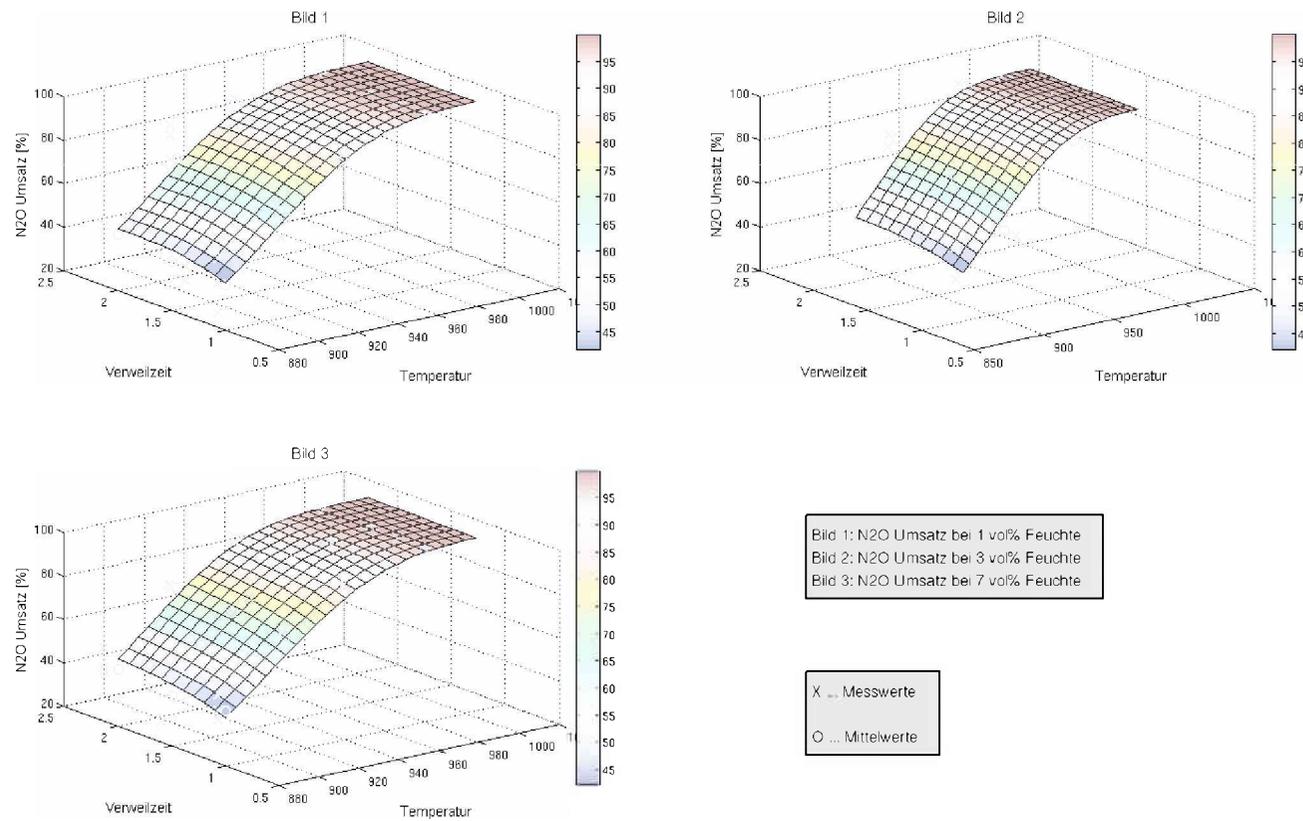


Abbildung 4.14: Darstellung der Lachgaszersetzung in Abhängigkeit der Temperatur und Verweilzeit bei unterschiedlicher Feuchte nach Modell3

Kapitel 5

Bewertung der Parameter auf die Stickoxid-Bildung

Wie schon in Kapitel 2.4.3 besteht die Lachgas-Zersetzung aus mehreren Reaktionen (2.15 - 2.19). Neben der Hauptreaktion (Zersetzung von N_2O in seine Bestandteile N_2 und O_2) wird ein verhältnismäßig geringer Teil des Lachgases in Nebenreaktionen verbraucht. Die Endprodukte dieser Nebenreaktionen sind NO und NO_2 . Das Gemisch dieser Nitrose-Gase wird als NO_x bezeichnet. Die Emission von NO_x wird durch Richtlinien [4] beschränkt und unterliegt strengen Grenzwerten. Daher ist es wichtig beurteilen zu können wie viel NO_x aus der thermischen Lachgas-Zersetzung hervorgeht. Neben der Auswirkung der genannten Parameter auf die N_2O -Zersetzung wurden auch deren Auswirkungen auf die NO_x -Bildung untersucht.

Bei allen Verbrennungsprozessen entsteht bei hohen Temperaturen NO_x aus dem Stickstoff der Verbrennungsluft. Abbildung 2.11 zeigt die thermische Bildung von NO_x aus z.B. in der Luft vorhandenen N_2 bei hohen Temperaturen. Da diese Reaktion erst ab ca. $1250^\circ C$ messbare Ergebnisse liefert, kann davon ausgegangen werden, dass bei Temperaturen um $1000^\circ C$, vernachlässigbar kleine Mengen NO_x thermisch gebildet werden. Weitergehend wird angenommen, dass das entstandene und gemessene NO_x aus den Versuchen nur durch die Nebenreaktionen entstanden ist.

5.1 Einfluss der Temperatur

Wie bereits erwähnt wurde vor den Analysegeräten ein Messgaskühler verwendet, da Wasser sonst die Auswertung des FTIRs beeinträchtigt. Das Reingas wurde nach dem Thermoreaktor durch den Messgaskühler geleitet und das Reingas bei $5^\circ C$ getrocknet. Nach dem Verlassen des Gaskühlers erwärmte die Umgebung das gesättigte Gas und verhinderte ein weiteres Kondensieren. Bei den Messungen mit geringer Feuchte (1vol%) wurde kaum Wasser aus dem behandeltem Gas abgeschieden. Bei höheren Feuchtegehalten, besonders bei 7.26vol%, hingegen kondensierte ungleich mehr Wasser.

Die Bildung von NO und NO₂ wurde ebenfalls mit dem FTIR gemessen und ausgewertet. Da NO₂ die Eigenschaft besitzt in Wasser zu hydrolysieren können die NO₂-Messungen bei höheren Feuchten nicht als hinreichend genau gewertet werden. Das möglicherweise entstandene NO₂ könnte auch im kondensiertem Wasser des Messgaskühlers hydrolysiert sein. Die durch das FTIR gemessenen Werte waren zu klein und zeigten keine signifikanten Wertänderungen während der Versuche. Eine Verfälschung durch äußere Einwirkungen kann nicht ausgeschlossen werden.

NO besitzt in etwa die Löslichkeit von Sauerstoff und ist daher nur gering in Wasser löslich. Die Auswertung der NO-Konzentration erfolgte parallel mit der N₂O-Messung. Es wird vermutet, dass die NO₂ bildende Nebenreaktion nach Gleichung 2.4 langsam abläuft.

Etwas schneller, jedoch im Vergleich mit der Hauptreaktion noch immer langsam, läuft die NO bildende Nebenreaktion ab. Die Auswertung der Bildung wurde, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, in Abhängigkeit der N₂O-Konzentration durchgeführt.

$$\xi_{B,NO} = \frac{n_{NO,Reingas}}{n_{N_2O,Rohgas}} \cdot 100\% = \frac{vpmNO}{vpmN_2O} \cdot 100\%$$

$$\xi_{B,NO_2} = \frac{n_{NO_2,Reingas}}{n_{N_2O,Rohgas}} \cdot 100\% = \frac{vpmNO_2}{vpmN_2O} \cdot 100\%$$

Mit erhöhten Temperaturen sollten die Reaktionen schneller verlaufen und sich mehr NO bzw. NO_x bilden. Wie bereits mehrfach erwähnt ist bei Temperaturen unter 1000°C keine thermische NO_x-Bildung aus N₂ zu erwarten. Jedes gebildete Mol NO_x stammt aus den Nebenreaktionen.

Die erfolgte Auswertung wird grafisch in Abbildung 5.1, 5.2 und 5.3 gezeigt. Die erhaltenen Messpunkte der NO₂-Bildung können gut durch eine Geradengleichung beschrieben werden, für die NO-Bildung kann eine polynomische Funktion 2. Ordnung gefunden werden, die den Messergebnissen sehr nahe kommt.

Die Auswertung der Messungen zeigte, dass sich nur wenig NO_x während der Zersetzung des Lachgases im Reaktor gebildet hat. Dies bestätigt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Haupt- und Nebenreaktion stark unterscheiden. Haupt- und Nebenreaktion benötigen die selben Edukte und stehen daher in Konkurrenz zueinander. Die Hauptreaktion ist um einiges schneller und verbraucht das Edukt N₂O so schnell das sich immer wenig NO_x in der selben Zeit bilden kann.

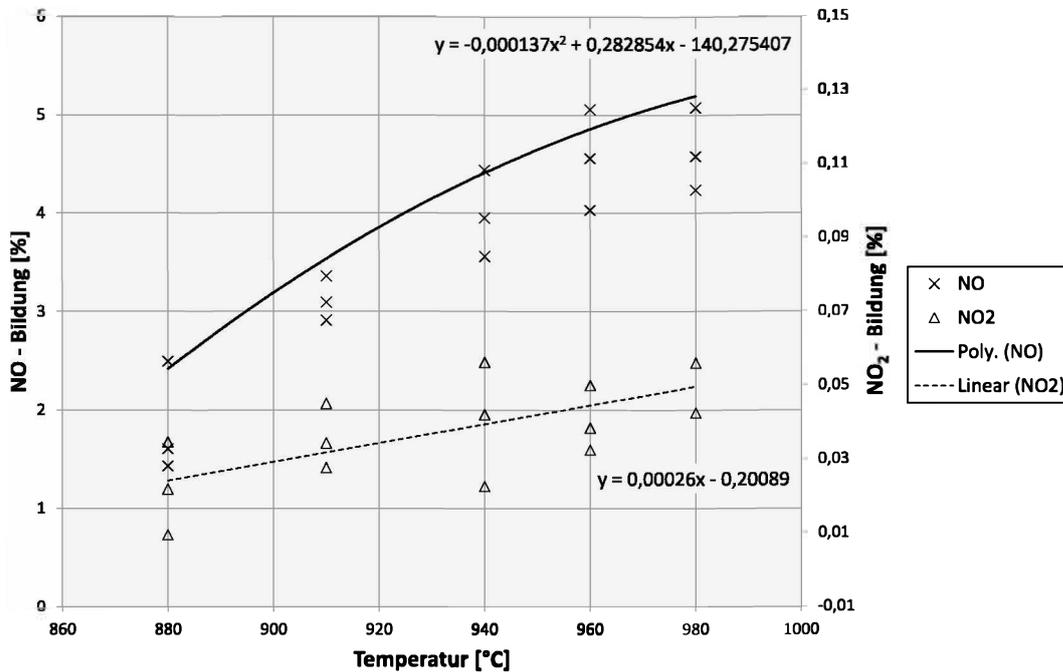


Abbildung 5.1: Bildung der Nitrose-Gase in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Feuchte von $\chi=1\text{vol}\%$

Aus der in Abbildung 5.1 gebildeten polynomischen Trendlinie¹ kann man erkennen, dass die NO-Bildung absolut steigt, bei höheren Temperaturen flacht der Anstieg leicht ab. Dies bestätigt die Vermutung, dass die N_2O -Zersetzung schneller abläuft und die NO bildende Nebenreaktion verhältnismäßig weniger Lachgas zur Verfügung hat als bei geringeren Temperaturen.

Die NO_2 -Bildung ist auch von der Temperatur abhängig, jedoch können Messfehler auf Grund der erwähnten Hydrolyse in Wasser nicht ausgeschlossen werden.

5.2 Einfluss von Wasser

Bei der Lachgaszersetzung spielte die Feuchte, mit Ausnahme bei geringen Verweilzeiten, eine untergeordnete jedoch stets positive Rolle.

Bei der NO-Bildung wurde ein viel gravierender Einfluss beobachtet und es wurde weniger NO gebildet.

¹Die Trendlinie wurde aus dem Satz einer Messung erstellt um die Gleichung für schlechte Bedingungen zu erhalten

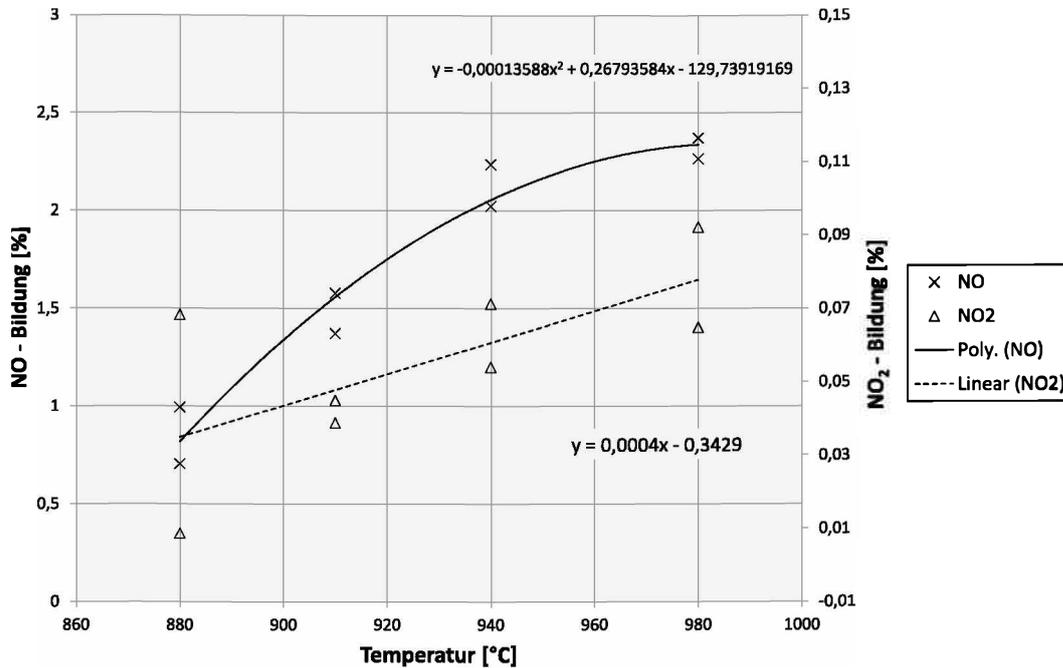


Abbildung 5.2: Bildung der Nitrose-Gase in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Feuchte von $\chi=3\text{vol}\%$

Ein Vergleich der Abbildungen zwischen den Feuchten bei 1vol% (Abbildung 5.1), 3vol% (Abbildung 5.2) und 7.26vol% (Abbildung 5.3) zeigt den wesentlichen Unterschied bei der NO-Bildung. Bei Feuchten von ca. 1vol% entsteht aus Lachgas bei 880°C etwa 2.5% NO. Mit steigender Temperatur wurde bei 980°C mehr als 5% NO-Bildung festgestellt (Abbildung 5.1). Schon bei 3vol% Wasseranteil (Abbildung 5.2) im Rohgas verringerte sich die Bildung auf <1% bei 880°C und blieb auch bei 980°C unter 2.5%. Eine weitere Erhöhung auf mehr als 7vol% (Abbildung 5.3) zeigt keine wesentlichen Veränderungen mehr.

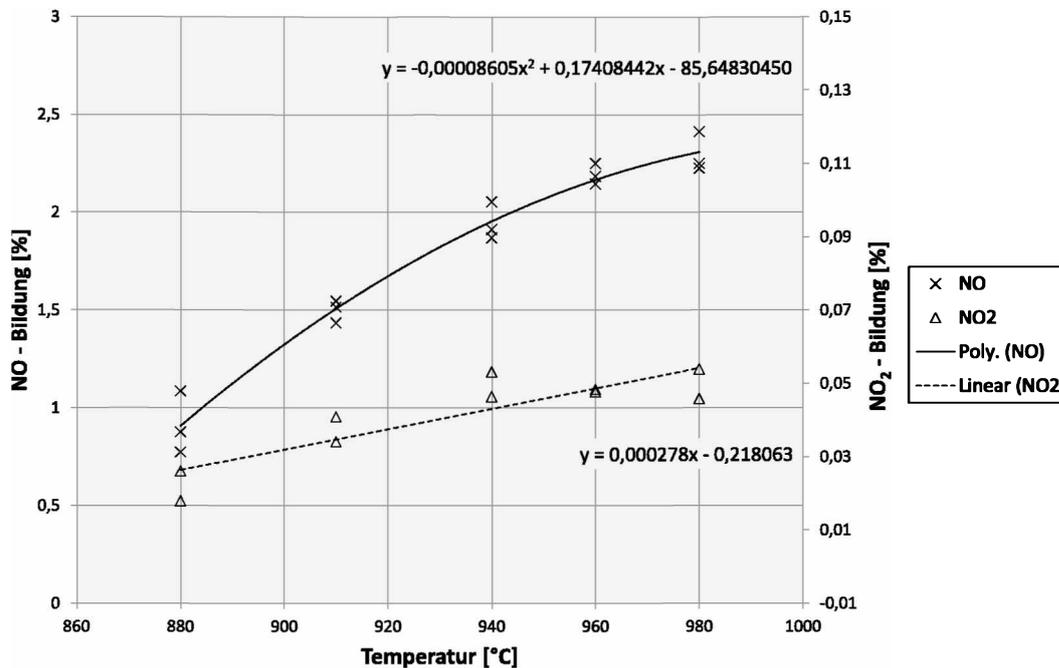


Abbildung 5.3: Bildung der Nitrose Gase in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Feuchte von $\chi=7.26\text{vol}\%$

Die Auswertung der NO_2 -Messergebnisse deutet darauf hin, dass die NO_2 -Bildung aus NO nach Gleichung 2.19 nicht vom Wassergehalt im Rohgas abhängig ist. Wegen des Messverfahrens und der Messgaskühlung kann jedoch eine Abhängigkeit trotzdem nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Dem Programm das die Umsatzraten ermittelt wurde die Berechnung der NO_x -Bildung hinzugefügt. Dazu wurden die aus den Trendlinien erhaltenen Funktionen verwendet. Die Trendlinien für die Feuchten $\geq 1\text{vol}\%$ wurden aus den Mittelwerten gebildet, dadurch bleibt der Einfluss der Verweilzeit unberücksichtigt. Die Trendlinie für $1\text{vol}\%$ Feuchte, zu sehen in Abbildung 5.1, berücksichtigte nur die höheren Werte bei einer Verweilzeit $t_v=1\text{sec}$. Dadurch liefert das Programm höhere Werte, lässt aber für eine technische Realisierung etwas Spielraum.

Das Modell3 (Grundlage für das Auslegungsprogramm) berechnet also unabhängig von der Verweilzeit die NO-Bildung die bei einer Sekunde zu erwarten wäre. In Abbildung 5.4 erkennt man die vor allem bei einer Feuchte von $3\text{vol}\%$ eintretende Überbestimmung des Modells. Bei $7.26\text{vol}\%$ Feuchte wird eine äußerst genaue Vorhersage für die NO_x -Bildung getroffen.

Für das Modell960 wurden die Verweilzeiten allerdings berücksichtigt, Abbildung 5.5 beschreibt die NO-Bildung bei unterschiedlicher Feuchte in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit. Die errechneten Werte stimmen gut mit den Messwerten überein und es sind nur geringe Abweichungen in gültigen Bereich festzustellen.

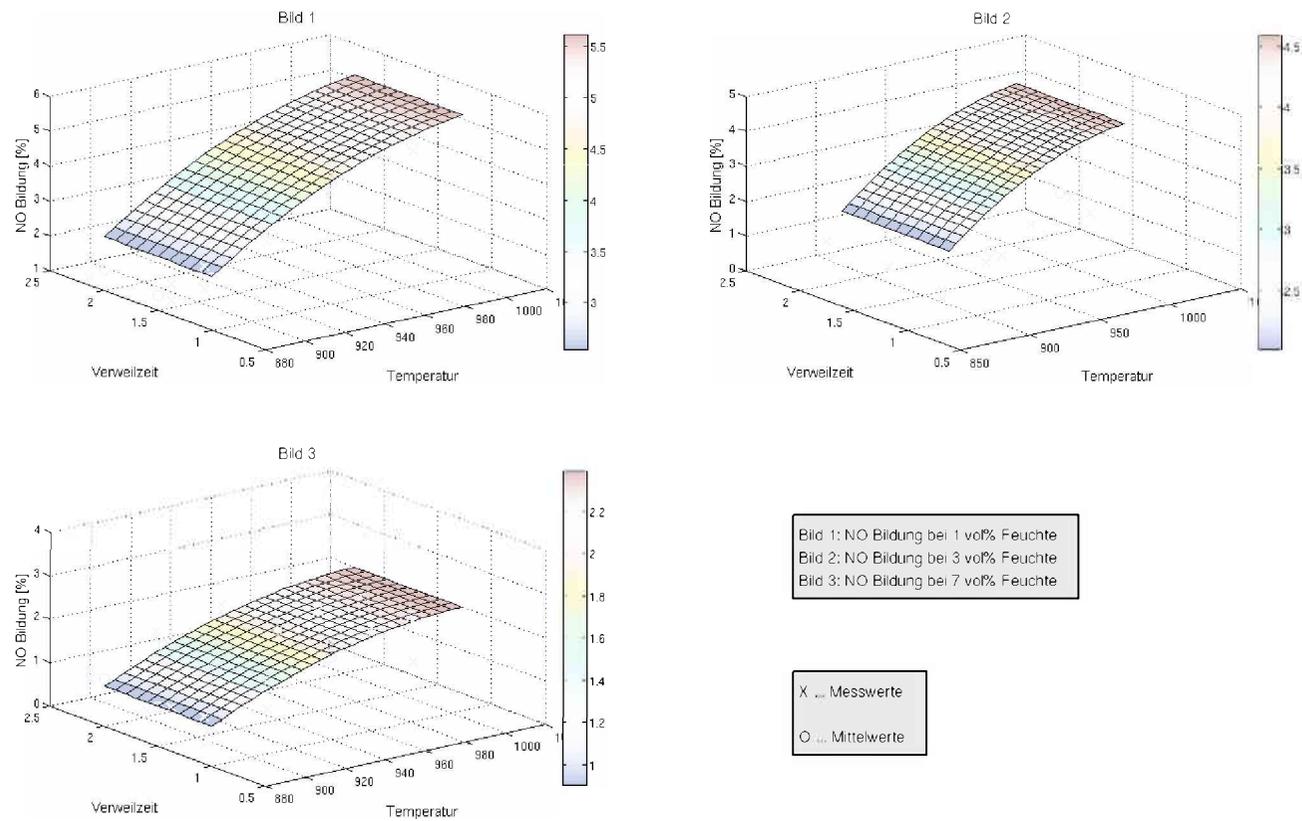


Abbildung 5.4: Darstellung der NO-Bildung in Abhängigkeit der Temperatur und Verweilzeit bei unterschiedlicher Feuchte nach Modell3

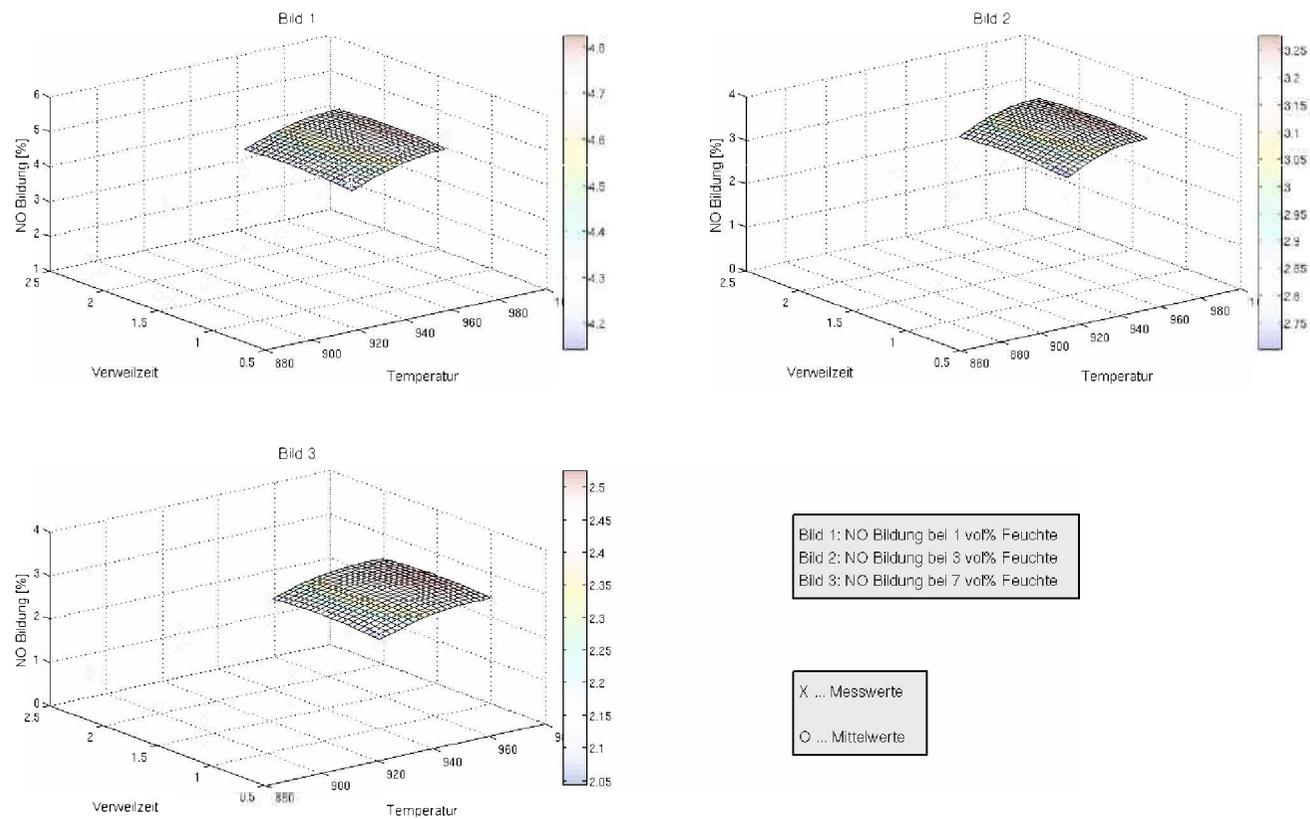


Abbildung 5.5: Darstellung der NO-Bildung in Abhängigkeit der Temperatur und Verweilzeit bei unterschiedlicher Feuchte nach Modell1960

5.3 Einfluss des Sauerstoffgehaltes

In vorhergegangenen, gemeinsam mit Herrn Dipl.-Ing Christian Müllender durchgeführten Messungen wurde der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die NO_x -Bildung und den N_2O -Zerfall untersucht.

Die nachfolgenden Abbildungen 5.6 und 5.7 wurden aus Messungen mit unterschiedlichen O_2 -Konzentrationen erstellt. Diese Messungen können mit denen dieser Arbeit nur bedingt verglichen werden, da das Temperaturprofil des Reaktors nicht bekannt war und die Messung der Temperatur nicht auf gleiche Weise erfolgte. Außerdem wurde der Reaktor meist in einem Temperaturbereich über 1000°C betrieben.

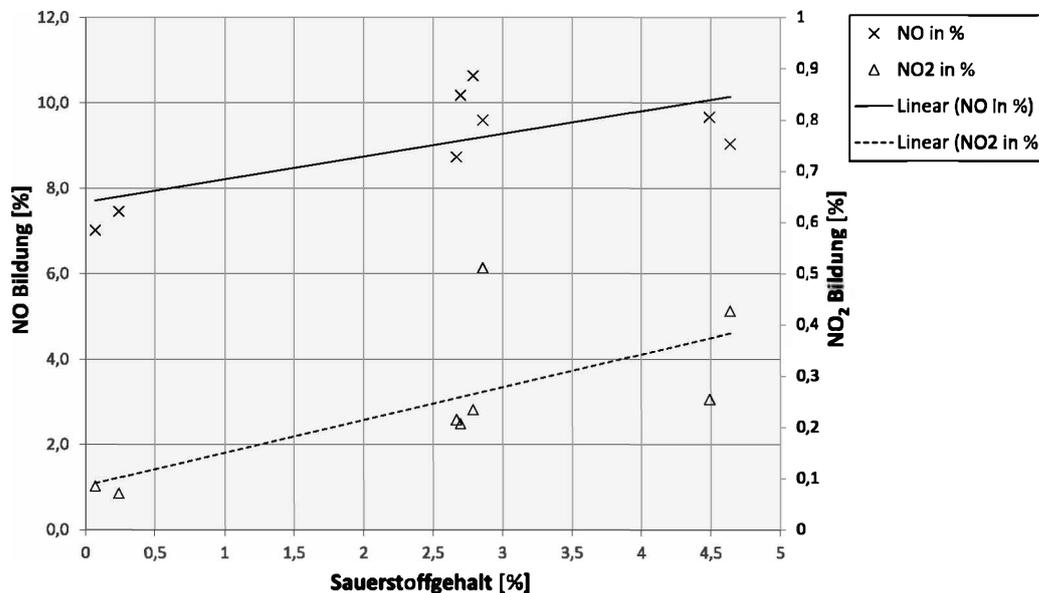


Abbildung 5.6: Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Rohgas auf die NO und NO_2 -Bildung

Eine Aussage auf den Einfluss des Sauerstoffgehalts kann mit diesen Daten dennoch erstellt werden. So beeinflusst die Sauerstoffkonzentration in weiten Bereichen kaum merkbar bis gar nicht die NO- bzw. die NO_2 -Bildung. Bei sehr geringen Konzentrationen (unter 0,5%) bildet sich etwas weniger NO_2 . Die Zersetzung von N_2O wird, wie Abbildung 5.7 zeigt, kaum bis gar nicht beeinträchtigt.

Die Messung mit unterschiedlichem O_2 -Gehalt wurde nicht bei konstanten Temperaturen durchgeführt. Die Änderung der NO-Bildung in Abbildung 5.7 wird also durch den Temperatureinfluss erklärt.

Bei den Messungen dieser Arbeit wurde bei hohen Lachgas-Konzentrationen und hohen Temperaturen ein Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Reingas beobach-

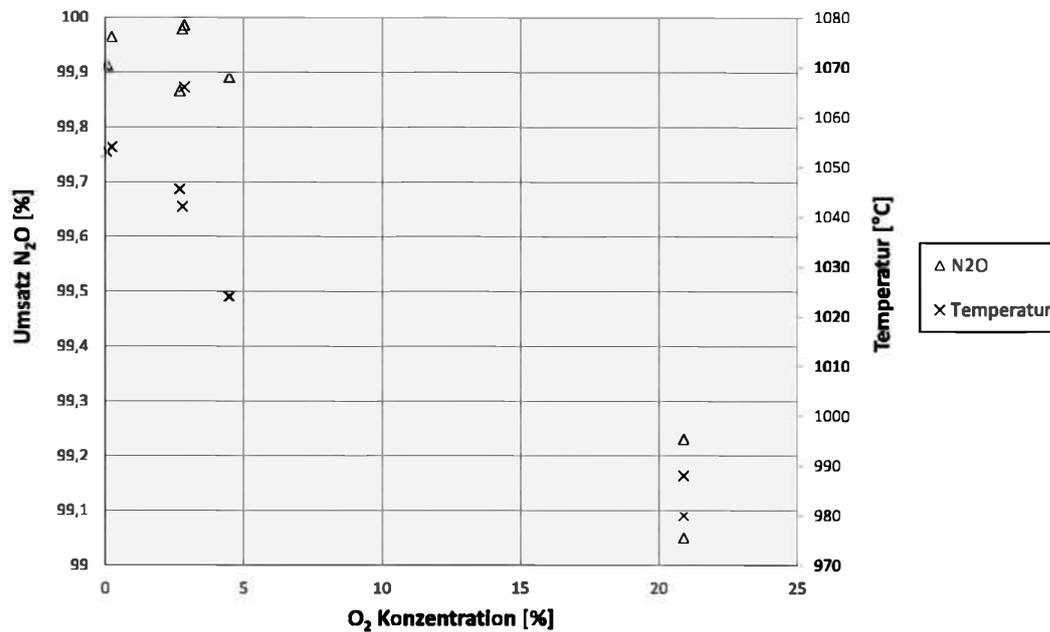


Abbildung 5.7: Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Rohgas auf die N₂O-Zersetzung

tet. Dieser unterschiedliche Sauerstoffgehalt kann mit der Tatsache, dass sich bei dem Zerfall von Lachgas nach Reaktionsgleichung 2.1 neben N₂ auch ein halbes Mol O₂ bildet und es so zwingend zu einer Anreicherung von Sauerstoff im Reingas kommen muss, erklärt werden. Es wäre also für keinen Prozess sinnvoll oder zielführend die Sauerstoffkonzentration des Abgases vor einer thermischen Zersetzung zu senken oder auf null zu reduzieren, da in jedem Fall bei der Zersetzungsreaktion Sauerstoff entsteht. Ein möglicher, in dieser Arbeit jedoch nicht festgestellter Einfluss des Sauerstoffs auf einen der Reaktionswege kann auf Grund der Zersetzungsreaktion daher nie verhindert werden. Die in Abbildung 5.7 dargestellten Messpunkte wurden bei hohen Temperaturen im Bereich von 99% N₂O-Umsatz und bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen erstellt. Es kann keine direkter Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Zerfall beobachtet werden.

Die Arbeit aus dem Jahr 2000 von Löffler [10] verweist auf einen wichtigen Einfluss der O₂-Radikale auf die Reaktionen bei kurzen Verweilzeiten bis 0.3sec (Anhang A.1). Bilden sich thermisch nach Gleichung 2.15 Sauerstoffradikale, reagieren diese bei vorhandenem Wasser nach Gleichung 2.20 und bilden OH-Radikale. Die gebildeten OH-Radikale reagieren mit den O-Radikalen und bilden Wasserstoffradikale (Gleichung 2.21). Die H-Radikale reagieren nach Gleichung 2.22 mit Lachgas zu Stickstoff und einem weiteren OH-Radikal. Da dieser Reaktionszyklus sehr schnell ist, sind die Reaktionen 2.16 und 2.17 unter diesen Bedingungen vernachlässigbar. Die Reaktion 2.22 steht mit der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff in Konkurrenz.

Kapitel 6

Ergebnisse

Die aus den Versuchen erhaltenen Daten bestätigen, dass die thermische Zersetzung von Lachgas eine Reaktion 1.Ordnung ist. Sie kann durch die Gleichung nach Arrhenius beschrieben werden. Die aus den Messwerten erhaltenen Aktivierungsenergien sind vergleichbar mit jenen die in anderen Literaturquellen gefunden wurden.

Die Versuche beinhalteten Messungen mit den variierten Parametern Temperatur, Verweilzeit, Feuchte und Sauerstoffgehalt des Rohgases. Die Auswertung beschäftigte sich mit der Zersetzungsleistung von N_2O , der NO_x -Bildung und den Einflüssen der genannten Parameter.

6.1 Ergebnisse zur Lachgas-Zersetzung

Der größte Einfluss wird durch die Temperatur hervorgerufen. Bei 1vol% Feuchte wird ab einer Temperatur von $895^\circ C$ bereits 50% des Lachgases zerstört. Bei Temperaturen über $984^\circ C$ konnte eine Umsatzleistung von mehr als 99% verzeichnet werden. Diese Werte werden bereits bei Verweilzeiten des Gases in der Heizzone von 1 Sekunde erreicht. Eine Auflistung der Ergebnisse wird am Ende in Tabelle 6.1 abgebildet.

Da die Reaktionen nicht explosionsartig verlaufen, bewirkt die Verweilzeit einen nicht unbeachtlichen Einfluss auf die Umsatzleistung. Für eine technische Anwendung soll die Verweilzeit so gering wie möglich gehalten werden und liegt je nach Anwendung zwischen 1.0sec und 4.0sec. Eine Erhöhung der Verweilzeit von 1 Sekunde auf 2 Sekunden begünstigt die Zersetzung und ermöglicht bessere Umsatzleistungen auch bei niedrigeren Temperaturen. Der Einfluss der Verweilzeit ist vor allem im Bereich zwischen 90% und 99% N_2O -Zersetzung ausgeprägt.

Die enthaltene Feuchte hat einen ebenso großen Einfluss wie die Verweilzeit des Gases im Reaktor. Dies geht aus der Analyse der Messdaten hervor. Bei der Zersetzung von Lachgas wirkt sich ein gewisser Wasseranteil im Abgas nicht negativ auf

die Reaktion aus. Es zeigte sich das der Unterschied zwischen 1vol% Wasser und 7.26vol% Wasser in etwa den selben Effekt hat, wie eine Erhöhung der Verweilzeit von 1.0sec auf 2.0sec. Vor allem in Umsatzbereichen zwischen 80% und 90% ist diese Auswirkung gut zu beobachten.

Die meisten Messungen wurden mit Pressluft durchgeführt, der Sauerstoffgehalt betrug 20.9%. Älter Messungen wurden bei reduzierter und bei nahezu 0% O₂ durchgeführt und ausgewertet. Da diese Messungen bei Temperaturen durchgeführt wurden die bereits Zersetzung bis zu 99% zur Folge hatten, konnte kein direkter Einfluss festgestellt werden. Die einzige Aussage die in Hinsicht des O₂-Gehalts getroffen werden kann ist, dass er die N₂O-Zersetzung nicht negativ beeinflusst.

Tabelle 6.1: Benötigte Temperaturen für die thermische Lachgas-Zersetzung von 50%, 90% und über 99% bei unterschiedlicher Feuchte des Rohgases

	ξ_{50}		ξ_{90}		$\xi_{\geq 99}$	
	1sec	2sec	1sec	2sec	1sec	2sec
1.0vol%	894°C	885°C	948°C	940°C	984°C	974°C
3.0vol%	891°C	880°C	950°C	935°C	986°C	970°C
7.2vol%	887°C	884°C	941°C	936°C	974°C	968°C

6.2 Ergebnisse zur Stickoxid-Bildung

Im Zuge dieser Arbeit wurde ebenfalls die NO_x-Bildung untersucht. In der Annahme, dass sich NO und NO₂ bei den untersuchten Bedingungen nur aus Nebenreaktionen bilden, konnte festgestellt werden, dass diese Reaktionen wesentlich langsamer als die Zersetzungsreaktion ablaufen.

Die Nebenreaktionen sind ebenfalls von der Temperatur abhängig und die Bildung von NO steigt mit ihr zunehmend an. Vernachlässigt man die Hydrolyse von NO₂ in Wasser nimmt die Bildung von Stickstoffdioxid ebenfalls mit der Temperatur zu.

Es zeigte sich, dass die Verweildauer des Gases im Reaktor nur eine geringe Auswirkung auf die NO bildende Reaktion hat. Bei einer Feuchte von 1vol% verursacht eine längere Verweilzeit jedoch eine leichte Verschlechterung der NO-Bildung. Es bildeten sich nur 4.2% NO bei 2.0sec im Gegensatz zu 5.1% NO bei 1.0sec.

Die thermische Bildung von NO_x wird bei Temperaturen unter 1000°C ausgeschlossen. Die NO-Bildung durch Nebenreaktionen wird durch einen erhöhten Feuchtegehalt verringert. In den gemessenen Bereichen bildete sich bei höherer Feuchte

weniger NO aus dem Lachgas als bei einem Wassergehalt von 1vol%. Schon bei einer Erhöhung der Feuchte von 1vol% auf 3vol% zeigte sich eine erhebliche Verschlechterung der NO-Bildung. Wird bei 1vol% Wassergehalt im Rohgas zwischen 2.5% NO (T=880°C) und 5.1% NO (T=980°C) aus N₂O gebildet, so entstehen bei 3vol% nur knapp 1.0% NO (T=880°C) bis 2.4% NO (T=980°C) aus Lachgas. Eine zusätzliche Erhöhung auf 7.26vol% brachte keine weitere Veränderung mit sich. Die NO₂-Bildung scheint komplett von der Feuchte unabhängig zu sein. Es bildeten sich den Messungen zufolge 0.03% NO₂ (T=880°C) bis 0.07% NO₂ (T=980°C) aus dem Lachgas.

Eine Veränderung des Sauerstoffgehalts hat keine wesentlichen Auswirkungen auf die NO- bzw. NO₂-Bildung.

Tabelle 6.2: NO- bzw. NO₂-Bildung bei den Temperaturen 880°C, 940°C und 980°C bei verschiedenen Feuchten.

	880°C		940°C		980°C	
	NO	NO ₂	NO	NO ₂	NO	NO ₂
1.0vol%	2.5%	0.02%	4.4%	0.04%	5.1%	0.05%
3.0vol%	0.88%	0.03%	1.9%	0.04%	2.2%	0.05%
7.2vol%	0.88%	0.03%	1.9%	0.04%	2.3%	0.05%

Anhang A

Abbildungen

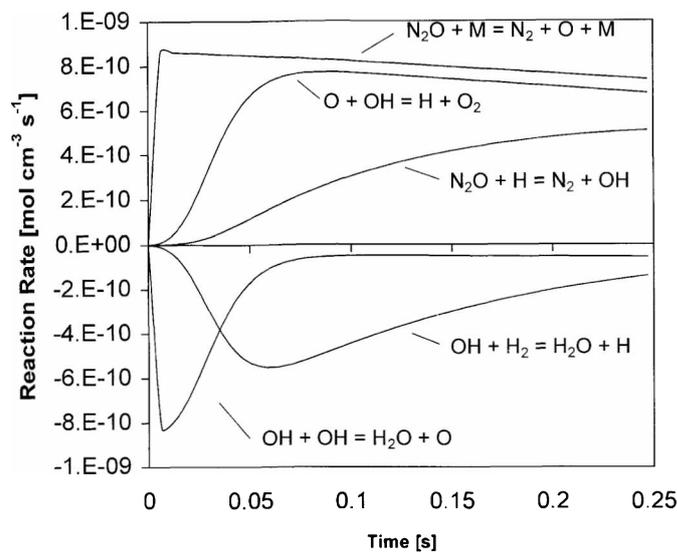


Abbildung A.1: Reaktionsraten des $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}$ Systems und N_2 als Trägergas bei $T=950^\circ\text{C}$, $\chi=2.31\text{vol}\%$ [10]

Abbildung A.1 zeigt die wichtigsten Reaktionen zwischen Lachgas, Wasser und Sauerstoff bei einer Temperatur von 950°C bei Verweilzeiten bis 0.3sec. Mit zunehmender Verweilzeit steigt der Einfluss der sekundären Lachgasreaktion ($\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$) und wird gleichbedeutend mit der thermischen Hauptreaktion (Zerfall $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$).

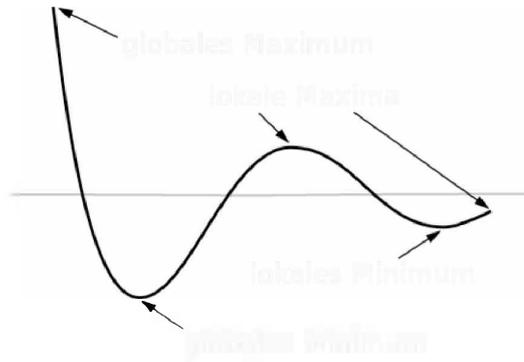
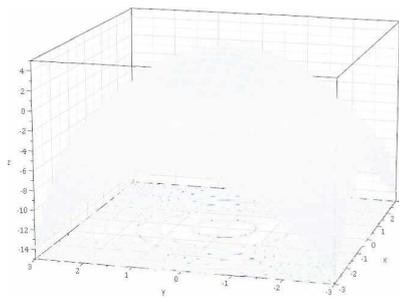
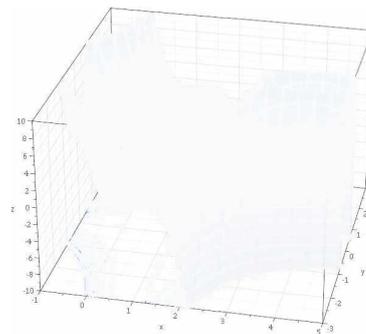


Abbildung A.2: Lokales und Globales Minima und Maxima einer Kurve, (Quelle: www.wikipedia.org)



(a) Globales Maxima



(b) Lokales Minimum

Abbildung A.3: Für die Funktion $f(x, y) = x^2 + y^2 \cdot (1 - x)^3$, $x, y \in \mathbb{R}$, bildet das Wertepaar $f(0, 0)$ ein globales Maximum (a). Der Beweis das es kein globales Maximum der Funktion ist, liefert das Wertepaar $f(4, 1) = -11$ (b). (Quelle: www.wikipedia.org)

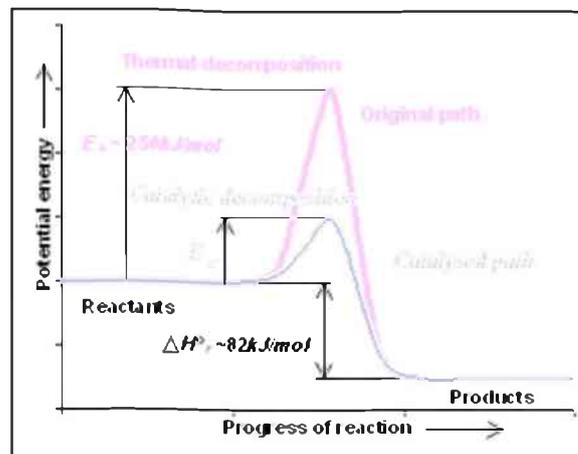


Abbildung A.4: Die Beziehung zwischen Aktivierungsenergie (E_a) und Bildungsenthalpie (ΔH) mit und ohne Katalysator am Beispiel einer exothermen Reaktion. Die energetisch höchste Position repräsentiert den Übergangszustand. Durch einen Katalysator wird die benötigte Energie um den Übergangszustand zu erreichen verringert, womit auch die für die Reaktion benötigte Energie kleiner wird. Die Bildungsenthalpie ändert sich dabei nicht.

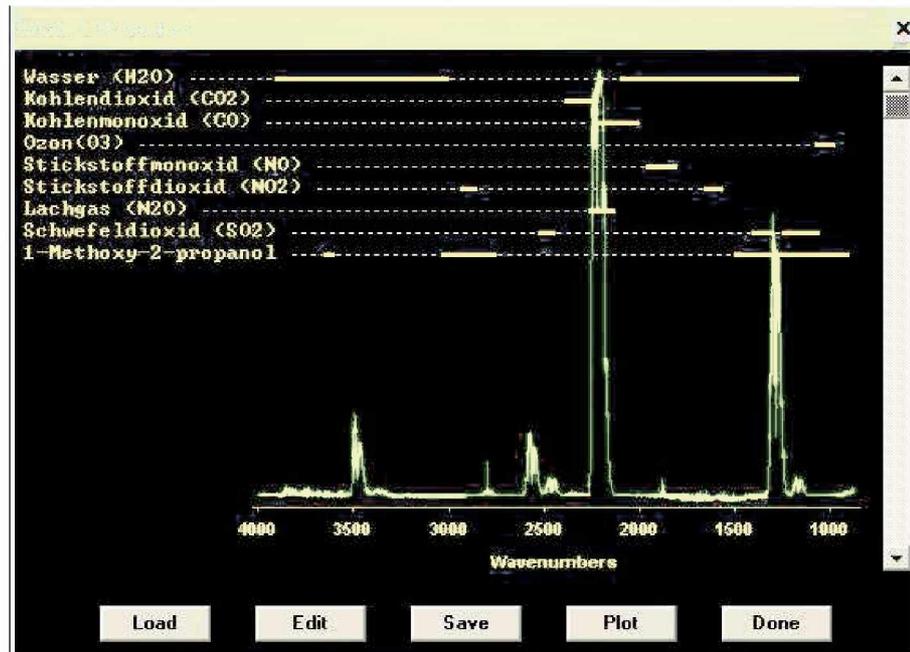


Abbildung A.5: Wellenbereiche (Wavenumbers) in cm^{-1} der Stoffintegration

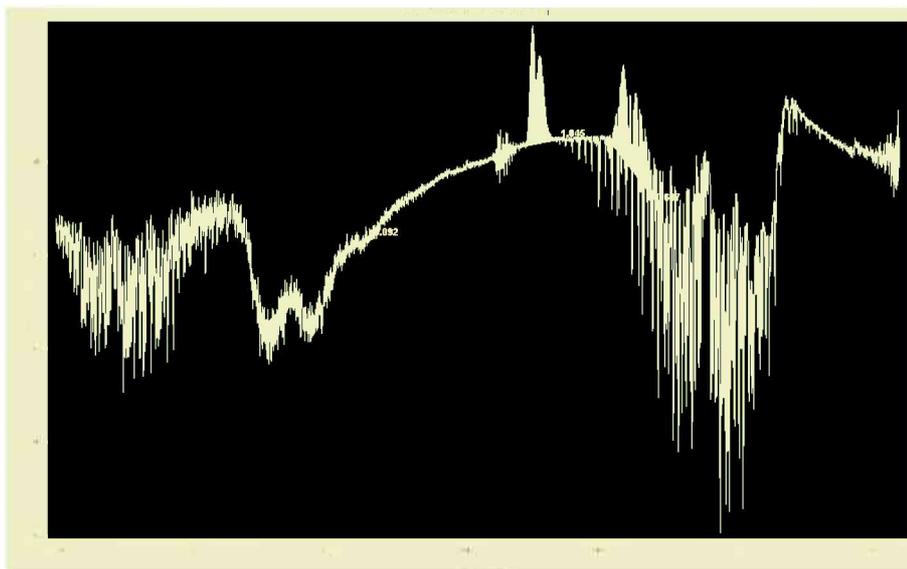


Abbildung A.6: Verschiebung der Grundlinie und Überlagerung der Extinktion eines schlecht gekühlten FT-IRs

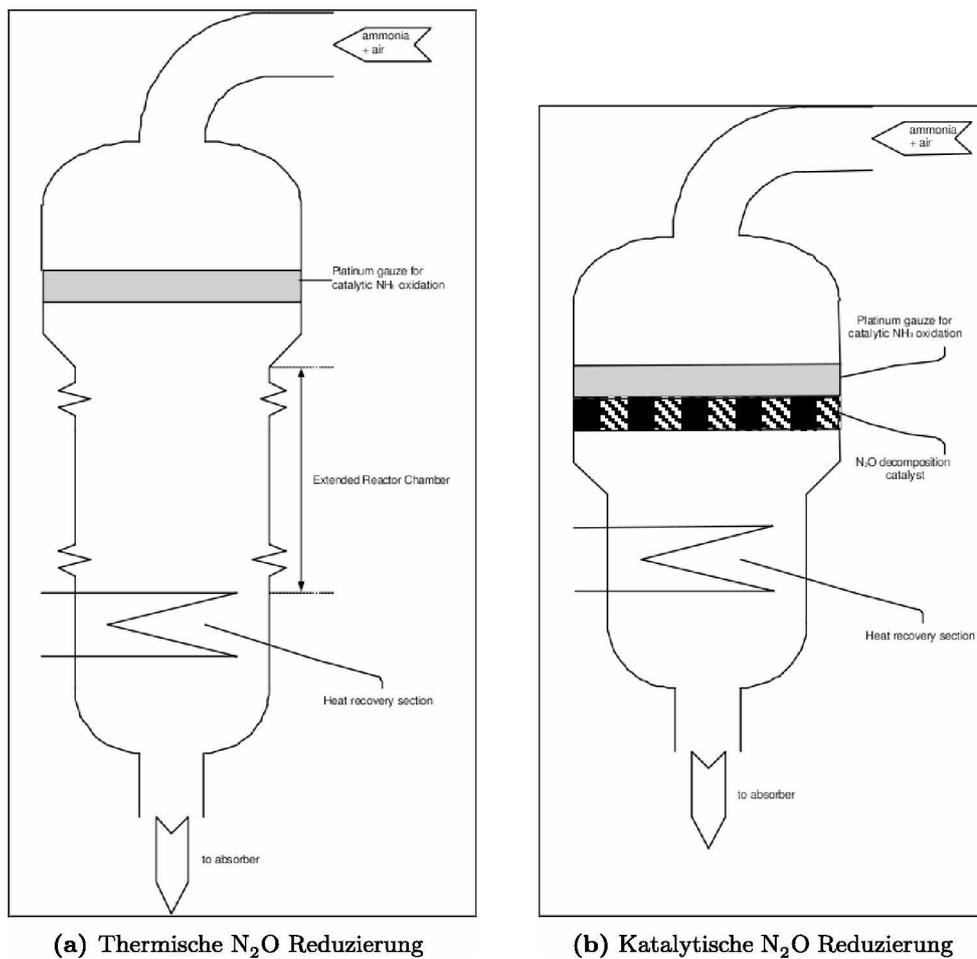


Abbildung A.7: HNO_3 -Reaktoren mit möglicher N_2O -Reduktion. a.) Vergrößern des Reaktors; b.) Einsatz eines weiteren Katalysators

Literaturverzeichnis

- [1] Bamford C. H. und Tipper C. F. H.: *Reactions of non-metallic inorganic compounds*. Elsevier, Vol. 6:65–75, 1972.
- [2] Debbagh M. N., Salinas Martínez de Lecea C. und Pérez-Ramírez J.: *Catalytic reduction of N₂O over steam-activated FeZSM-5 zeolite: Comparison of CH₄, CO, and their mixtures as reductants with or without excess O₂*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 70:335–341, 2007.
- [3] Europäisches Parlament: *Nationale Emissionshöchstmenge für bestimmte Luftschadstoffe*, Oktober 2001. <http://eur-lex.europa.eu/>.
- [4] Europäisches Parlament: *Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Begrenzung von Schadstoffen von Großfeuerungsanlagen in der Luft*, Oktober 2001. <http://eur-lex.europa.eu/>.
- [5] Europäisches Parlament: *ENTSCHEIDUNG DER KOMMISSION zur Änderung der Entscheidung 2007/589/EG hinsichtlich der Einbeziehung von Überwachungs- und Berichterstattungsleitlinien für Stickoxid*, Dezember 2008. <http://eur-lex.europa.eu/>.
- [6] Hevia M. A. G. und Pérez-Ramírez J.: *Assessment of the low-temperature EnviNOx® variant for catalytic N₂O abatement over steam-activated FeZSM-5*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 77:248–254, 2008.
- [7] Johnsson J. E., Glarborg P. und Dam-Johansen K.: *Thermal dissociation of nitrous oxide at medium temperatures*. Symposium (International) on Combustion, Vol. 24:917–923, 1992.
- [8] Kapteijn F., Marbán G., Rodriguez-Mirasol J. und Moulijn J. A.: *Kinetic Analysis of the Decomposition of Nitrous Oxide over ZSM-5 Catalysts*. Journal of Catalysis, Vol. 167:256–265, 1997.
- [9] Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J. und Moulijn J. A.: *Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 9:25–64, 1996.

- [10] Löffler G., Wargadalam W. J., Winter F. und Hofbauer H.: *Decomposition of nitrous oxide at medium temperatures*. Combustion and Flame, Vol. 120:427–438, 2000.
- [11] Miller J. A. und Bowman C. T.: *Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion*. Progress in Energy Combustion Science, Vol. 15:287–338, 1989.
- [12] Netherlands Agency for Energy and the Environment: *Reduction of Nitrous Oxide (N₂O) in the Acid Industry*, 2001.
- [13] Parres-Esclapez S., Illán-Gómez M. J., Salinas-Martínez de Lecea C. und Bueno-López A.: *On the importance of the catalyst redox properties in the N₂O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 96:370–378, 2010.
- [14] Ravishankara R. A., Daniel J. S. und Portmann R. W.: *Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century*. Science, Vol. 326:123–125, 2009.
- [15] Sauerstoffwerke HOWE: *EG-Sicherheitsdatenblatt, Distickstoffmonoxid (Lachgas)*, 2009.
- [16] Slaten C. S. Reimer R. A. and, Seapan M., Lower M. W. und Tomlinson P. E.: *Abatement of N₂O Emissions Produced in the adipic acid industry*. Environmental Progress, Vol. 13:134–137, 1994.
- [17] Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K. B., Tignor M. und Miller H.L. (eds.): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, Vol. 4:131–217, 2007.
- [18] Tsai, H. Dindi H. and und Branch M. C.: *Combustion mechanism of carbon monoxide-nitrous oxide flames*. Combustion and Flame, Vol. 87:13–20, 1991.
- [19] Wojtowicz M. A., Pels J. R. und Moulijn J. A.: *Combustion of coal as a source of N₂O emission*. Fuel Processing Technology, Vol. 34:1–71, 1993.