

Bildung und Verhalten von Sulfaten  
auf  
 $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ -Katalysatoren  
während  
des SCR-DeNO<sub>x</sub>-Prozesses im Niedertemperaturbereich

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**  
vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)

der

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Görge Baltin

geboren am 04. Januar 1969 in Salzgitter

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. Heinz Köser
2. Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn
3. Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz

Tag der öffentlichen Verteidigung 03.12.04



Beiträge zum Umweltschutz

Band 4/2005

**Görge Baltin**

**Bildung und Verhalten von Sulfaten auf  
 $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$ -Katalysatoren während des  
SCR-DeNO<sub>x</sub>-Prozesses im Niedertemperaturbereich**

Shaker Verlag  
Aachen 2005

**Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: Halle, Univ., Diss., 2004

Copyright Shaker Verlag 2005

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-4266-X

ISSN 1611-8057

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Umwelttechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Köser, der durch die Anregung zum Thema und durch die wissenschaftliche Betreuung die Voraussetzungen zum Gelingen dieser Arbeit geschaffen hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. T. Hahn und Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Carlowitz danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Ferner gebührt Dr. Klaus-Peter Wendlandt mein besonderer Dank, der durch seine wertvollen Anregungen und ständige Diskussionsbereitschaft maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Heidrun Förster und Birgit Schubert sei für die Sulfatmessungen, sowie Ursula Füssel für die BET-Messungen gedankt. Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Umweltschutztechnik danke ich für die gute Zusammenarbeit und die aufgeschlossene Arbeitsatmosphäre, namentlich seien erwähnt: Dietlinde Großmann, Dr. Carsten Cuhls, Martin Ziegler, Heike Lehmann, Sandra Bierögel, Katrin Lehrack, Geri Chapanova, Dr. Werner Hauthal<sup>†</sup>, Dr. Manfred Jank, Renate Kretschmer, Marlis Porobin und Ingwelde Misselwitz.

Des Weiteren schulde ich allen Studenten Dank, die mich im Rahmen von Projektarbeiten, insbesondere bei Messungen an Müllverbrennungsanlagen, unterstützt haben, stellvertretend möchte ich Alexander Seilkopf und Stefan Kohnert nennen.

Schließlich möchte ich Sonja Sprehe, Urte Graap, Heike Lehmann und Sandra Bierögel meinen herzlichen Dank dafür aussprechen, dass sie mich bei den Mühen der Korrekturlektüre unterstützt haben.

Meiner Familie ebenso wie meinen Freunden, danke ich für die persönliche Unterstützung.



<b>1</b>	<b>Einleitung und Ziele</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Entstehung, Umweltverhalten und Minderung von Stickstoffoxiden</b>	<b>3</b>
2.1	Entstehung von Stickoxiden in Verbrennungsprozessen	3
2.2	Umweltverhalten der Stickoxide	4
2.3	Maßnahmen zur Emissionsminderung	5
2.4	Die Stöchiometrie der selektiven DeNO <sub>x</sub> -Reaktion	6
2.5	Anordnung des DeNO <sub>x</sub> -Reaktors im Rauchgasreinigungssystem	8
2.6	Das Niedertemperatur (NT)-SCR-Verfahren	10
<b>3</b>	<b>Stand des Wissens über SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren und deren Deaktivierung</b>	<b>15</b>
3.1	Allgemeines	15
3.2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -Katalysator - Aufbau und Wirkungsweise	16
3.3	Wirkung der Gasinhaltskomponenten auf die Formalkinetik	19
3.4	Ermittlung der Aktivität k bei DeNO <sub>x</sub> -Katalysatoren im Strömungsrohr	23
3.5	Mechanismus der DeNO <sub>x</sub> -Reaktion	25
3.6	Deaktivierung von V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -Katalysatoren	28
3.6.1	Deaktivierungsarten von Katalysatoren	28
3.6.2	Deaktivierung der V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -Katalysatoren durch Sulfate	29
3.7	Bildung, Wirkung und thermisches Verhalten von Sulfaten, die während des DeNO <sub>x</sub> -Prozesses entstehen können	29
3.7.1	SO <sub>2</sub> -Oxidation und Bildung von Ammoniumsulfaten	29
3.7.2	Bildung von Sulfaten mit den Inhaltskomponenten des Katalysators	32
3.7.3	Thermisches Verhalten der Sulfate	33
<b>4</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>38</b>
4.1	Aufbau der Versuchsapparatur	38
4.1.1	Gasdosierung	40
4.1.2	Reaktor	43
4.1.3	Gasanalytik	43
4.2	Inbetriebnahme der Apparatur	45
4.3	Physikalische und chemische Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoren	46
4.4	Messung der spezifischen Oberfläche und Porenverteilung	46
4.5	Bestimmung des Ammonium- und Sulfatgehalts des Katalysators	48
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur Niedertemperatur-Deaktivierung von DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren</b>	<b>50</b>
5.1	Einführung	50
5.2	SO <sub>2</sub> und DeNO <sub>x</sub> -Katalysatoren in Abwesenheit von NH <sub>3</sub> bei 170 °C	51
5.3	SO <sub>2</sub> und DeNO <sub>x</sub> -Katalysatoren in Gegenwart von NH <sub>3</sub> bei 170 °C	52
5.4	Einfluss der SO <sub>2</sub> -Konzentration	55
5.5	Einfluss der H <sub>2</sub> O-Konzentration	58
5.6	Einfluss des stöchiometrischen NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> -Verhältnisses	59
5.7	Temperatureinfluss	61
5.8	Einfluss des V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehaltes der Katalysatoren	63
5.9	Zusammenfassende Diskussion	65
<b>6</b>	<b>Untersuchungen zur Kinetik der Niedertemperatur SO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-Reaktion an DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren</b>	<b>67</b>
6.1	Einleitung	67
6.2	Schwefel-Spezies an der DeNO <sub>x</sub> -Katalysatoroberfläche	67
6.3	Geschwindigkeit, Aktivierungsenergie und Mechanismus der SO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> -Reaktion	68
6.4	Zusammenfassende Diskussion	73

<b>7</b>	<b>Modellvorstellung zur Deaktivierung der DeNOx-Reaktion durch SO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-bedingte Oberflächensulfate</b>	<b>74</b>
7.1	Einleitung	74
7.2	Verlauf der DeNOx-Deaktivierung	74
7.3	Selektive und nicht selektive Katalysatordeaktivierungsmodelle	75
7.4	„Porenmundbedeckungsmodell“ als nicht-selektives Modell	76
7.5	„Grand Canyon Modell“ als nicht-selektives Modell	81
7.6	„Aktives Zentren Modell“ als selektives Modell	82
7.7	„Ammoniumvanadylsulfat Modell“ der Sulfatbildung an DeNOx-Katalysatoren in SO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> -haltigen Gasen	85
7.8	Zusammenfassende Diskussion	88
<b>8</b>	<b>Quantitative Modellierung der Deaktivierung der DeNOx-Reaktion nach Levenspiel</b>	<b>89</b>
8.1	Einleitung	89
8.2	Reaktionsordnung $d$ und Reaktionskonstante $k_d$ der Deaktivierung	90
8.3	Relative Aktivität als Funktion der Sulfatmenge	96
8.4	Zusammenfassende Diskussion	97
<b>9</b>	<b>Untersuchung zur SO<sub>3</sub>-Freisetzung aus Ammoniumsulfat im NT-Bereich</b>	<b>98</b>
9.1	Einleitung	98
9.2	Eingesetzte Katalysatoren	99
9.3	Ergebnisse zur H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>3</sub> -Freisetzung	100
9.4	Zusammenfassende Diskussion	108
<b>10</b>	<b>Konsequenzen für die Auslegung und den Betrieb von NT-SCR-DeNOx-Anlagen</b>	<b>110</b>
10.1	Einleitung	110
10.2	Standzeit des NT-DeNOx-Katalysators	110
10.3	Verminderung der Deaktivierung von NT-DeNOx-Katalysatoren	113
10.4	Verhinderung der Korrosion durch Schwefelsäurefreisetzung	117
10.5	Regenerationsmanagement für NT-DeNOx-Katalysatoren	119
10.6	Zusammenfassende Diskussion	120
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung / Summary</b>	<b>122</b>
<b>12</b>	<b>Literatur</b>	<b>129</b>
	<b>Anhang A: Symbolverzeichnis</b>	<b>139</b>
	<b>Anhang B: Rohdaten zu den Versuchen aus Kapitel 5</b>	<b>143</b>
	<b>Anhang C: Messdaten zur Temperaturabhängigkeit</b>	<b>150</b>
	<b>Anhang D: Rohdaten zu den Versuchen aus Kapitel 9</b>	<b>151</b>
	<b>Anhang E: Berechnungen und Untersuchungen zur Kinetik der DeNOx-Reaktion im Niedertemperaturbereich</b>	<b>153</b>