

Benjamin T. Schädel

Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodium- katalysatoren

Aktivität und Deaktivierung



Benjamin T. Schädel

Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren

Aktivität und Deaktivierung

Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren

Aktivität und Deaktivierung

von
Benjamin T. Schädel



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2008

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2008
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-273-2

Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren: Aktivität und Deaktivierung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von
Benjamin Tilo Schädel
aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. Stefan Bräse
Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Korreferent: Apl.-Prof. Dr. Rainer Suntz
Tag der mündlichen Prüfung: 7.7.2008

Meiner Familie gewidmet

But if it's true that the act of observing changes the thing which is observed, it's even more true that it changes the observer.

Terry Pratched
Soul Music, 1995

Kurzfassung

Diese Dissertation befasst sich mit der Wasserdampfreformierung gasförmiger Alkane, der Entwicklung eines mehrstufigen Reaktionsmechanismus dazu und dessen Validierung mit experimentellen Daten unter Verwendung numerischer Modelle für die Beschreibung des Reaktors. Dafür wurde eine Laboranlage aufgebaut, die sowohl den Anforderungen der Wasserdampfreformierung genügt, als auch auf die idealisierten Annahmen des Simulationsprogramms angepasst ist. In dieser Anlage wurden Experimente zur Wasserdampfreformierung sowohl einzeln mit Methan, Ethan, Propan und Butan als auch mit natürlichen (Erdgas) und selbst zusammengestellten Gasmischungen an einem mit Rhodium beladenen Wabenkatalysator durchgeführt.

In allen Versuchsreihen wurde eine deutliche Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten vom Wasserdampfgehalt und der Temperatur beobachtet. Es wurde weiterhin beobachtet, dass sich die höheren Alkane Ethan, Propan und Butan in ihrem Verhalten ähneln. Sie erreichen 50 % Umsatz bei $\sim 450^\circ\text{C}$ und bereits $>90\%$ bei 550°C . Damit unterscheiden sie sich vom unreaktiveren Methan, das erst bei $\sim 600^\circ\text{C}$ zu 50 % und über 800°C zu mehr als 90 % umgesetzt wird. Als Hauptprodukte entstehen Wasserstoff, CO (Hauptprodukt bei hohen) und CO_2 (Hauptprodukt bei niedrigen Temperaturen). Aus den höheren Alkanen wird bei Temperaturen unter 650°C auch Methan produziert. Weitere Nebenprodukte werden nur bei hohen Temperaturen in Spuren detektiert.

Für den verwendeten rhodiumbasierten Katalysator sind Reaktionsmechanismen für die Wasserdampfreformierung der einzelnen Gase entwickelt worden, die zusammengefasst einen Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Erdgas ergeben. Dieser Mechanismus ist erfolgreich an Alkanmischungen getestet worden.

Da die Messung der Produkte von Prozessen an katalytischen Oberflächen notwendigerweise die Produkte der Reaktionen in der reinen Gasphase einschließen, sind diese gesondert mit einem unbeladenen Monolithen untersucht worden. Dabei zeigt sich, dass Methan im untersuchten Temperaturbereich nicht nennenswert umgesetzt wird. Die anderen in Erdgas enthaltenen Alkane werden jedoch vollständig umgesetzt, wenn auch bei 300 K höheren Temperaturen als im Fall der katalysierten Reaktionen. Da bei allen Temperaturen Wasser nur im niedrigen Prozentbereich umgesetzt wird, umfasst das Produktspektrum Wasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Letztere werden im Fall der katalysierten Reaktion nur bei hohen Temperaturen in Spuren gefunden. Bei der Entwicklung des Mechanismus kann damit ein Einfluss der Gasphase ausgeschlossen werden. Die Gasphasenreaktionen können mit einem Mechanismus von R. Quiceno et al. [33] simuliert werden.

Die Modellierung ermöglichte detaillierten Einblick in die Vorgänge auf der Oberfläche und in der Gasphase. So stimulierte das Auftreten der Wassergaskonvertierung in den Simulationen im Temperaturbereich 400°C bis 500°C weitere Experimente, die die Aktivität des Katalysators für diese Reaktion belegen.

Die Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerungen ist ein allgemein bekanntes Problem. Die simulierte Oberflächenbedeckung zeigt ein Potential hierfür im Temperaturbereich von 500°C bis 700°C . Um dies zu untersuchen, ist über 17 Tage ein Experiment zur Wasserdampfreformierung von Propan unter Verkokungsbedingungen

en durchgeführt worden (520 °C, molares Verhältnis Wasser / Kohlenstoff = 1). Dieses zeigt, dass der Umsatz nach einigen Tagen deutlich abnimmt und dies auf Produktseite vollständig zulasten der Methanausbeute geschieht. Insgesamt ist der Katalysator unter normalen Einsatzbedingungen im Labor verkokungsresistent und kann sogar (deaktivierende) Kohlenstoffablagerungen selbst wieder abbauen.

Bei den Untersuchungen zur Einstellung eines gezielten Verkokungsgrades konnten zwei verschiedene Prozesse unterschieden werden, die zu zwei unterschiedlichen Kohlenstoffablagerungen führen: REM-, EELS- und TEM-Aufnahmen zeigen, dass Kohlenstoff bei niedrigen Temperaturen amorph und bei hohen Temperaturen graphitisch bzw. filamentös abgeschieden wird. Im letzteren Prozess stammt der Kohlenstoff von Precursormolekülen, die durch Pyrolyse in der Gasphase gebildet werden. Dieser Prozess wird mit der Kombination des Pyrolysemechanismus von K. Norinaga et al. [135] und den Abscheidungsgesetzen von A. Li et al. [136] modelliert. Der amorphe Kohlenstoff hingegen stammt von Zerfall der Alkane auf der Oberfläche und ist eine Funktion der Konzentration und Aufenthaltszeit.

Abstract

This thesis describes an experimental study concerning steam reforming of various alkanes, multi-step surface reaction mechanism development, and its evaluation by experimental data applying a physically based numerical model for the reactor. A laboratory scale reactor system for steam reforming of higher alkanes has been set-up for this study. Due to the well defined dimensions and operating conditions, the reactor set up provides reliable input parameters for the simulation. Steam reforming experiments are carried out using a commercially available rhodium-based monolithic honeycomb catalyst with the single gases methane, ethane, propane, and butane as well as with natural gas and simulated alkane mixtures.

A strict dependency of conversion and selectivity on the steam content and temperature has been observed for the wide range of experiments carried out. All higher alkanes exhibited similar behavior. The conversion already reaches 50 % at about 450 °C and >90 % at temperatures below 550 °C. The less reactive methane differs significantly from other alkanes. Using methane, 50 % conversion is reached at 600 °C and for conversions above 90 % temperatures above 800 °C are required. Only C₁-molecules and hydrogen are observed in the product composition. Higher temperatures lead to higher CO yield and low temperature lead to higher CO₂ content in the product gas. Methane is only formed from the higher alkanes and only below 650 °C. Other products are detected in traces only.

A multi-step surface reaction mechanism has been developed for steam reforming of each of the single alkanes on the rhodium based catalysts. The reaction mechanism for steam reforming of natural gas has been developed by combining the mechanisms for individual alkanes forming the major constituents of natural gas. The mechanism is capable of reproducing all experimental results.

It is necessary to examine the influence of gas-phase reactions since catalytic steam reforming always occurs in conjunction with gas-phase reactions. Gas phase reactions have been investigated in separate experiments using an uncoated monolith. Methane is not converted in the gas-phase at the temperatures studied (< 900 °C), while the higher alkanes are converted completely. The temperatures, however, exceed those observed in case of catalyzed reactions by 300 K. The product spectrum is different since only few percents of the water are converted. Besides hydrogen, mainly unsaturated alkanes are formed which were hardly detected in the catalyzed experiments. An influence of the gas-phase on the developed mechanism can hence be excluded. The reactions in the gas-phase can be modeled using the mechanism published by Quiceno et al. [33].

Reactor modeling applying multi-step reaction mechanisms renders a deeper insight into the molecular processes on the surface and in the gas-phase. The detection of the water-gas-shift between 400 °C and 500 °C in the simulation stimulated further experiments confirming the catalyst's activity for this reaction.

Deactivation of the catalyst by coking is a commonly known problem. The simulated surface coverage shows a potential for coking at temperatures ranging from 500 °C to 700 °C. A long term measurement of steam reforming of propane has been performed under coking conditions (520 °C, molar steam / carbon ratio = 1) to access this topic. The conversion drops after a couple of days leading to a drop in methane yield. In general

the catalyst is altogether resistant against coking under normal working conditions used in laboratory experiments and can be cleaned and reactivated if operated under non-coking conditions.

In the coking study, two different processes were identified for carbon deposition. SEM-, EELS- and TEM-measurements show that amorphous carbon is deposited at temperatures below 650 °C and graphitic / filamentous structures are deposited at higher temperatures. The aromatic deposits originate from precursor molecules formed by pyrolytic reactions in the gas-phase. This process can be modeled by combining a pyrolysis mechanism reported by Norinaga et al. [135] and the deposition laws reported by Li et al. [136]. The amorphous carbon originates from decomposition of the alkanes on the surface and depends on concentration in the gas-phase and residence time.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Synthesegas	2
1.2	Herstellung von Synthesegas	3
2	Aufgabenstellung	5
2.1	Katalytische Wasserdampfreformierung	5
2.2	Stand der Forschung	6
2.2.1	Katalysatoren für die Wasserdampfreformierung	6
2.2.2	Mechanismen	7
2.3	Verkokung	7
3	Prinzipien der heterogenen Katalyse	9
3.1	Kinetik	9
3.1.1	Langmuir-Hinshelwood	11
3.1.2	Eley-Rideal	11
3.1.3	Mars-van Krevelen	11
3.2	Unterschied zwischen idealem und realem Katalysator	11
4	Experimenteller Aufbau	13
4.1	Das Reaktorsystem	13
4.1.1	Dosierung	13
4.1.2	Reaktor	15
4.1.3	Analytik	17
4.2	Lieferanten, Materialien und Hersteller	17
4.2.1	Verbrauchsmaterialien	17
4.2.2	Werkstoffe und Abmessungen	17
4.2.3	Technik	20
4.2.4	Katalysator	21
5	Analytik	23
5.1	Quadrupol-Massenspektrometrie	23
5.2	Gaschromatographie	27
5.3	Elektronenmikroskopie	28
5.3.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	29

Inhaltsverzeichnis

5.3.2	Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS)	29
5.3.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	30
5.4	Chemisorption	30
5.5	BET-Physisorption	31
6	Modellierung	33
6.1	Motivation und Anforderungen	33
6.1.1	Einleitung	33
6.1.2	Umsetzung der experimentellen Bedingungen	33
6.2	DETCHEM	34
6.2.1	DETCHEM-Library	35
6.2.1.1	Speziesinformationen	35
6.2.1.2	Gasphasen-Reaktionsmechanismen	36
6.2.1.3	Oberflächen-Reaktionsmechanismen	36
6.2.1.4	Kopplung mit Strömungssimulationsprogrammen	38
6.2.2	DETCHEM ^{SURFPROBE}	38
6.2.3	DETCHEM ^{EQUIL}	38
6.2.4	DETCHEM ^{BATCH}	39
6.2.5	DETCHEM ^{CHANNEL}	39
6.2.5.1	Die Grenzschichtgleichungen	40
6.2.5.2	Randbedingungen	41
6.2.6	DETCHEM ^{ADJUST}	42
7	Durchführung und Auswertung	43
7.1	Durchführung der Experimente	43
7.2	Auswertung	43
7.3	Fehlerbetrachtung	44
7.3.1	Berechnung	44
7.3.2	Einfluss auf die Ergebnisse dieser Arbeit - Fehlerquellen	45
8	Katalytische Wasserdampfreformierung	47
8.1	Methan	47
8.1.1	Wabenkörper mit 600 cpsi	47
8.1.2	Wabenkörper mit 900 cpsi	52
8.2	Ethan	52
8.3	Propan	54
8.4	Butan	56
8.5	Erdgas Nordsee H	56
9	Entwicklung des Mechanismus	61
9.1	Hintergrund	61
9.2	Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Methan	62
9.2.1	Ausgangsmechanismen	62

9.2.2	Mechanismusentwicklung	62
9.2.2.1	Thermodynamische Konsistenz	62
9.2.2.2	Mechanismusentwicklung ohne DETCHEM ^{ADJUST}	64
9.3	Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Ethan, Propan und Butan	65
10	Reaktionen in der Gasphase	67
10.1	Experimente	67
10.2	Simulation der Reaktionen in der Gasphase	68
10.2.1	Ethan	69
10.2.2	Propan	71
10.2.3	Butan	75
10.2.4	Verwendung	75
10.3	Einfluss des Washcoats	78
11	Diskussion	79
11.1	Einfluss der Eduktmischung	79
11.2	Einfluss der Kanaldichte	83
11.3	Einfluss der höheren Alkane auf die Methanumsetzung	83
11.4	Einfluss der Gasphase auf den Gesamtprozess	88
11.5	Turnover Frequency	88
11.6	Wasserstoffausbeute	89
11.7	Mechanismus	91
12	Verwendung des Mechanismus	95
12.1	Oberflächenbedeckung	95
12.2	Ortsaufgelöste Zusammensetzung der Gasphase	97
12.3	Vorhersagen	100
12.3.1	Künstliche Erdgasmischung	100
12.3.2	Andere Erdgase	101
12.3.3	Einfluss anderer Prozessparameter	105
12.4	Durch die Ergebnisse der Simulation angeregte Experimente	110
12.4.1	Variation der Katalysatorlänge	110
12.4.2	Wassergaskonvertierung	110
13	Katalysatordeaktivierung	115
13.1	Deaktivierung während Langzeitmessung	116
13.2	Gezielte Verkokung des Katalysators	118
13.2.1	Verkokung mit Propan	120
13.2.1.1	Simulation der Kohlenstoffabscheidung	121
13.2.1.2	Einfluss der Abscheidungszeit auf die Kohlenstoffmenge	122
13.2.1.3	Einfluss des Trägers	123

Inhaltsverzeichnis

13.2.2	Verkokung mit Ethan	124
13.2.3	Verkokung mit Methan	124
13.2.4	Zusammenfassung	125
13.3	Veränderung der Katalysatoraktivität	127
13.3.1	Vergleich Langzeitmessung mit gezielter Verkokung	127
13.3.2	Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Verkokung	130
13.3.3	Regenerationsfähigkeit des Katalysators	131
13.4	Untersuchung der Katalysatoren mit REM	133
13.5	Untersuchung der Katalysatoren mit TEM/EELS/EDX	137
13.6	Diskussion	138
14	Zusammenfassung und Ausblick	143
14.1	Zusammenfassung	143
14.2	Ausblick	145
14.2.1	Potentielle weitere Untersuchungen	145
14.2.2	Mögliche Anknüpfungspunkte	145
Anhang A:	Oberflächenreaktionsmechanismus	147
	Wasserdampfreformierung von Methan	147
	Wasserdampfreformierung von Ethan, Propan und Butan	148
Anhang B:	Symbolverzeichnis	149

1 Einleitung

Aufgrund der Verwendung des Konzepts Katalyse in den verschiedensten Fachrichtungen haben die verwendeten Katalysatoren die unterschiedlichsten Erscheinungsformen.

Das Spektrum reicht von der Verwendung enzymatischer Systeme beim Bierbrauen über relativ einfache (Bulk-)Katalysatoren, wie Platin oder Raney-Nickel [1] bis hin zu hochspezialisierten wie den Wilkinson-Katalysatoren [2] oder den stereoselektiven Katalysatoren für asymmetrische Synthesen von K. Barry Sharpless, William S. Knowles und Ryoji Noyori (Nobelpreis 2001).

In der technischen Katalyse findet sich neben dem allgegenwärtigen Autoabgaskatalysator, unter anderem der Ziegler-Natta-Katalysator für die Polymerisation von Olefinen bei Normaldruck (Nobelpreis 1963) [3] und die industrielle Ammoniaksynthese (Nobelpreis 1918 Fritz Haber, 1931 Carl Bosch) [4]. Der hierfür geeignete Katalysator wurde von Alwin Mittasch [5] in langwieriger Forschung synthetisiert.

Die Katalysatorentwicklung in den obengenannten Beispielen war hauptsächlich empirischer Natur. Mit der Zunahme des Wissens ergeben sich nun verschiedene Möglichkeiten, die Katalysatoren und die dazugehörigen Anlagen modular zu beschreiben und zu berechnen. Die Peripherieanlagenteile eines Reaktors wie Wärmetauscher, Destillierkolonnen, etc. sowie die Strömungsmechanik im Reaktor sind seit langem gut berechenbar. Für die Beschreibung der Kinetik werden im Allgemeinen globale Ausdrücke verwendet, die an die jeweilige Aufgabe angepasst werden. Die elementaren Prozesse werden in diesem Fall vernachlässigt. Der Grund dafür liegt nicht zuletzt an der verfügbaren Rechnerleistung, die erst im letzten Jahrzehnt eine für diese Anwendung ausreichende Kapazität erreicht hat. Damit einher geht auch die Möglichkeit, die Prozesse auf der Oberfläche eines Katalysators mit theoretischen Rechnungen zu beschreiben und dadurch eine Ausgangsbasis für detaillierte kinetische Modelle zu schaffen.

Sowohl die Entwicklung kinetischer Modelle als auch die Berechnung der dazugehörigen Parameter ist ohne ein fundiertes Bild der Katalysatoroberfläche nicht möglich. Experimentelle Daten über die Struktur der einzelnen Oberflächen, sowie die dazugehörigen Adsorptions-, Zerfalls- und Bildungsprozesse, Bedeckungsgrade und Desorptionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Moleküle konnten mit Hilfe hochentwickelter Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rastertunnelmikroskopie (STM) oder Summenfrequenzerzeugung (SFG) gemessen und bestimmt werden. Von Hansen et al. [6] wurde die dynamische Veränderung der Form und Oberfläche eines Kupfer-

1 Einleitung

nanokristalls unter verschiedenen Prozessbedingungen mittels TEM transient verfolgt. Ebenfalls mittels TEM wurde von Helveg et al. [7] die katalytische Bildung von Kohlenstoffnanoröhren auf Nickeloberflächen aufgenommen. Hannemann et al. [8] untersuchten mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) und erweiterter Röntgenabsorptions-Feinstruktur (EXAFS)) orts aufgelöst den temperaturabhängigen Oxidationszustand der Rhodiumatome auf der Katalysatoroberfläche, der Rückschlüsse auf die temporäre Reaktionsfront zulässt.

Neben den experimentellen Untersuchungen gibt es auch Ansätze, die die Werkzeuge der theoretischen Chemie verwenden, wie z. B. die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [9] und die semi-empirische BOC-MP-Methode (bond-order conservation-Morse potential) [10] oder UBI-QEP-Methode (unity bond index-quadratic exponential potential) [11] zur Betrachtung der möglichen Reaktionsabläufe und Berechnung der Adsorptions- und Aktivierungsenergien. Nørskov et al. untersuchten mittels DFT die Veränderung der Reaktivität durch deaktivierende Prozesse [12, 13, 14].

Auch in der experimentellen Beobachtung des Gesamtprozesses gibt es Fortschritte. So haben Horn et al. mit Hilfe einer verschiebbaren Kapillare die Gaszusammensetzung entlang des gesamten Katalysators während der Partialoxidation von Methan massenspektrometrisch aufgezeichnet [15].

Mit diesen Beispielen wird auch deutlich, dass durch die Erforschung der Katalyse die Grenzen zwischen den einzelnen Arbeitsgebieten verwischen und Spezialisten in den verschiedenen Disziplinen müssen in der Lage sein miteinander zusammenarbeiten zu können.

Die Bedeutung der Oberflächenforschung in der Katalyse zeigt die Vergabe des Nobelpreises für Chemie 2007 an Gerhard Ertl, dessen Arbeiten u. a. die Aufklärung der Reaktionen auf der Oberfläche auf der atomaren Ebene [16] während der Ammoniaksynthese umfassen.

1.1 Synthesegas

Der erste Schritt bei der ursprünglichen Produktion von Ammoniak ist die Herstellung von Generatorgas ($N_2 + CO$) und Synthesegas ($H_2 + CO$), diese werden anschließend bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ und 200 bar an einem α -Eisenkatalysator umgesetzt [3].

Dies ist jedoch nicht die einzige Verwendungsmöglichkeit für Synthesegas:

- Bis in die 70er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde Synthesegas in Deutschland als Stadtgas verwendet, bis es von Methan abgelöst wurde. In Ländern wie Südafrika und Australien wurde es noch länger eingesetzt, da es aus billiger einheimischer Kohle produziert werden konnte bzw. aufgrund des apartheidsbedingten Wirtschaftsboykottes keine anderen Quellen zur Verfügung standen [17].

- In der Fischer-Tropsch-Synthese [18] wird Synthesegas an Kobaltkatalysatoren zu Alkanen umgesetzt. Dieser Prozess ist allerdings unselektiv und führt zu einem breiten Produktspektrum. Die Produktverteilung kann jedoch mit der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung [19] berechnet werden. Ein technischer Vorteil bei den durch Fischer-Tropsch hergestellten teuren synthetischen Brennstoffen besteht darin, dass sie schwefelfrei sind und hohe Oktanzahlen besitzen [20].

Eine Schlüsselstellung in der Energieversorgung der Zukunft wird den Brennstoffzellen vorhergesagt. Ähnlich wie bei der Ammoniakherstellung dient die Synthesegasherstellung dabei hauptsächlich der Bereitstellung von Wasserstoff.

Je nach Anwendung sind verschiedene Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnisse (H_2/CO) erwünscht, die über das Herstellungsverfahren eingestellt werden können [21].

1.2 Herstellung von Synthesegas

Es gibt mehrere Wege Synthesegas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) herzustellen. Die älteste industriell verwendete Methode ist die Wasserdampfreformierung (Gleichung 1.1). Prinzipiell kann fast jeder kohlenstoffhaltige Ausgangsstoff dafür verwendet werden: von Kohle (die ursprüngliche Variante) über Methanol bis Biomasse. Bevorzugt wird heute jedoch Erdgas bzw. Methan aufgrund seiner hohen spezifischen Energiedichte [22]:



Die Herstellung von Synthesegas selbst ist hocheffizient, benötigt aber eine sehr kapitalintensive Anlage, so dass zum Beispiel 60% der Investitionskosten einer industriellen Anlage, die Erdgas zu flüssigen Kohlenwasserstoffen verarbeitet, auf die Synthesegaserzeugung entfallen. Darüber hinaus kostet eine Anlage, die für Kohlevergasung ausgelegt ist, dreimal soviel wie eine für Kohlenwasserstoffe [20, 23].

Die Herstellung von Synthesegas benötigt Temperaturen von über 700°C , um hohe Methanumsätze zu erreichen, so dass in folge der stark endothermen Reaktionen viel Wärme zugeführt werden muss. Zum Beispiel wird bei adiabatischen Bedingungen ($p = 20 \text{ bar}$, $T = 500^\circ\text{C}$, S/C 2.5^1) die Temperatur für jedes um-

¹Wasserdampf-Kohlenstoff-Verhältnis (*engl.* steam/carbon) (Definition siehe Abschnitt 7.1)

1 Einleitung

gesetzte Prozent Methan um 12 K^2 fallen. Typische Eingangstemperaturen sind 450 °C bis 650 °C und Ausgangstemperaturen von 800 °C bis 950 °C . Allerdings kann die Wasserdampfreformierung nur sinnvoll bei hohen Temperaturen, hohem Wasserdampfgehalt und niedrigen Drücken durchgeführt werden. In der Industrie wird, um einen zu hohen Durchsatz an Wasserdampf zu vermeiden, teilweise ein S/C von 1 benutzt und das unverbrauchte Methan in den Reaktor zurück geführt. Auch ist ein niedriges S/C in anderer Hinsicht attraktiv, denn es setzt den CO_2 -Gehalt und damit die Menge des zu entfernenden Gases herab [20, 23, 24]. Natürlich sind Wasserstoff und CO auch Nebenprodukte der normalen Verbrennung (Gleichung 1.4).



Sofern diese mit Sauerstoffüberschuss durchgeführt wird, wird jedoch der produzierte Wasserstoff sofort umgesetzt. Bei niedrigem Sauerstoffgehalt kann diese Verbrennung nur unvollständig ablaufen und man erhält unter Verwendung eines Katalysators und mit kurzen Kontaktzeiten das Synthesegasgemisch. Diese katalytische Partialoxidation [25, 26] (CPO, Gleichung 1.2) wird erst in jüngerer Zeit industriell genutzt. Die exotherme CPO kann mit der endothermen Wasserdampfreformierung zur sogenannten autothermen Wasserdampfreformierung (ATR) gekoppelt werden. Dieser Prozess läuft nach der Zündung auch ohne die Zufuhr externer Energie ab und hat deshalb gegenüber den anderen Technologien den Vorteil eines niedrigen Energiebedarfs. Außerdem kann ein hoher Durchsatz bei niedrigeren Prozesstemperaturen erzielt und das Produktverhältnis H_2/CO leichter reguliert werden. Entwickelt wurde diese Variante in den 1930er Jahren von den Firmen BASF und SBA.

Stärker endotherm als die Wasserdampfreformierung ist die CO_2 -Reformierung von Alkanen, die auch trockene Reformierung (Gleichung 1.3) genannt wird. Der Methanumsatz der CO_2 -Reformierung ist allerdings nur etwa halb so hoch wie beim Wasserdampfreformieren [27]. Der Preis der Kohlenstoffquelle und ihr Druck sind hier die zusätzlichen wirtschaftlichen Kriterien. Erschwerend kommt hinzu, dass viele Erdgasressourcen und auch Biomasse beträchtliche CO_2 -Anteile aufweisen.

²Temperaturen werden in dieser Arbeit, um Unklarheiten vorzubeugen, in „°C“ angegeben, Temperaturdifferenzen in „K“

2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung eines Reaktionsmechanismus für die Wasserdampfreformierung von Erdgas. Dieser soll Aussagen ermöglichen, die über die zugrundeliegenden Experimente hinausgehen. Für die Beschreibung der Wasserdampfreformierung sind bereits viele Ansätze gewählt und untersucht worden, die sich zumeist auf die Bestimmung und Beschreibung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes des Langmuir-Hinshelwood- oder des Eley-Rideal-Modells (siehe Abschnitt 3.1) oder alternativ deren stationärer Zustände konzentrieren. Die ersten ausführlichen Arbeiten dazu stammen aus der Gruppe von Temkin. Näheres dazu findet sich z. B. in [20]; weiteres ist in Abschnitt 2.2 enthalten. Im Gegensatz zu den rein empirischen Ansätzen oder globalen Ausdrücken, die in Abschnitt 2.2.2 dargelegt werden, wird in dieser Arbeit der Weg über das detaillierte Verständnis der katalysierten Prozesse auf der mikroskopischen Ebene gewählt. Dazu wird der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (siehe Abschnitt 3.1.1) in seine einzelnen Schritte aufgegliedert. Diese werden jeweils mit einem eigenen Geschwindigkeitsgesetz beschrieben.

2.1 Katalytische Wasserdampfreformierung

Für eine fundierte Entwicklung des Mechanismus wurde die Gesamtaufgabe in mehrere Einzelschritte aufgeteilt. An dieser Aufteilung orientiert sich auch die Gliederung dieser Arbeit.

Der erste Arbeitsschritt, der bereits zum Teil in [21] veröffentlicht wurde, ist der Aufbau und die Inbetriebnahme eines geeigneten Reaktorsystems. In Kapitel 4 ist dies einschließlich der verwendeten Analytik beschrieben.

An diesem Reaktorsystem werden kinetische Messungen für die Untersuchung der Wasserdampfreformierung von Methan als Funktion der Temperatur und des S/C-Verhältnisses durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 8.1 wiedergegeben.

Für dieses Reaktionssystem wird ein detaillierter auf Elementarschritten basierender Reaktionsmechanismus für den auf Rhodium basierenden Katalysator der Firma Umicore entwickelt. Das der Modellierung zugrunde liegende Modell ist die Mean-field-Näherung, d. h. die Variation der Bedeckung des Katalysators mit adsorbierten Molekülen in Abhängigkeit von der Position des Katalysators im Reaktor, der lokalen Temperatur, der Beladung mit katalytisch-aktivem Material und den Konzentrationen in der Gasphase wird berücksichtigt. Genauere

2 Aufgabenstellung

Erklärungen dazu sind in Kapitel 6 mit entsprechenden Verweisen auf weitere Literatur zu finden. Bei der Entwicklung wird ein Modell verwendet, das in einem Vorgängerprojekt anhand von Erkenntnissen aufgestellt wurde, die mit einem ATR-Katalysator gewonnen wurden. Der Mechanismus wird durch Vergleich der numerisch berechneten Umsätze und Selektivitäten mit den experimentell bestimmten Werten getestet.

Als Nächstes werden in kinetischen Messungen Umsatz und Produktselektivität bei der Wasserdampfreformierung von Ethan, Propan und Butan als Funktion von Temperatur und S/C bestimmt. Durch die gewählte Verdünnung entsprechen die Konzentrationen denjenigen, die im Erdgas Nordsee H vorkommen. Für die Modellierung der Reformierung der C₂- bis C₄-Alkane wird ein vereinfachter Reaktionsmechanismus gewählt. Erneut wird der Mechanismus durch den Vergleich der numerisch berechneten Umsätze und Selektivitäten mit den experimentell bestimmten Werten überprüft, die in den Abschnitten 8.2 bis 8.4 gezeigt werden.

Nach den Einzelmessungen wird ein reales schwefelfreies Erdgas betrachtet. Die Modellierung dieser Experimente geschieht durch Zusammenführen der entwickelten Mechanismen. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 8.5 dargestellt.

Ergänzend werden die Einflüsse der Gasphase in Kapitel 10 unter den gegebenen Bedingungen untersucht und mit bereits veröffentlichten Mechanismen simuliert.

Der entwickelte Mechanismus wird dafür verwendet, um Aussagen über den Reaktionsverlauf und die Abläufe auf der Oberfläche des Katalysators unter variierenden Reaktionsbedingungen vornehmen zu können. Angestrebt werden zudem Vorhersagen zur Katalysatorauslegung.

2.2 Stand der Forschung

2.2.1 Katalysatoren für die Wasserdampfreformierung

Wie bei jedem großtechnischen Prozess wird bei der Wasserdampfreformierung das Augenmerk auf einen passenden Katalysator bzw. die Verbesserung existierender Katalysatorsysteme gelegt. Über die Jahrzehnte sind unterschiedliche Metalle, Metallmischungen und Legierungen getestet worden. Es werden normalerweise jedoch nur zwei verwendet, nämlich Nickel für industrielle Anwendungen [20], da es ein vergleichsweise preiswertes Material ist und Rhodium, da es in Bezug auf Aktivität und Synthesegasselektivität neben Ruthenium die optimalsten Eigenschaften aufweist. Reines Ruthenium ist ungeeignet, da es flüchtige Oxide bildet¹ [29]. Bereits früh wurde erkannt, dass eine hohe Dispersion der Atome auf dem Katalysator wichtig für die Aktivität [31] ist. Die Stabilität der Dispersion und des Oxidationszustands ist abhängig vom Träger (auch Support genannt) [32].

¹Auch Rhodium kann, vor allem in reinem Sauerstoff, ab 1000°C flüchtige Oxide bilden [30].

2.2.2 Mechanismen

Detaillierte Mechanismen findet man in der Literatur bislang noch vergleichsweise selten. Dort überwiegen noch globale Beschreibungen.

Beispiele für detaillierte Mechanismen sind für Platin der Mechanismus von Quiceno et al. für die CPO von Methan [33], Chatterjee et al. für die Oxidation von Propen im 3-Wege-Katalysator [34], Mantri et al. für die Reduktion von NO mit CO [35], Mhadeshwar et al. für die CO-Oxidation [37] und die CPO und Wasserdampfreformierung von Methan [38] und Donsi et al. für die oxidative Dehydrierung von Ethan [36].

Für Nickel existieren Mechanismen von Maier et al. [39] und Hecht et al. für die autotherme Reformierung von Methan [40], Aparicio et al. für Wasserdampf- und CO₂-Reformierung von Methan [41] und Janardhanan et al. für die Simulation von Brennstoffzellen [42].

Für Rhodium wurden Mechanismen von Baumann et al. für die autotherme Reformierung von Methan [43], von Mhadeshwar et al. für Methanoxidation [44] und CPO von Methan in verschiedenen Entwicklungsstufen aus den Gruppen von Schmidt (Minneapolis, MN, USA) und Deutschmann (Karlsruhe, D) [45, 46, 47, 48] veröffentlicht.

Neben den ausgefeilten und evaluierten Mechanismen wurden auch Sammlungen von Aktivierungsenergien aus UBI-QEP-Rechnungen veröffentlicht. Zum Beispiel von Shustorovich et al. über die Methodik und verschiedene Metalle [10, 11, 49, 50], von Lin et al. über CPO von Methan auf Platin, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Kupfer und Nickel [52], von Hei et al. über die CO₂-Reformierung von Methan [51] und von Zeigarnik et al. auf Kupfer, Nickel, Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Iridium und Eisen [53].

In Bezug auf die Wasserdampfreformierung von Alkanen wurde Rhodium bereits umfassend mit Methan [29, 31, 55, 56, 57, 58, 59, 60] und Propan [61, 62, 63, 64, 65] getestet, jedoch gibt es noch keine Untersuchungen für Ethan auf Rhodium und nur eine zu Butan [66]. Den Ansatz, aus Experimenten zu den Einzelgasen Mechanismen zu entwickeln, die dann in einen Gesamtmechanismus für Erdgas münden, hat ebenfalls noch niemand verfolgt. Die Simulation von Erdgas wurde bislang entweder stellvertretend durch den Hauptbestandteil Methan [42] durchgeführt, mit globalen Ausdrücken belegt [54, 67, 68] oder durch thermodynamische Berechnungen beschrieben [69].

2.3 Verkokung

Bei der Anwendung des entwickelten Mechanismus wurde beobachtet, dass sich auf der Oberfläche des Katalysators eine hohe Konzentration reaktiven Kohlenstoffs befindet. Es soll nun experimentell getestet werden, ob dadurch eine dauerhafte Verkokung des Katalysators ausgelöst wird und damit eine Verringerung der

2 Aufgabenstellung

katalytischen Aktivität zusammenhängt. Dabei soll die Abhängigkeit der Verkokung von der Temperatur, der Expositionsdauer, des S/Cs, der unterschiedlichen Alkane und der Verweilzeiten herausgefunden werden.

Auch eine mögliche Regenerierung des Katalysators durch Behandlung mit Sauerstoff oder Wasserdampf wird untersucht.

Weiterhin wird angestrebt, die Verkokung mittels Elektronenmikroskopie dahingehend zu untersuchen, ob die Verkokung durch einzelne Moleküle oder durch Kohlenstoffinseln hervorgerufen wird.

Zur Beschreibung des Wachstumsmechanismus von Kohlenstoffschichten auf dem Katalysator sollen Modellansätze aus dem Sonderforschungsbereich 551 zum Thema „Kohlenstoff aus der Gasphase: Elementarreaktionen, Strukturen und Werkstoffe“ [28] integriert werden.

Da die Verkokung ein eigenes abgeschlossenes Thema ist, wird sie in Kapitel 13 besprochen.

3 Prinzipien der heterogenen Katalyse

Per Definition ist die Katalyse ein Vorgang, bei dem die Geschwindigkeit einer Reaktion durch eine vergleichsweise kleine Menge einer Substanz (Katalysator) beschleunigt wird. Dieser Katalysator muss nach einem Reaktionszyklus wieder den Ausgangszustand erreichen [70]. Im Gegensatz zur unkatalysierten Reaktion ist die katalysierte in viele Teilschritte aufgeteilt. Die größte Aktivierungsenergie dieser Teilschritte ist jedoch kleiner als die der unkatalysierten Reaktion, so dass die Reaktion insgesamt beschleunigt wird. Jedoch kann kein Katalysator thermodynamische Grenzen überwinden. So kann z. B. nicht mehr Edukt umgesetzt werden als im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Überwindung dieser Grenzen, das Verschieben des Gleichgewichts, kann stattdessen prozessseitig gesteuert werden z. B. durch Auskondensieren von Reaktionsprodukten.

Außerdem kann durch den Katalysator ein thermodynamisch erlaubter, aber nicht-katalysiert kinetisch gehemmter Pfad geöffnet werden. Die Selektivität des heterogenen Katalysators kann durch Promotoren eingestellt werden. Diese entsprechen in diesem Fall den maßgeschneiderten Liganden der homogenen Katalyse.

3.1 Kinetik

Bei den Wechselwirkungen zwischen Oberflächen und Gasphasenmolekülen unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption. Bei der ersten handelt es sich um eine schwache Wechselwirkung, bei der zweiten hingegen wird eine kovalente Bindung ausgebildet, so dass die Oberfläche die inneren elektronischen bzw. Schwingungszustände, und damit die Reaktivität, beeinflussen kann.

Auf einem realen Katalysator gibt es verschiedene Oberflächentypen, die unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Dies beruht auf der gegenüber den Flächen häufig erhöhten Reaktivität von Stufen, Ecken und Defektstellen (zu denen auch Verunreinigungen zählen). Abbildung 3.1 zeigt, wie die Adsorbate auf der Oberfläche diffundieren können, sofern $E_{\text{Diff}} \leq k_B \cdot T < E_{\text{Des,min}}$ erfüllt ist. D. h. die Wärmeenergie $k_B T$ ist hoch genug, damit das Adsorbat sich von einer Potentialmulde zur anderen bewegen kann, ist aber geringer als die kleinste für die Desorption notwendige Energie $E_{\text{Des,min}}$.

3 Prinzipien der heterogenen Katalyse

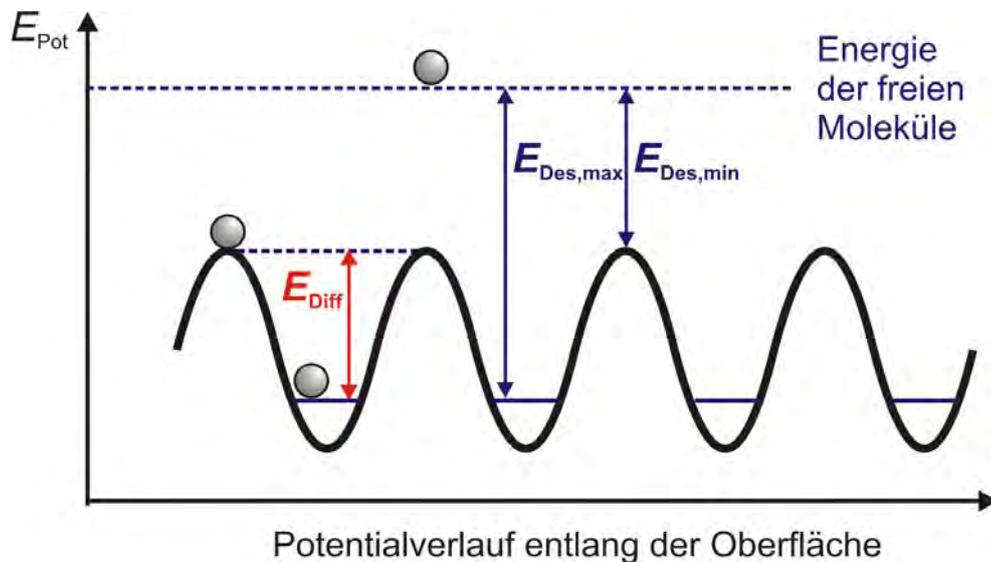


Abbildung 3.1: Energiediagramm der Diffusion der Adsorbate zwischen den Potentialmulden auf der Oberfläche eines Katalysators. Quelle: [71]

Außerdem laufen viele Reaktionen nebeneinander ab, die um dieselben Adsorbate konkurrieren. Verschiedene Arten der Ad- und Desorption sind auf dem Katalysator möglich. Diese werden durch verschiedene Mechanismen beschrieben, die sich unter anderem in den Geschwindigkeitsgesetzen unterscheiden [72].

Eine Reaktion, die auf der molekularen Ebene exakt so abläuft wie in der dazugehörigen Reaktionsgleichung beschrieben, wird Elementarreaktion genannt. Katalysierte Reaktionen bestehen aus einem komplexen Netzwerk aus vielen Elementarreaktionen. Im chemischen Gleichgewicht haben auf der mikroskopischen Ebene Hin- und Rückreaktionen dieselbe Geschwindigkeit, wodurch makroskopisch auf der Oberfläche keine Reaktion im Sinne von Konzentrationsänderungen festgestellt werden kann.

Aufgrund dieser Komplexität sind in der Industrie globale Reaktionen und Modelle für Reaktionsgeschwindigkeiten die Methode der Wahl. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hierbei ins Verhältnis zum Katalysatorgewicht, Katalysatorvolumen, Reaktorvolumen oder zur katalytisch-aktiven Oberfläche gesetzt [20]. Eine häufig genutzte Näherung, um hierfür Geschwindigkeitsausdrücke zu finden, ist die Hinshelwood-Hougen-Watson-Methode. Sie basiert auf den Schritten Adsorption, Oberflächenreaktionen zwischen den adsorbierten Intermediaten und Desorption. Angenommen wird dabei, dass bei einer Reaktion einer der Teilschritte so langsam ist, dass er geschwindigkeitsbestimmend wird [73]. Bei dem in dieser Arbeit aufgestellten Mechanismus aus Elementarreaktionen verläuft die Adsorption und Desorption nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Neben diesem können einzelne Reaktionen auch dem Eley-Rideal-Mechanismus entsprechend ablaufen.

3.1.1 Langmuir-Hinshelwood

In diesem Modell laufen folgende Schritte ab: Adsorption auf der Oberfläche, Reaktionen auf der Oberfläche und Desorption. Die Moleküle konkurrieren um die Adsorptionsplätze und es kann zur Blockade der Oberfläche durch ein Adsorbat mit hoher Aktivierungsenergie für die Desorption kommen. Damit ergibt sich in Gleichung 3.1 für die globale Reaktionsgeschwindigkeit \dot{s} eine Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberfläche θ_i .

$$\dot{s} = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (3.1)$$

3.1.2 Eley-Rideal

Im Unterschied zu den anderen Modellen reagieren in diesem kinetischen Bild die Adsorbate direkt mit Molekülen aus der Gasphase. Damit kommt es zu keinen inhibierenden Effekten durch andere Adsorbate. Wie auch bei schnellen Reaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Modell kann der Transport durch die Grenzschicht zur Oberfläche zum limitierenden Faktor werden. Für die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{s} ergibt sich Gleichung 3.2, die sowohl proportional zur Bedeckung der Oberfläche θ_i mit dem einen Reaktanden als auch zum Partialdruck p_i des anderen Reaktanden in der Gasphase über der Oberfläche ist [72].

$$\dot{s} = k \cdot \theta_A \cdot p_B \quad (3.2)$$

3.1.3 Mars-van Krevelen

Oxidationsreaktionen laufen in diesem Modell unter Verwendung von Gittersauerstoff ab, quasi durch einen Angriff der Adsorbate auf den in dem Katalysator enthaltenen Sauerstoff. Die dabei entstehenden Vakanzen werden durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder aufgefüllt.

Es gibt auch einen inversen Mars-van Krevelen-Mechanismus. Mit diesem kann die katalytische Reduktion von Essigsäure und der Prozess der Hydroentschwefelung in der Erdölindustrie beschrieben werden [70].

3.2 Unterschied zwischen idealem und realem Katalysator

Für die Entwicklung eines detaillierten Mechanismus muss notwendigerweise auf die Ergebnisse der Oberflächenforschung zurückgegriffen werden. Es gibt jedoch zwei Lücken in der Korrelation der Daten aus Oberflächenforschung und den realen Katalysatoren, die überwunden werden müssen:

3 Prinzipien der heterogenen Katalyse

Das ist zum einen die Drucklücke (*engl.*: pressure gap) und zum anderen die Materiallücke (*engl.*: material gap). In der Oberflächenforschung wird häufig ein Ultrahochvakuum verwendet (10^{-10} bar), in realen Anwendungen beträgt der Druck dagegen zwischen 1 bar (Laborbedingungen) und 10^5 bar (Industrie) [74]. Ebenso ist die Temperatur in realen Anwendungen meist um einige 100 K höher. Die Materiallücke entsteht durch die unterschiedlichen Fragestellungen. Geht es bei der Oberflächenforschung um Materialeigenschaften auf der atomaren Ebene, die unter Verwendung von idealen Oberflächen bzw. Einkristallen erforscht wird, liegt das Hauptaugenmerk bei der Katalysatorentwicklung auf Systemeigenschaften wie Aktivität, Selektivität und Rentabilität. Damit sind Ergebnisse, die an idealen Systemen gewonnen werden, zwar wichtig für das grundlegende Verständnis der Abläufe auf der Oberfläche, jedoch muss die Übertragbarkeit auf reale Systeme in jedem Fall getestet werden. Mittlerweile ist dies durch neue in-situ Techniken oder detaillierte Simulationen leichter möglich.

4 Experimenteller Aufbau

Für die adäquate Modellierung sind definierte Bedingungen wie z. B. die Geometrie des katalytischen Systems wichtig. Deshalb wird ein Wabenkörper als Substrat gewählt, so dass detaillierte Simulationen mit dem Programm DETCHEM [75] durchführbar sind. Neben der Geometrie der Katalysatorkanäle (quadratisch, dreieckig,...) sind auch seine Abmessungen wichtig, damit später sowohl ein einzelner Kanal als Rohrreaktor als auch der gesamte Monolith berechnet werden kann. Auch das Reaktordesign wurde so gestaltet, dass der Reaktor den Modellannahmen entspricht. Der Strömungsreaktor gewährleistet, dass kurze Kontaktzeiten des Gases mit dem Katalysator gegeben sind. Der Ofen sorgt dafür, dass der Katalysator gleichmäßig beheizt wird. Es wurde darauf geachtet, den Aufbau so anzulegen, dass sowohl eine pulsfreie Wasserdampfzugabe für Wasserdampfreformierungsexperimente als auch Verkokungsexperimente möglich sind. Der Aufbau und die Analysengeräte sind sowohl für Experimente in stationären Zuständen als auch für schnelle transiente Untersuchungen geeignet.

4.1 Das Reaktorsystem

Der Systemaufbau ist darauf ausgelegt, dass verschiedene Gase definiert dem Reaktionsraum bei unterschiedlichen Temperaturen zugeführt werden können. Neben verschiedenen Eduktmischungen sollen auch mehrere Katalysatoren, die sich neben der Kanaldichte auch in der Länge unterscheiden, getestet werden. Dazu ist es wichtig, die Katalysatoren, die Art der Messung (instationär oder stationär) und die Analytik wechseln zu können, ohne einen kompletten Umbau des Systems vornehmen zu müssen.

Der Aufbau (Abbildung 4.1) besteht aus den Abschnitten Dosierung, dem eigentlichen Reaktor und der Analytik.

4.1.1 Dosierung

Bei der Beschreibung des Aufbaus der Dosierung muss prinzipiell zwischen den Wasserdampfreformierungs- und den Verkokungsexperimenten unterschieden werden. In den nächsten Absätzen sind daher zwei verschiedene Systemeinstellungen für Wasserdampfreformierung und Verkokungsexperimente erläutert. In den Abbildungen 4.2 a und 4.2 b sind die verwendeten Geräte und Leitungen rot hervorgehoben.

4 Experimenteller Aufbau

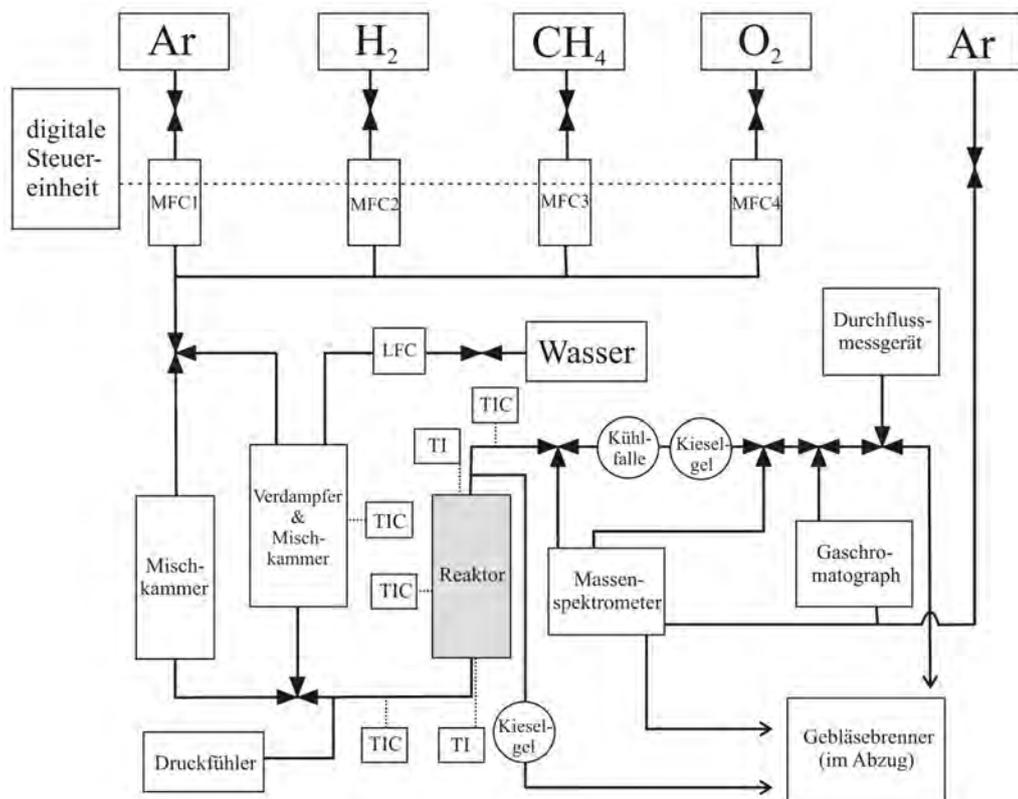


Abbildung 4.1: Fließbild des Reaktorsystems (LFC = Durchflussmesser Liqui-Flow, MFC = Massendurchflussregler, TI = Temperaturanzeige, TIC = Temperaturanzeige und -regulierung)

Von vier Durchflussmessern (MFC 1-4 in Abbildung 4.1) gelangt die Gasmischung je nach Stellung des anschließenden Dreiwegehahns entweder in eine kleine einfache Mischkammer, welche die Untersuchung instationärer Prozesse ermöglicht, oder in einen Verdampfer, der auch als Mischkammer dient und in den destilliertes Wasser über einen LiquiFlow Controller (LFC) dosiert werden kann.

Für die Durchführung von Versuchen zur Wasserdampfreformierung (Abbildung 4.2 a) wird für die Verdampfung des Wassers eine Mischkammer mit einem größerem Volumen benötigt. Der dafür verwendete Verdampfer ist ein umgebauter ehemaliger CVD¹-Reaktor, der mit Edelstahlspänen gefüllt ist. Dies sorgt zusätzlich zu dem größeren Reaktorvolumen für eine größere Oberfläche und ermöglicht damit eine pulsfreie Wasserverdampfung. Diese erfolgt bei einer Verdampferemperatur von 220 °C. Der entstehende Wasserdampf wird mit den anderen Gasen (Reaktanden und Inertgas) vermischt. Anschließend werden die Gase durch ein Rohr, das auf 150 °C beheizt ist, um die Kondensation des Wasserdampfes zu verhindern, in den Reaktor geleitet.

In Abbildung 4.2 b ist die Einstellung des Systems für trockene Prozesse wie die katalytische Partialoxidation oder das Abbrennen des bei den Verkokungsexperimenten abgeschiedenen Kohlenstoffes gezeigt. Der Dreiwegehahn öffnet den Weg in die kleine Mischkammer, von der die Gase in den Reaktor geführt werden, der von einem umschließenden Ofen beheizt wird, um danach direkt ins Massenspektrometer geleitet zu werden. Durch die Verwendung zweier getrennter Mischkammern muss nicht bei jedem Wechsel von Prozessen, die Wasserdampf enthalten, auf trockene Prozesse der Verdampfer ausgetrocknet werden.

4.1.2 Reaktor

Der Reaktor ist aus keramischen Materialien aufgebaut, die es erlauben, auch Reaktionen bei hohen Temperaturen zu untersuchen. Bislang ist der Reaktor bis zu Temperaturen von 1200 °C erfolgreich getestet worden.

Der vertikale Strömungsreaktor, der in Abbildung 4.3 skizziert ist, ist komplett von einem auseinanderklappbaren Ofen auf der gesamten Länge umschlossen und ist damit etwa um den Faktor 50 länger als der vorwiegend verwendete Katalysator (1 cm). So ist er, zumal die Wasserdampfreformierung endotherm ist, ein Wärmereservoir und sorgt so für ein stabiles Temperaturprofil. Im Reaktor ist ein Katalysatorhalter angebracht, der die benötigten Monolithe (Katalysator, Mixer, etc.) aufnehmen kann. Je nach Experiment sind Katalysatoren mit 1 cm oder 3 cm Länge und mit einem Durchmesser von 1.5 cm platziert.

Aufgrund der Bauweise mit geklebten Flanschen (siehe Abschnitt 4.2.2) kann der Reaktor nicht bei höheren Drücken betrieben werden.

In den Experimenten wird der Reaktor von unten nach oben durchströmt.

¹Chemical Vapor Deposition. Nähere Informationen dazu in [28]

4 Experimenteller Aufbau

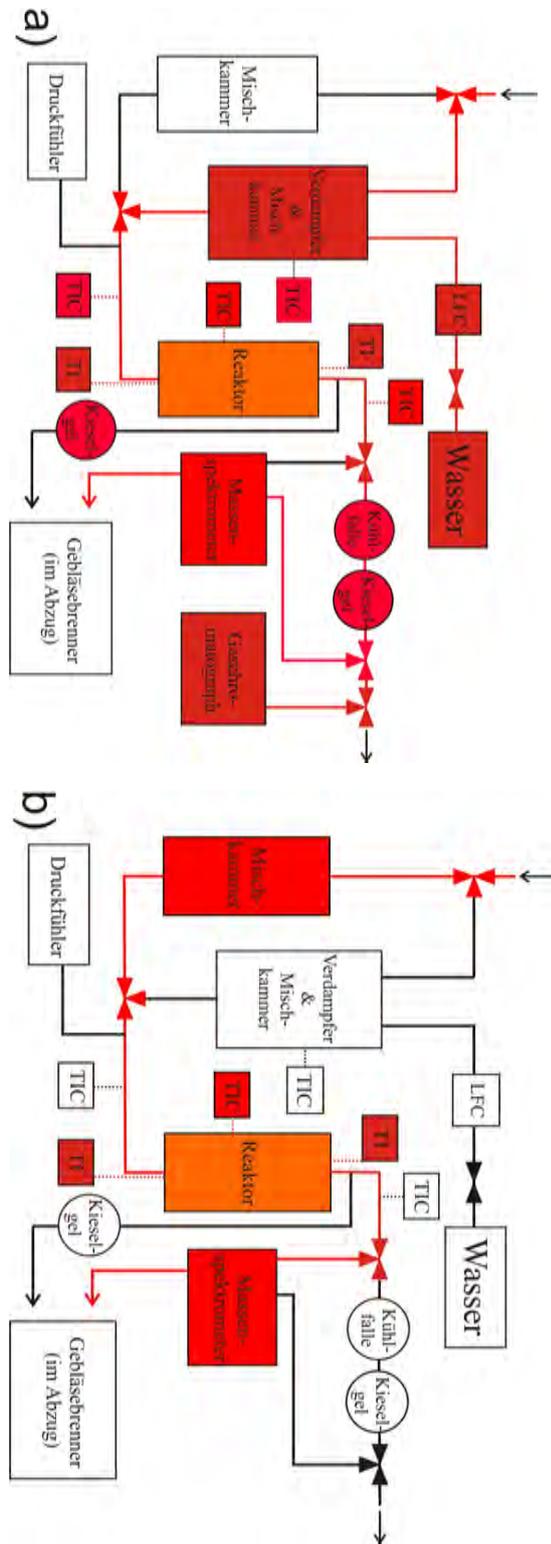


Abbildung 4.2: Systemeinstellungen für Versuche zur a) Wasserdampfreformierung b) Verkokung

4.1.3 Analytik

Nach dem Austritt der Gase aus dem Reaktor wird in einer mit Ethylenglykol gefüllten Kühlfalle, die mit einem Kryostaten auf -2°C gekühlt wird, das unverbrauchte Wasser zum späteren Wiegen auskondensiert und das Gas entweder zum Massenspektrometer oder zum Gaschromatographen geleitet. Im Falle des Abbrennens des abgelagerten Kohlenstoffes ermöglicht das Quadrupolmassenspektrometer (QMS) AIRSENSE 500 eine kontinuierliche Analyse (Zeitauflösung 100 ms) der Reaktionsprodukte. Für die Wasserdampfreformierungsexperimente stehen wahlweise das Massenspektrometer oder der Gaschromatograph Varian CP-3380 (bestückt mit Chrompack Silica Plot 8567 und Chrompack 7514 Fused Silica Carbo Plot P7) zur Verfügung.

Mit den aufgebauten Messgeräten wird damit sowohl die Analyse stationärer als auch die zeitaufgelöste Untersuchung instationärer Prozesse ermöglicht.

4.2 Lieferanten, Materialien und Hersteller

4.2.1 Verbrauchsmaterialien

Im Folgenden wird eine Übersicht über die verwendeten Materialien gegeben: Die Gase Argon (4.8²), Methan, Ethan, Propan, Butan (alle 2.5), Erdgas H, Wasserstoff (5.0), Kohlenmonoxid (2.5), Kohlendioxid (2.5), Stickstoff (5.0) und Sauerstoff (4.5) sowie die Kalibriergasmischungen stammen von der Firma Air Liquide (vormals Messer Griesheim GmbH). Das Kieselgel (Orangegel), das dazu dient, den Gasstrom wasserfrei in den Gaschromatographen zu leiten, sowie das Ethylenglykol, das in der Kühlfalle und zur Flanschtermperierung verwendet wird, stammt von der Firma VWR.

4.2.2 Werkstoffe und Abmessungen

Der Reaktor selbst besteht aus einem Keramikrohr aus Pythagoras mit einem Außendurchmesser von 38.5 mm und einem Innendurchmesser von 30 mm (siehe Abbildung 4.3). An beiden Enden dieses Rohres sind mit Silikon Flansche angeklebt. Diese Flansche (Abbildung 4.4) ermöglichen den Anschluss des Reaktors mit Swagelokverschraubungen. Für die Herausnahme des Katalysatorhalters müssen nur sechs Innensechskantschrauben entfernt werden. Die Flansche sind temperierbar, damit bei niedrigen Temperaturen kein Wasser auskondensiert bzw. die Silikonverklebung bei hohen Ofentemperaturen nicht schmilzt.

Der Katalysatorhalter besteht aus zwei Teilen (Abbildung 4.5 a), die jeweils aus einem Keramikrohr (Innendurchmesser 8 mm; Außendurchmesser 20 mm) gefe-

²Reinheit:

2.5 $\hat{=}$ 99.5 %, 4.5 $\hat{=}$ 99.995 %, 4.8 $\hat{=}$ 99.998 %, 5.0 $\hat{=}$ 99.999 %

4 Experimenteller Aufbau

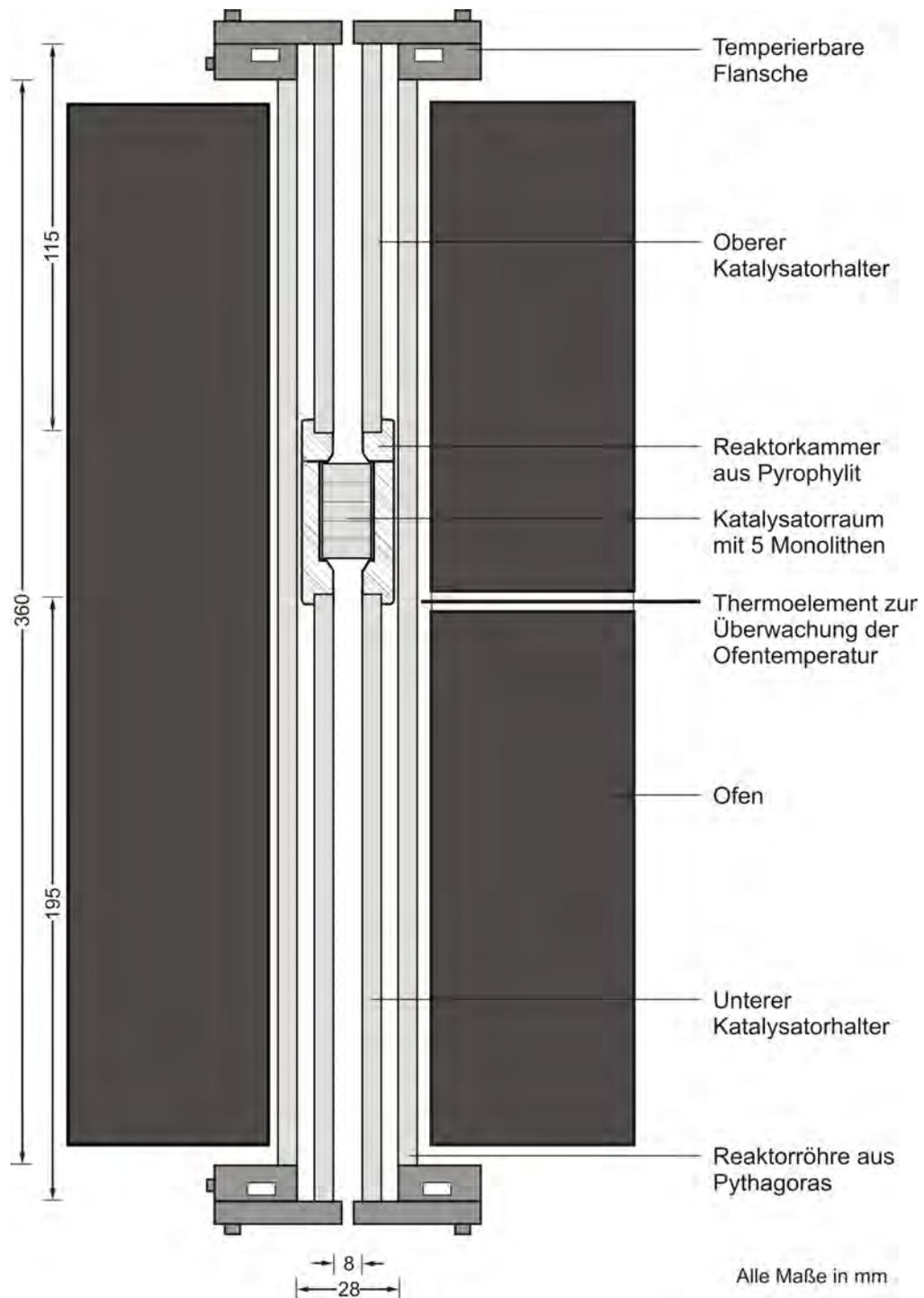


Abbildung 4.3: Längsschnitt durch den Reaktor.

4.2 Lieferanten, Materialien und Hersteller

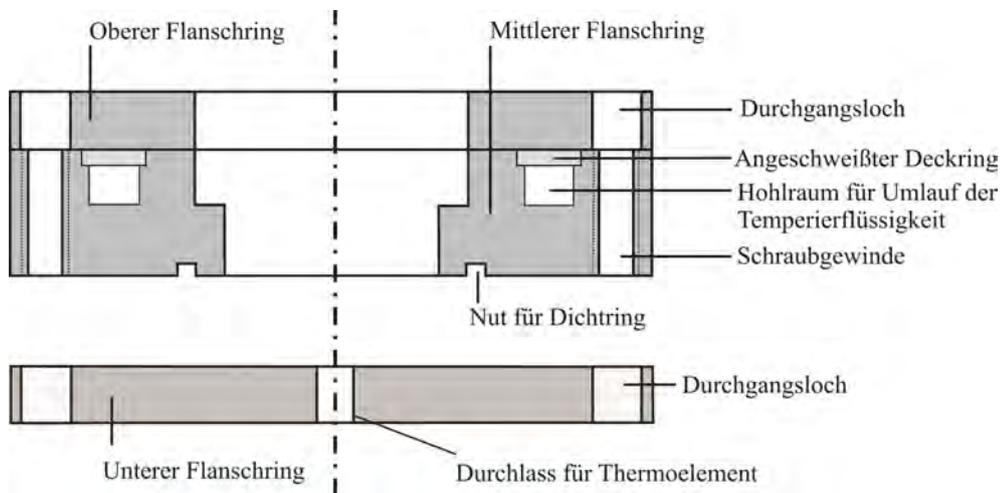


Abbildung 4.4: Konstruktionsskizze der temperierbaren Flansche. Quelle: [76]

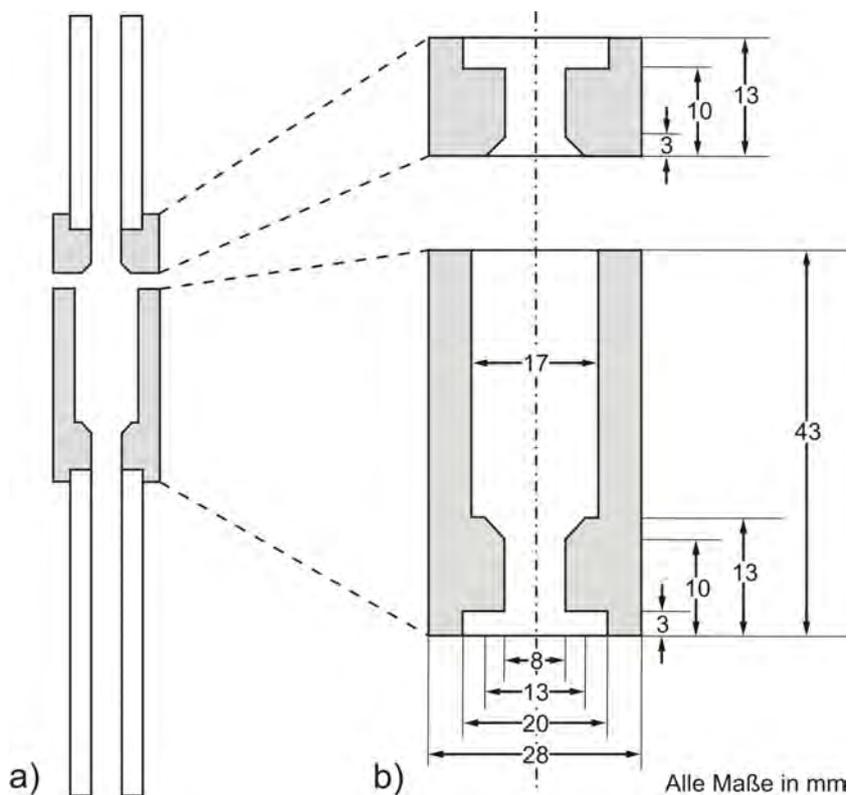


Abbildung 4.5: Konstruktionsskizze a) oberer und unterer Katalysatorhalter b) bemaßte Pyrophyllitbauteile.

4 Experimenteller Aufbau

tigt sind. Der Katalysatorhalter ist aus zwei Bauteilen aus gebranntem Pyrophyllit zusammengefügt (Abbildung 4.5). Das untere dieser Bauteile ist eine Art Becher, der die Monolithe enthält. Sein oberes Gegenstück ist ein dazu passender Deckel. Es sind zwei Katalysatorhalter gebaut und eingesetzt worden. In den in Abbildung 4.5 abgebildeten Katalysatorhalter können bis zu drei, in den in Abbildung 4.3 bis zu fünf 1 cm lange Monolithe platziert werden. Auf das Messergebnis hat die Länge des Katalysatorhalters keinen Einfluss.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist der Katalysatorhalter entlang der Fließrichtung vorne mit einem 1 cm langen unbeladenen Schwammmonolithen, der für eine gleichmäßige Anströmung des Katalysators sorgt, einem mit Metall beladenen Wabenmonolithen (dem zu untersuchenden Katalysator) mit variabler Länge und einem unbeladenen Wabenmonolithen, der die Gesamtlänge auf 3 cm bzw. 5 cm ergänzt, bestückt. Ein möglicher Bypass seitlich am Katalysator vorbei wird durch ein Keramikband (Dicke 1 mm), das um den Katalysator gewickelt wird, verhindert.

Für die Dimensionierung der Keramikrohre ist das innere Temperaturprofil des Reaktors bei verschiedenen Ofentemperaturen gemessen worden. Die Abmessung gewährleistet, dass sich der Katalysator in der wärmsten Zone des Ofens befindet, wo das Temperaturprofil am flachsten ist, wie Abbildung 4.6 zeigt. So ist selbst bei einer Katalysatorlänge von 3 cm die Temperaturdifferenz über den Katalysator kleiner als 10 K.

Mögliche Flammenrückschläge verhindern Rückschlagventile der Firma Swagelok in der Gaszuführung vor der Mischkammer und vor dem Gebläsebrenner im Abzug. Ein Überdruckventil derselben Firma am Reaktorausgang vermeidet Beschädigungen der Analysengeräte und des Reaktors durch eventuelle Druckstöße. Die Verschraubungen und Hähne wurden von den Firmen Parkom und Swagelok geliefert.

4.2.3 Technik

Die zugeführten Gase werden mit vier F-201C Massendurchflussreglern der Firma Bronkhorst Hi-Tec dosiert. Diese können je nach Auslegung zwischen maximal 0.1 l/min und 5 l/min Gasdurchfluss gewährleisten. Die Wasserzufuhr wird aus dem Wasserreservoir, in dem sich destilliertes Wasser mit einem Druck von 3 bar befindet, mit einem Durchflussmesser Modell Liqui-Flow (in der Abbildung 4.1 LFC) derselben Firma geregelt, wobei das Maximum bei 20 g/h (entspricht 43.1 l/h Wasserdampf bei 200°C bzw. 24.9 l/h Wasserdampf bei 0°C) liegt. Gesteuert wird der LFC durch das analoge Steuersystem E-5752 und die vier F-201C MFCs durch das digitale Auswerte- und Steuersystem E-7000, die beide ebenfalls aus dem Sortiment der Firma Bronkhorst Hi-Tec stammen.

Die Temperatur des Verdampfers, die Ofentemperatur und die Temperatur der beheizten Leitungsabschnitte zwischen Verdampfer und Reaktor bzw. zwischen Reaktor und Kühlfalle werden jeweils durch Universalregler 818S der Firma Eu-

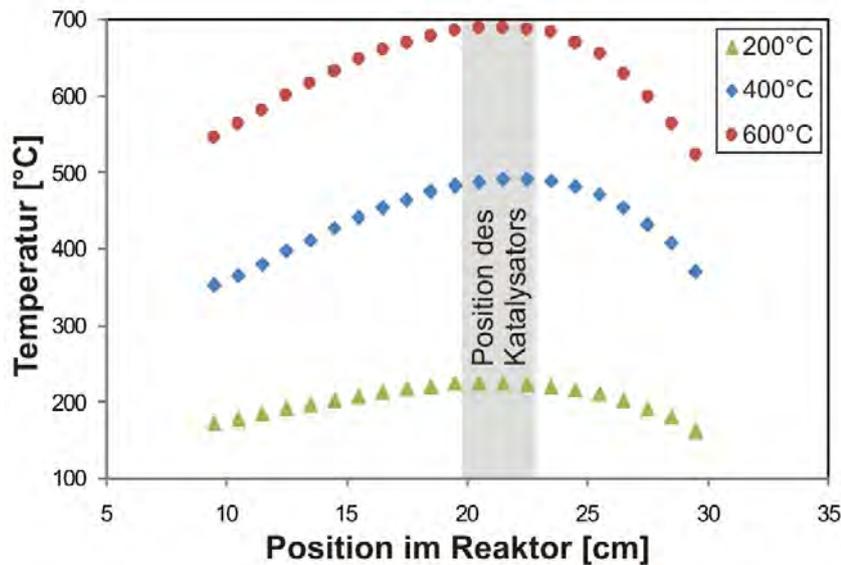


Abbildung 4.6: Temperaturverlauf entlang des Reaktors mit dem Sollwert der Ofentemperaturregelung als Parameter.

rotherm geregelt. Die Flansche des Reaktors werden durch einen Thermostat des Fabrikats MGW Lauda K5 mit Ethylenglykol auf 90 °C gehalten.

Die Reaktortemperatur wird mit einem Temperaturregler (TIC³) gesteuert, der die Temperatur an der Außenseite des Reaktorrohres mit einem NiCr/Ni Thermoelement Typ K kontrolliert. Die Temperaturmessung unter- und oberhalb des Katalysators erfolgt jeweils mit einem Rh/Pt-Thermoelement Typ S (TI⁴). Die Messwerte werden mit dem Auslesegerät Fluke 54 II aufgezeichnet.

Die trockenen Flüsse am Reaktorausgang werden mit dem Intelligent Digital Flowmeter der Firma Varian überprüft.

Sämtliche Geräte werden im Falle eines zu hohen Druckes durch den Druckfühler Baratron der Firma Bezner automatisch abgeschaltet.

4.2.4 Katalysator

Verwendet werden in dieser Arbeit „protonics S-Type“ Wabenkatalysatoren, die von der Firma Umicore produziert und zur Verfügung gestellt wurden. Das Grundmaterial des Katalysators, der Wabenmonolith, ist aus extrudiertem Cordierit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{SiO}_2$), das allerdings eine relativ kleine Oberfläche hat. Verwendet werden in dieser Arbeit zwei Arten dieser Monolithen, die sich im Durchmesser der Kanäle und damit auch in der Kanaldichte cpsi (*engl.* channels per square inch / Kanäle pro Quadratinch) unterscheiden. So haben die Kanäle in einem

³TIC = Temperaturanzeige und -regulierung

⁴TI = Temperaturanzeige

4 Experimenteller Aufbau

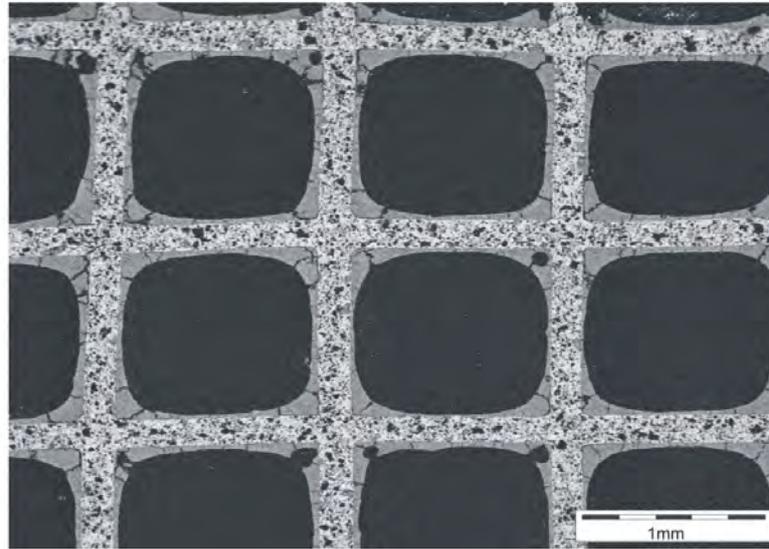


Abbildung 4.7: REM-Aufnahme des Querschnitts eines Wabenkatalysators mit Washcoatbeschichtung. Quelle: [77]

Monolithen mit 600 cpsi einen Durchmesser von 1.3 mm und 0.9 mm bei 900 cpsi.

Auf die Cordieritmonolithe ist ein Washcoat aus Aluminiumoxid aufgetragen, der die Oberfläche von der geometrischen von $0.00685 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $42.97 \text{ m}^2/\text{g}$ (gemessen mit BET⁵) erhöht. Abbildung 4.7 zeigt, dass der Washcoat gleichmäßig mit einer Dicke von $\sim 20 \mu\text{m}$ auf den Kanalwänden aufgetragen ist, wobei er in den Ecken mit $150 \mu\text{m}$ (von der Ecke aus gemessen) dicker ist.

Als katalytisch-aktives Material wird fein dispergiertes Rhodium zusammen mit dem Washcoat aufgetragen. Die Partikelgröße des Rhodiums liegt laut Hersteller im Bereich weniger Nanometer und ist damit zu gering, um es in den Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen zu finden. Rhodium hat den Vorteil, dass es sowohl als Metall als auch in oxidierte Form katalytisch aktiv ist [78]. Die hohe Dispersion wird im allgemeinen bereits durch Auftragung des Washcoats (oder Imprägnierung eines vorhandenen Washcoats) mit anschließender Kalzinierung und Reduktion erreicht [79]. Stabilisiert wird die Partikelgröße des Rhodiums während der technischen Anwendung durch ein Additiv, das ein Firmengeheimnis des Herstellers ist. Dieses Additiv verleiht dem Katalysator zudem eine höhere katalytische Aktivität.

Für die Simulation wird das Verhältnis der katalytischen Oberfläche zur geometrischen Oberfläche benötigt. Aus Messung der Chemisorption (siehe Abschnitt 5.4), in denen die katalytische Oberfläche mit $0.98 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt wird, ergibt sich der Faktor $F_{cat/geo} = 143$.

⁵Eine Messmethode für die Bestimmung der Oberfläche, deren Grundlagen von S. Brunauer P. H. Emmett und E. Teller erforscht wurden. Mehr dazu in Abschnitt 5.5.

5 Analytik

In diesem Kapitel werden mit der Quadrupol-Massenspektrometrie und der Gaschromatographie die Analysemethoden vorgestellt, die für die Experimente zur Wasserdampfreformierung verwendet worden sind. Für die Charakterisierung der Katalysatoren wurden Messungen der BET-Oberfläche und Chemisorption durchgeführt. Die Methoden Rastertunnel- und Transmissionselektronenmikroskopie wurden zur Aufklärung der Kohlenstoffabscheidung genutzt.

5.1 Quadrupol-Massenspektrometrie

Für die Analyse des Produktgases der Wasserdampfreformierung der Einzelgase und der Verkockungsexperimente wird das Massenspektrometer AIRSENSE 500 der Firma V&F Analyse und Messtechnik Ges.M.B.H. eingesetzt. Dieses arbeitet nach dem Prinzip der Quadrupol-Massenspektrometrie mit IMR (= Ionen-Molekül-Reaktion, auch Chemische Ionisation genannt), wodurch eine interferenzfreie Messung gewährleistet wird. Der Aufbau ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

Das Prinzip der Massenspektrometrie beruht auf der Auftrennung ionisierter Moleküle bzw. deren Fragmente in einem Magnetfeld oder elektromagnetischen Feld entsprechend ihrer Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse m/z . Die Ionen dürfen auf ihrem Weg von der Ionenquelle bis zum Massenanalysator nicht mit anderen zu untersuchenden Molekülen kollidieren, d. h. der Druck muss so niedrig sein, dass eine genügend große freie mittlere Weglänge gewährleistet ist.

Die Ionisierung des Messgases erfolgt durch einen Ladungsaustausch mit einem vorher auf konventionelle Art im Elektronenstrahl (heißes Filament) ionisierten Primärgas (Krypton (Ionisierungsenergie 14.00 eV), Xenon (12.13 eV) oder Quecksilber (10.54 eV)). Dieses Primärgas wird so gewählt, dass durch einen späteren Ladungsaustausch annähernd das Ionisierungspotential des zu analysierenden Moleküls erreicht wird. Auf diese Art können auch massenidentische Moleküle (Moleküle mit gleichem m/z , siehe dazu auch Tabelle 5.1) getrennt werden.

Es handelt sich dabei um eine sanfte Ionisierung, bei der es zu vergleichsweise wenig Fragmentierungen kommt, so dass bei fragilen Molekülen auf der Muttermasse des Ions, also der eigentlichen Molekülmasse, gemessen werden kann. Die Bildung der Ionen aus den Ionisierungsgasen findet in der Primärionenquelle statt. Diese besteht aus einem Elektronenfilament (eine Wolframspirale) mit Gegenanode. Die Ionen werden durch Magnete und Blenden aus der Ionenquelle extrahiert und durch einen Oktopolseparator (in Abbildung 5.1 erster Oktopol)

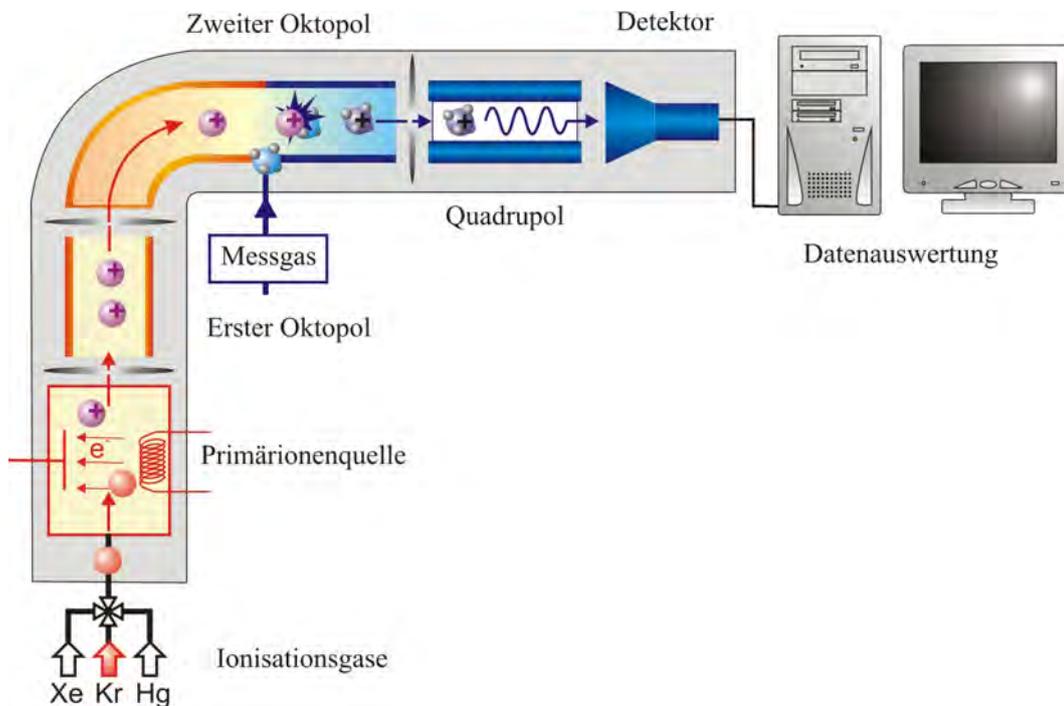


Abbildung 5.1: Schema eines Quadrupolmassenspektrometers mit Chemiionisation; der Abschnitt, in dem die chemische Ionisation abläuft, ist in gelb gehalten, der eigentliche Quadrupolmassenspektrometer-Abschnitt in blau. Quelle: [80]

Tabelle 5.1: Vergleich der molaren Masse mit erster Ionisierungsenergie. Quelle:

[81]

Stoff	molare Masse [g/mol]	Ionisierungsenergie [eV]
CH ₄	16.04	12.61
CO	28.01	14.014
N ₂	28.01	15.581
C ₂ H ₄	28.05	10.514
CO ₂	44.01	13.777
C ₃ H ₈	44.10	10.94

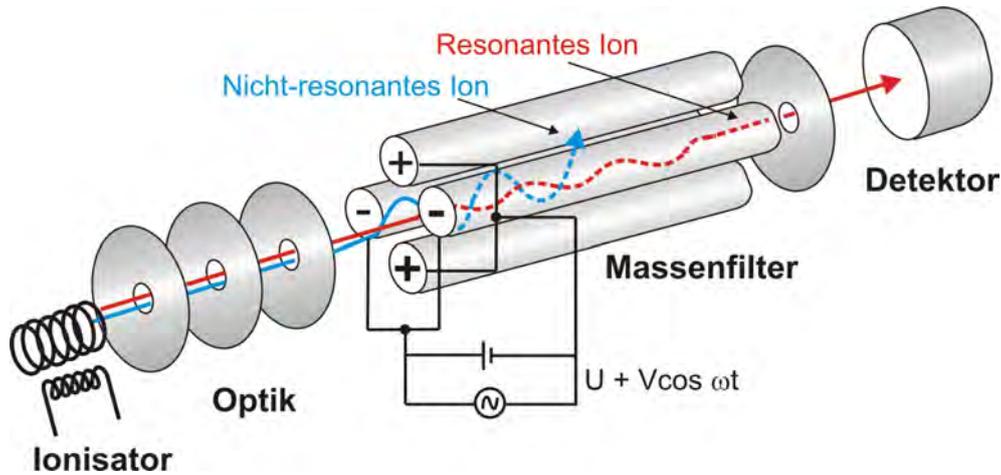


Abbildung 5.2: Schema des Quadrupols. Quelle: [80]

geleitet, der die Primärionen von unerwünschten Begleitungen trennt und so das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert.

Die Primärionen werden dann in den zweiten Oktopol gebracht, wo sie auf das Messgas treffen, das durch das Probeneinlasssystem vollständig in den Ionenstrahl gebracht wird. Das ionisierte Messgas wird durch eine Fokusbrennblende in den Massenanalysator (auch Massenfilter genannt) beschleunigt. Durch diesen wird immer nur ein bestimmtes m/z in stabilen Bahnen geführt. Dieser Quadrupolmassenfilter (Abbildung 5.2), der ein Spezialfall der Paulfalle ist (genaue mathematische Beschreibung in der Literatur, z. B. in [82]), besteht aus vier in gleichen Abständen an den Ecken eines Quadrates parallel angebrachten zylindrischen Stäben. An diese ist ein elektromagnetisches Feld aus Gleich- (DC) und Wechselspannungen (AC) angelegt. Diese Anordnung bewirkt, dass nur Ionen mit einem bestimmten m/z bei einem gegebenen DC/AC-Spannungsverhältnis passieren können. Dazu müssen sich die Ionen in Resonanz mit dem elektromagnetischen Feld befinden. Die Bahn wird durch die Größe der Wechselspannung und der Gleichspannung, den Radius des Resonanzfrequenzfelds (RF) und die Kreisfrequenz f der Wechselspannung beeinflusst. Dabei sind die jeweils gegenüberliegenden Stabpaare über die Gleichspannung U und eine Wechselspannung mit der Amplitude V_0 wie folgt gekoppelt:

Erstes Stabpaar:

$$U - V_0 \sin(2\pi ft) \quad (5.1)$$

Zweites Stabpaar:

$$-U + V_0 \sin(2\pi ft) \quad (5.2)$$

In einem Koordinatensystem mit der z -Achse parallel zu den Stäben und der

5 Analytik

x-y-Ebene senkrecht dazu wird die Flugbahn eines Ions mit der Masse m und dem Radius r_0 im RF-Feld durch die Mathieu-Gleichungen beschrieben:

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \frac{\omega^2}{4} [a + 2q \cos(\omega t)] x = 0 \quad (5.3)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{\omega^2}{4} [a + 2q \cos(\omega t)] y = 0 \quad (5.4)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad (5.5)$$

Die Lösungen dieser Gleichungen können - in Abhängigkeit von Größe und Vorzeichen bzw. von der Phase von U und V - graphisch dargestellt werden (siehe Abbildung 5.3). Dazu werden die Parameter $a = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2}$ und $q = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2}$ eingeführt.

Bei vorgegebenen Spannungen U und V liegen alle Massen m auf einer Arbeitsgeraden $a/q = 2U/V = \text{konst.}$ (siehe Abbildung 5.3), die nicht von der Masse und Ladung des Ions, sondern nur vom Verhältnis zwischen Gleichspannung und Wechselspannung U/V abhängt. Die Schnittpunkte der Arbeitsgeraden mit den Begrenzungslinien des Stabilitätsdreiecks begrenzen ein Intervall $[q_1, q_2]$, dem über die Definitionen von a und q ein Massenintervall Δm zugeordnet werden kann. Nur die darin enthaltenen Ionenmassen gelangen auf stabilen Bahnen durch das Spektrometer. Die anderen Ionenmassen werden gegen die Quadrupolstäbe beschleunigt oder lateral aus dem Feld geworfen. Zu schwere Ionen sind x-stabil und y-instabil, während zu leichte Ionen x-instabil und y-stabil sind. D. h. auf Ionen, die eine geringere Masse haben, wird zusätzliche Energie übertragen, so dass die Amplitude ihrer Schwingung steigt und sie auf die Stäbe treffen und schwere Moleküle werden nur geringfügig vom Wechselspannungsanteil beeinflusst und durch die Gleichspannung aus dem Ionenstrahl herausgelenkt.

Eine Vergrößerung der Steigung der Arbeitsgeraden bewirkt eine Annäherung an die Spitze des Stabilitätsdreiecks, wodurch der Massenbereich Δm schmaler und die Auflösung höher wird. Damit wird das Signal/Rausch-Verhältnis, das maßgeblich für die Auflösung ist, durch das U/V -Verhältnis gesteuert.

Gleichung 5.5 sagt aus, dass das Ion beim Passieren des Quadrupolfilters nicht beschleunigt wird (z-Achse parallel zu Stäben). Wenn U und V simultan so geändert werden, dass a/q konstant bleibt, wird die Masse des Ions, das durch den Quadrupol geleitet wird, geändert [82, 83, 84].

Die getrennten Ionen setzen beim Aufprall auf speziell beschichtete Oberflächen Elektronen frei, die wiederum in einem Channeltron vervielfacht und so in einen messbaren Strom verstärkt werden. Die Messzeit wird bei dem verwendeten Massenspektrometer zusätzlich dadurch verkürzt, dass kein vollständiges

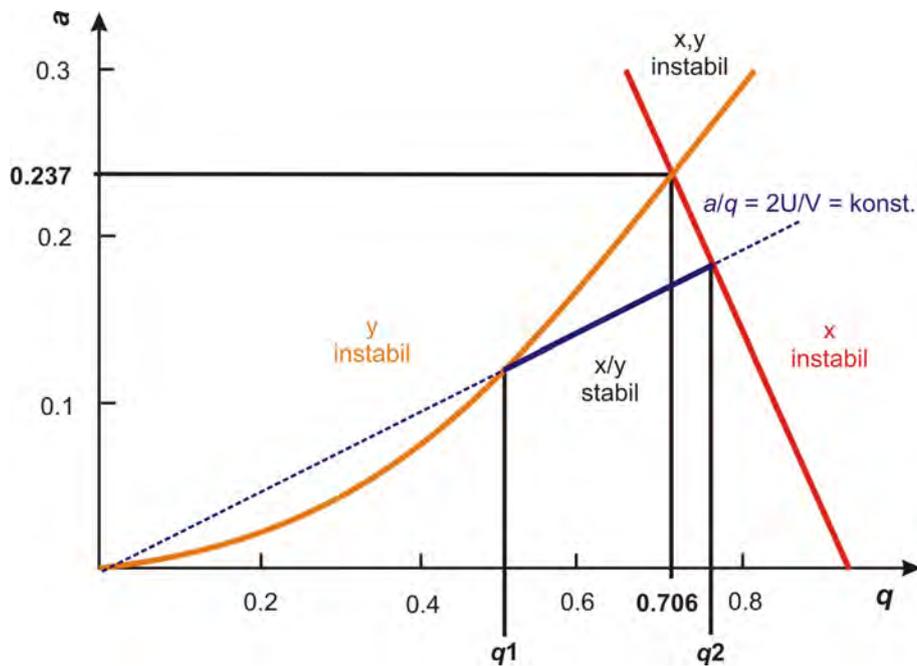


Abbildung 5.3: Stabilitätsdiagramm des Quadrupolmassenfilters. Quelle: [82]

Spektrum, sondern nur ausgewählte Massen gemessen werden [80].

5.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie wird zur Auftrennung eines Gasgemisches verwendet. Die Trennwirkung beruht auf der kontinuierlichen wiederholten Verteilung der zu trennenden Komponenten zwischen zwei Phasen. Dabei ist die eine Phase mobil (Trägergas und Probe) und die andere stationär (Trennsäule). Die Oberfläche der Säule tritt mit den Probenmolekülen in Wechselwirkung und kann diese abhängig von ihren Eigenschaften unterschiedlich stark binden, so dass es molekülabhängig zu unterschiedlichen Verweilzeiten der gasförmigen Komponenten auf der Oberfläche kommt. Ausgedrückt wird dies über den Verteilungskoeffizienten $K_i = \frac{n_{i,ad}}{n_{i,gas}}$ des Nernstschen Verteilungsgesetzes, der besagt, wieviele Moleküle des Stoffes n_i im Gleichgewichtszustand auf der Oberfläche adsorbiert sind ($n_{i,ad}$) und wie viele sich in der Gasphase befinden ($n_{i,gas}$).

Stoffe mit schwächeren intermolekularen Wechselwirkungen zur Trennsäule, also mit niedrigen K_i , werden früher eluiert (ausgespült) als stärker gebundene. Diese Retentionszeit (Verweilzeit des Stoffes auf der Säule) ist idealerweise für jeden Stoff auf jeder Säule unterschiedlich und charakteristisch. Für den Fall, dass die Retentionszeiten gleich bzw. nicht unterschiedlich genug sind, so dass mehrere Gase gleichzeitig eluiert werden, ist es möglich, einen Teil der Probe auf eine andere Säule mit einer anderen Oberflächenbeschaffenheit zu leiten. Um

die Retentionszeit von stark adsorbierenden Stoffen und Stoffen mit einem hohen Siedepunkt zu verkürzen, kann der Temperaturverlauf so programmiert werden, dass nach der Abtrennung der niedrig siedenden bzw. schwach adsorbierenden Fraktion die Temperatur der Säule zur Beschleunigung des Transports der verbleibenden erhöht wird [85]. Ein Nachteil der Gaschromatographie ist, dass sie nicht zur Verfolgung transienter Vorgänge genutzt werden kann.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wird ein umgebauter Gaschromatograph Varian GC 3380 im online-Betrieb (kontinuierlicher direkter Fluss vom Reaktor via Kühlfalle zum GC) verwendet. In diesem sind eine 25 m lange SilicaPLOT P7 0.53 mm Säule und eine 30 m CarboPLOT 0.32 mm Säule, die zu Beginn über ein T-Wechselventil in Serie dazugeschaltet ist, eingebaut. Nach zwei Minuten wird das T-Wechselventil über eine Änderung des Differenzdrucks umgeschaltet, so dass die nun eluierten Gase direkt in den FID geleitet werden. Von der CarboPLOT-Säule gelangen die Gase in den WLD. Auf diesen werden H_2 , CO , O_2 und Methan geleitet. Die restlichen Gase (CO_2 , C_2H_x , C_3H_x und C_4H_x) werden auf den FID geleitet. Für CO_2 , das nicht brennbar ist, wurde vor dem FID ein Methanisierer integriert. In diesem wird CO_2 durch Reduktion mit Wasserstoff in Methan umgewandelt [86].

Funktionsweise der Detektoren WLD und FID:

WLD: Im Wärmeleitfähigkeitsdetektor wird die Konzentration einer abgetrennten Komponente im Trägergas durch differentielle Messweise, d. h. mit Hilfe einer Vergleichszelle durch die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches im Vergleich zum reinen Trägergas, bestimmt [85].

FID: Im Flammenionisationsdetektor werden kohlenstoffhaltige Verbindungen im Eluat durch die Ionisation einer Wasserstoffflamme detektiert. Diese kann mit einem Elektrodensystem unter Verstärkung leicht gemessen werden [85].

Das Detektorsignal wird integriert und die erhaltene Fläche mit einem aus einer Kalibrierungsmessung erhaltenen Faktor in eine Konzentration umgerechnet.

5.3 Elektronenmikroskopie

Im Unterschied zur konventionellen Mikroskopie wird die Probe in der Elektronenmikroskopie statt Licht einem Elektronenstrahl ausgesetzt. Durch die geringe Wellenlänge der Elektronen im Vergleich zum sichtbaren Licht kann eine viel höhere Auflösung erreicht werden (Steigerung um Faktor 1000).

Trifft ein Elektron auf die Probe, kann folgendes mit ihm geschehen:

- Es durchdringt die Probe ungehindert.

- Es wird durch einen Atomkern abgelenkt, verliert aber keine Energie (elastische Streuung).
- Es wird durch ein Elektron abgelenkt und gibt dabei einen Teil seiner Energie ab, die in Röntgenstrahlung umgewandelt wird. Oder es schlägt ein weiteres Elektron, ein sogenanntes Sekundärelektron, aus dem Atom heraus (inelastische Streuung).
- Es hat durch mehrfache inelastische Streuung nicht mehr genug Energie für die Austrittsarbeit und wird adsorbiert.

5.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für eine Abbildung mit dem TEM werden die elastisch gestreuten Elektronen genutzt. Die in Abschnitt 13.5 wiedergegebenen Aufnahmen sind im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH) von Herrn Mohammad Fotouhi mit einem Zeiss EM 912 Omega aufgenommen worden. Dieses arbeitet mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 120 kV. Die Strahl-Elektronen werden in einer LaB_6 -Emissionskathode (Betriebstemperatur 2000 °C) erzeugt. Die Elektronen werden mittels elektromagnetischer Linsen fokussiert. Der Strahldurchmesser wird mit Kondensorenlinen, die nach dem Köhlerschen Beleuchtungsprinzip arbeiten, kontrolliert. Ein Teil der Elektronen wird an der Probe, die mit einem kippbaren Goniometer seitlich in die Mikroskopsäule eingeführt wird, abgelenkt und durchlaufen die Projektionslinsen. Zwischen der dritten und vierten Linse befindet sich ein aus vier spiegelsymmetrisch angeordneten magnetischen Prismen bestehender Energiefilter (aufgrund der Form Omega-Filter genannt), der die Linsenfehler korrigiert. Eine Schlitzblende blendet die inelastisch gestreuten Elektronen aus. Die resultierende Intensitätsverteilung wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen [87, 88].

5.3.2 Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS)

Mit Hilfe der Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS, *engl.* electron energy loss spectroscopy) lassen sich inelastische Streuprozesse der Elektronen mit der Probe untersuchen, d. h. die Schlitzblende blendet jetzt die elastisch gestreuten Elektronen aus. Sie eignet sich für die Elementanalyse leichter und mittelschwerer Elemente, aber auch zur Untersuchung der Koordination der Atome im Festkörper.

Strahlelektronen mit hoher Energie verursachen beim Durchgang durch die Probe durch inelastische Streuprozesse an Elektronen der inneren Schalen das Herausschleudern eines Probenelektrons, d. h. eine Ionisation. Die Ionisierungsenergie hängt von der Ordnungszahl des Atoms und der Herkunftsschale ab und ergibt damit eine charakteristische Kante im Spektrum (z. B. in Abbildung 13.29).

Die Berechnung des für die quantitative Erfassung notwendigen Wirkungsquerschnitts ist nur für K- und L-Schalen möglich. Jedoch wird dieser für eine Schale mit wachsender Ordnungszahl immer kleiner, so dass Ionisierungsprozesse an L-Schalen bei Elementen mit einer Ordnungszahl höher als 30 selten sind.

Die Aussagen des Spektrums stammen zum einen aus dem sogenannten Niederverlustbereich bis 100 eV. Dieser umfasst den Nullstrahl der ungestreuten Elektronen sowie mehr als 90 % aller inelastisch gestreuten Elektronen (Plasmonenstreuung). Für die Mikroanalyse ist darüber hinaus der Bereich zwischen 100 eV und 2000 eV interessant, in dem die charakteristischen Anregungsenergien der kernnahen Elektronenniveaus liegen [87, 89].

5.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Gegensatz zur TEM, in der das gesamte Bild auf einmal registriert wird, wird in der REM zur Erzeugung eines Bildes eine Korrelation zwischen Probenort und Messsignal benötigt. Hierfür wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch magnetische Linsen verkleinert und auf die Probe gelenkt wird. Den erzeugten Elektronen kann abhängig von der Beschleunigungsspannung U eine Wellenlänge λ nach Gleichung 5.6 zugeordnet werden. Zusätzlich angebrachte Ablenkspulen ermöglichen das Steuern des Strahls und damit das zeilenweise Abtasten des Probenobjekts. Gemessen werden die aus der Probe ausgesendeten Sekundärelektronen in einem seitlich angebrachten Elektronenkollektor. Die Helligkeit auf der Aufnahme ist eine Funktion der örtlichen Elektronenausbeute [90].

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} = \frac{1.2265}{\sqrt{U}} \text{ nm} \quad (5.6)$$

Die in dieser Arbeit in Abschnitt 13.4 gezeigten REM-Aufnahmen wurden mit einem Hitachi Modell S-570 bei 20 kV im Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH) von Herrn Hans Weickenmeier aufgenommen. Dieses REM verfügt über ein Haarnadel-Filament, ein dreistufiges elektromagnetisches Linsensystem und eine automatische Ausrichtung des Elektronenstrahls. Die Auflösung des Sekundärelektronenbilds beträgt bei diesem Gerät mindestens 3.5 nm [91].

5.4 Chemisorption

Wichtig für die Beschreibung der katalytischen Aktivität in der Modellierung ist die Anzahl der aktiven Zentren auf der Oberfläche. Um diese Anzahl zu bestimmen, wird die Oberfläche mit einem Gas belegt, von dem bekannt ist, in welchem Verhältnis es chemisch an den Zentren bindet. In der Regel werden als Messgase Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Schwefeldioxid verwendet.

Die Messungen wurden an einer selbstgebauten Anlage durchgeführt, an der es möglich ist, die Katalysatoren zerstörungsfrei zu untersuchen. Der Reaktor der Chemisorptionsanlage besteht aus einem Quarzglasrohr mit einer Länge von 55 cm und einem Innendurchmesser von 21 mm. Die Beheizung erfolgt durch eine Widerstandsheizung, die durch einen Regler der Firma Eurotherm gesteuert wird. Die Konzentration des Messgases wird mit Hilfe eines WLDs der Firma Shimadzu/Duisburg ermittelt. Aus dem Messsignal kann durch vorherige Kalibrierung die Konzentration des chemisorbierten Gases ermittelt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Chemisorptionsmessungen wird CO verwendet.

Der in den Strömungsrohrreaktor eingebaute Katalysator wird unter Heliumstrom ausgeheizt, bevor er anschließend bei 30 °C mit Kohlenmonoxid gesättigt wird. Nachdem das nicht adsorbierte Kohlenmonoxid ausgespült wurde, wird die Temperatur des Ofens mit 28 K/min auf 600 °C erhöht (temperaturprogrammierte Desorption). Die Konzentration des dabei vollständig desorbierte Kohlenmonoxid wird mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen [92].

5.5 BET-Physisorption

An Oberflächen können Moleküle auch physikalisch angelagert werden. Im Gegensatz zu der im vorherigen Abschnitt behandelten Chemisorption tritt Physisorption immer auf, wenn ein Gas mit einer Oberfläche in Wechselwirkung tritt, ohne dass es zu einer chemischen Bindung kommt. Diese anfängliche Deckschicht kann als Substrat für weitere Schichten dienen, so dass es bei Erhöhung des Drucks zu keinem Sättigungswert der Adsorption kommt. Das Gasvolumen V , das im Verhältnis zum Gasvolumen einer Monolage V_{Mono} als Mehrschichtadsorption auf der Oberfläche abgeschieden wird, wird durch die Brunauer-Emmett-Teller-Gleichung (Gleichung 5.7) beschrieben.

$$\frac{V}{V_{\text{Mono}}} = \frac{C \cdot \frac{p}{p^0}}{\left(1 - \frac{p}{p^0}\right) \cdot \left[1 - \left(1 - C\right) \frac{p}{p^0}\right]} \quad (5.7)$$

Neben dem Sättigungsdampfdruck p^0 , wird in Gleichung 5.7 die Konstante C verwendet, die nach Gleichung 5.8 von der Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{V}}H^{\ominus}$ und Desorptionenthalpie $\Delta_{\text{D}}H^{\ominus}$ abhängig ist [93].

$$C \sim e^{\frac{\Delta_{\text{D}}H^{\ominus} - \Delta_{\text{V}}H^{\ominus}}{RT}} \quad (5.8)$$

Aus Gleichung 5.7 und der gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen kann die spezifische Oberfläche und die Porenradienverteilung (mesoporös, makroporös) des Katalysators berechnet werden. Die Abschätzung des Porenra-

5 Analytik

dus beruht darauf, dass das Gas in den Poren kondensiert, wenn der Druck, aufgrund der Kapillarwirkung der Pore, höher als der Dampfdruck ist. Dies führt zu einer Hysterese der Isotherme. Bei den im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten Messungen wurde wie üblich siedender Stickstoff (-195.8 °C) als Adsorbat verwendet. Vor den Messungen wird die Probe bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar bei 400 °C für 12 Stunden ausgeheizt, um bereits adsorbierte Moleküle zu entfernen. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am Sorptiometer "Sorptomatic 1990" der Firma Porotec von Andrea Ochs und Catherine Notar durchgeführt [94].

6 Modellierung

6.1 Motivation und Anforderungen

6.1.1 Einleitung

Die hohen Kosten und die begrenzte Verfügbarkeit der Edelmetalle macht diese unter ökonomischen Gesichtspunkten als Katalysator unattraktiv, und es wird allgemein gehofft, dass ein detaillierteres Verständnis der Reaktionen zu einer rationalen Basis für die Auswahl alternativer Katalysatoren [95] und die Optimierung der bisher verwendeten führt. Für die effiziente Optimierung ist es notwendig, die ablaufenden Prozesse zu verstehen. Grundlage hierfür ist die Übertragung der experimentellen Bedingungen auf ein mathematisches Modell des Reaktors.

Numerische Simulationen ermöglichen es einen Einblick in die verschiedenen im Katalysator ablaufenden Prozesse zu nehmen, wie in Kapitel 12 gezeigt wird. Andererseits lassen sich mit den aus dem Modell gewonnenen Simulationsergebnissen neue Vorhersagen ableiten [96], die wiederum, wie in Abschnitt 12.4 gezeigt werden wird, experimentelle Anwendungen nach sich ziehen können.

6.1.2 Umsetzung der experimentellen Bedingungen

Für die Entwicklung und Validierung des in dieser Arbeit entwickelten Mechanismus, sowie zur Überprüfung der unter Verwendung von diesem getroffenen Vorhersagen sind Experimente mit dem im Abschnitt 4.1 erläuterten Reaktorsystem durchgeführt worden. Für die Modellierung dieses Reaktors liegen folgende Überlegungen zu Grunde:

Da die Temperaturdifferenz, die am Katalysator zwischen Eintritts- und Austrittsort der Strömung gemessen wird, kleiner als 10 K ist, die Reaktanden mit 75 % Argon verdünnt sind und da der Ofen, wie Abbildung 4.3 zeigt, groß verglichen mit dem Katalysator ist und damit ein großes Wärmereservoir darstellt, können **isotherme Bedingungen** angenommen werden.

Der Schwammmonolith, der in Strömungsrichtung vor dem Katalysator platziert ist, sorgt für eine gleichmäßige Verteilung der Einströmung in die Kanäle des Wabenkatalysators. Deshalb ist es ausreichend, nur **einen Kanal** des Monolithen zu betrachten, da diese voneinander unabhängig sind und sich grundsätzlich unter isothermen Bedingungen gleich verhalten.

Die katalytische Aktivität wird in der Simulation mit dem Faktor $F_{cat/geo} = 143$ berücksichtigt, der das Verhältnis zwischen katalytischer und geometrischer Ober-

6 Modellierung

fläche beschreibt (Näheres zur Messung der katalytischen Oberfläche siehe Abschnitt 5.4). Benötigt wird außerdem die Oberflächenplatzdichte Γ der Rhodiumatome. Dieser Wert errechnet sich aus der Anzahl der Rhodiumatome auf der Oberfläche ($1.67 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² [97]) zu $\Gamma = 2.77 \cdot 10^{-9}$ mol/cm².

Die Druckmessung vor dem Reaktor (siehe Abbildung 4.1) zeigt einen Druck an, der mit 1.06 bar leicht über dem Umgebungsdruck liegt. Da der Schwammmonolith den größten Druckverlust verursacht, wird der Umgebungs- bzw. **Standarddruck** in der Simulation verwendet.

Als Kriterium für die Strömungsart dient die Reynoldszahl Re , die das Verhältnis von Impulskonvektion zu Impulsdiffusion beschreibt und die nach Gleichung 6.1 berechnet wird [98].

$$Re = \frac{v \cdot L}{\nu} \quad (6.1)$$

Als charakteristische Größen werden dabei die Geschwindigkeit am Kanaleingang v , der Kanaldurchmesser L und die kinematische Viskosität der Gasmischung ν herangezogen. Da sich aus den gewählten Prozessbedingungen eine Reynoldszahl von $Re \sim 100^1$ ergibt, ist der Fluss in den einzelnen Kanälen laminar.

Die Péceletzahl Pe , die das Verhältnis von konvektiv zu diffusiv transportierter Wärmemenge angibt, ist definiert als $Pe = Re \cdot Sc$. Da die Schmidtzahl Sc , die das Verhältnis von viskosem Impulstransport zu diffusivem Stofftransport beschreibt, für Gase $Sc \sim 1$ ist, ergibt sich eine Péceletzahl von $Pe \sim 100$. Dies signalisiert, dass der konvektive Transport gegenüber der Diffusion in axialer Richtung überwiegt und **keine Rückvermischung** des Gases zu erwarten ist. Dies erlaubt, die sogenannte Boundary-Layer-Näherung (siehe Abschnitt 6.2.5.1) anzuwenden.

Die **radialen Transportprozesse zwischen der Gasphase und den Wänden des Kanals** können ein limitierender Faktor sein. Deshalb muss die Simulation mindestens zweidimensional sein, um die Transportprozesse sowohl entlang der Kanalachse z als auch des Radius r abzudecken.

Da sich in den Ecken des Kanals mehr Washcoat ablagert, kann der eigentlich quadratische Kanal genähert als **rund** betrachtet werden. Dadurch kann das dreidimensionale Modellierungsproblem durch Einführung von Zylinderkoordinaten auf ein zweidimensionales Problem reduziert werden.

6.2 DETCHEM

Das Fundament von DETCHEM [75] bilden die Routinen zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen mittels detaillierter, aus Elementarreaktionen zusammengesetzter Mechanismen sowie Routinen zur Berechnung von Transportkoeffizienten.

¹ $Re = 97$ bei Verwendung eines Katalysators mit 900 cpsi und 700°C

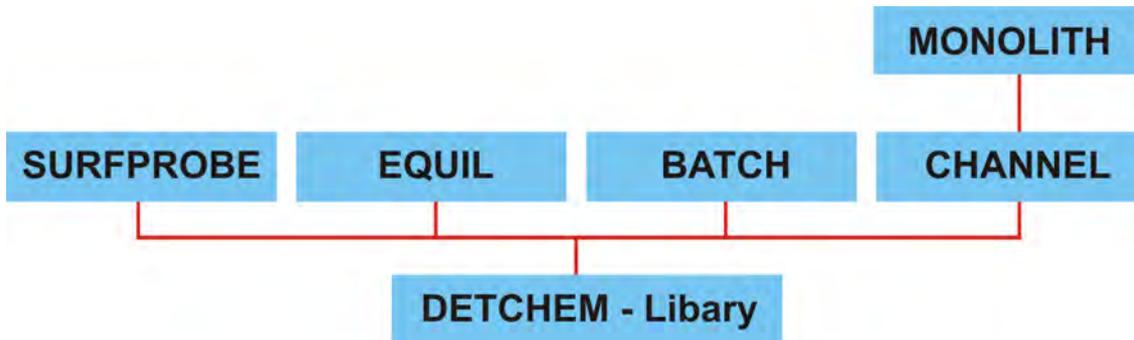


Abbildung 6.1: Struktureller Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Simulationsprogramme des Software-Pakets DETCHEM

Das DETCHEM-Paket stellt Schnittstellen für detaillierte Transport- und Reaktionsmodelle zur Verfügung, die in übergeordnete Strömungssimulationsprogramme eingebunden werden können. Durch die DETCHEM-Library werden alle Spezies und Reaktionsmechanismen verwaltet.

Die hierarchische Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Modelle ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die einzelnen Module, die in dieser Arbeit verwendet werden (SURFPROBE, EQUIL, BATCH und CHANNEL), sind jeweils auf die DETCHEM-Library aufgesetzt.

Eine Simulation eines Strömungsrohrs mittels der Boundary-Layer- bzw. Plug-Flow-Näherung erfolgt durch $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ (für eine genauere Beschreibung siehe Abschnitt 6.2.5) bzw. $\text{DETCHEM}^{\text{PLUG}}$. Die beiden können außerdem jeweils über den Wärmequellterm q mit $\text{DETCHEM}^{\text{MONOLITH}}$ zur transienten Simulation des Temperaturfeldes des Gesamtmonolithen gekoppelt werden.

Zur Lösung der vollen Navier-Stokes-Gleichungen ist eine Kopplung mit dem kommerziellen Programm FLUENT möglich.

Mit DETCHEM ist neben der Modellierung laminar durchflossener Reaktoren auch die Modellierung anderer Reaktorarten wie zum Beispiel Rührkesselreaktoren mit $\text{DETCHEM}^{\text{CSTR}}$ oder satzweise betriebener Reaktoren mit $\text{DETCHEM}^{\text{BATCH}}$ (siehe 6.2.4) möglich.

Zusätzlich sind mit $\text{DETCHEM}^{\text{GASPROBE}}$ zum Testen von homogenen Mechanismen, $\text{DETCHEM}^{\text{SURFPROBE}}$ (siehe 6.2.2) und $\text{DETCHEM}^{\text{EQUIL}}$ (siehe 6.2.3) weitere Simulationswerkzeuge enthalten [75].

6.2.1 DETCHEM-Library

6.2.1.1 Speziesinformationen

Die für die Modellierung des chemischen Systems benötigten Spezies werden sequentiell abgelegt, so dass die Zusammensetzung des Systems vollständig durch einen Vektor der Konzentrationen charakterisiert wird. Die thermodynamischen

6 Modellierung

und die molekularkinetischen Parameter sowie die atomare Zusammensetzung jeder Spezies werden aus Datenbanken (*thermdata* bzw. *moldata*) eingelesen. Aus diesen Parametern, der Temperatur und der Gemischzusammensetzung werden die Transportkoeffizienten berechnet.

Berücksichtigt werden können ein Ensemble von Gasphasen-Spezies und mehrere Ensembles von Oberflächen-Spezies, z. B. bei Vorhandensein verschiedener katalytisch-aktiver Oberflächen. Es existieren ferner Routinen zur Umrechnung von Gasphasen-Konzentrationen in Massen- bzw. Molenbrüche.

Stoßpartner-Spezies werden durch ihre Effektivitätsfaktoren bezüglich der Gasphasen-Spezies definiert.

6.2.1.2 Gasphasen-Reaktionsmechanismen

DETCHEM stellt eine Routine bereit, mit der die Geschwindigkeiten der Reaktionen in der Gasphase in Abhängigkeit vom Konzentrationsvektor und der Temperatur berechnet werden. Der Mechanismus kann aus einer beliebigen Kombination von Elementar- und Globalreaktionen bestehen, wobei erstere zu bevorzugen sind. Die Elementarschritte sind mittels eines Arrhenius-Ansatzes formuliert.

$$\dot{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_k \prod_{j=1}^{N_g} c_j^{\nu_{jk}} \quad (6.2)$$

mit

$$k_k = A_k T^{\beta_k} \exp\left(-\frac{E_{a,k}}{RT}\right) \quad (6.3)$$

In diesem sind $\dot{\omega}_i$ die Reaktionsgeschwindigkeit der i -ten Spezies in der Gasphase, c_i die Konzentration, t die Zeit, K_g die Anzahl der Gasphasenreaktionen, N_g die Anzahl der Gasphasenspezies, ν_{ik} der stöchiometrische Koeffizient, k_k die Geschwindigkeitskonstante der k -ten Reaktion, A_k der präexponentielle Faktor, T die Temperatur, β_k der Temperaturexponent, $E_{a,k}$ die Aktivierungsenergie und R die allgemeine Gaskonstante [99].

6.2.1.3 Oberflächen-Reaktionsmechanismen

Jedem Oberflächentyp ist ein eigener Mechanismus und eine zugehörige Dichte der Oberflächenplätze Γ_s zugeordnet.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit für eine gegebene Konfiguration des Konzentrationsvektors erfolgt analog zur Gasphase; zum Einsatz kommen dabei auch bedeckungsabhängige Geschwindigkeitskoeffizienten. Für die Berech-

nung stationärer Zustände soll bei gegebenen Konzentrationen in der Gasphase eine Konfiguration der Oberfläche gefunden werden, die sich zeitlich nicht ändert.

Zur Integration des Differentialgleichungssystems, in dem \dot{s}_i die Reaktionsgeschwindigkeiten sind,

$$\frac{dc_i}{dt} = \dot{s}_i(c_j, T) \quad (6.4)$$

wird ein Extrapolationsverfahren auf Basis eines semi-impliziten Eulerverfahrens genutzt, das aufgrund der Steifheit des Systems von Vorteil ist. Implementiert ist dies durch den Löser für differential-algebraische Gleichungssysteme LIMEX von Ehrig und Nowak [99, 100, 101].

Die Verteilung der Spezies auf der Oberfläche wird durch die sogenannte Mean-Field-Näherung beschrieben. Angenommen wird, dass die Adsorbate regellos auf einer einheitlichen Oberfläche angeordnet sind. Dies wird durch die Temperatur und den Bedeckungsgrad beschrieben. Damit ist ihre Konzentration von der makroskopischen Position im Reaktor abhängig, wobei über mikroskopische Fluktuationen gemittelt wird. Durch diese Näherung können die Reaktionen auf der Oberfläche analog zu denen in der Gasphase modelliert werden [102].

Da sich der energetische Zustand der Oberfläche im Gegensatz zur Gasphase während der Reaktion aufgrund der elektronischen Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat ändert, ist Gleichung 6.3 zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht ausreichend. Daher wird ein modifizierter Arrheniusansatz verwendet, der um einen die Abhängigkeit von der Bedeckung beschreibenden Term erweitert ist [104]:

$$k_k = A_k T^{\beta_k} \exp\left(-\frac{E_{a,k}}{RT}\right) \prod_{i=1}^{N_S} \theta_i^{\mu_{ik}} \exp\left(\frac{\epsilon_{ik}\theta_i}{RT}\right) \quad (6.5)$$

In Gleichung 6.5 ist N_S die Anzahl der Oberflächenspezies, θ_i der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit der i -ten Spezies, μ_{ik} die Änderung der Reaktionsordnung und ϵ_{ik} die bedeckungsabhängige Änderung der Aktivierungsenergie.

Für Adsorptionsprozesse ist es häufig vorteilhaft, die Reaktionsgeschwindigkeit aus dem Haftkoeffizienten S_i zu ermitteln. Er gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S_i \leq 1$) ein Teilchen i , das auf die Oberfläche trifft, adsorbiert wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist im Allgemeinen temperatur- und bedeckungsabhängig. Aus der kinetischen Gastheorie [103] erhält man dann den Geschwindigkeitskoeffizienten der Adsorptionsreaktion k :

$$k_k^{\text{ads}} = \frac{S_i}{\Gamma_s} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (6.6)$$

In dieser ist k_k^{ads} die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption, S_i der Haftkoeff-

fizient, Γ_s die Oberflächenplatzdichte, M_i die molare Masse und τ die Anzahl der beteiligten freien Oberflächenplätze [99].

6.2.1.4 Kopplung mit Strömungssimulationsprogrammen

Auf den Algorithmen zur Berechnung der chemischen Quellterme aufbauend kann eine Simulation der reaktiven Strömung erfolgen. Die Wahl des Simulationsprogramms hängt von der Art des zu lösenden Problems ab. Die allgemeinste Klasse von Problemen lässt sich mit kommerziell erhältlichen Programmen zur Simulation von Strömungen, wie z. B. FLUENT [108], untersuchen. Hierbei werden die Navier-Stokes-Gleichungen mit beliebigen Randbedingungen auf einem gegebenen beliebigen Gitter gelöst. Da diese Programme jedoch auf einen allgemeinen Fall zugeschnitten wurden, können spezielle Modellvereinfachungen meist nicht berücksichtigt werden. Daher sind damit ausgeführte Simulationen sehr zeitaufwändig.

Eine große Anzahl von Systemen lässt sich zunächst mit einfacheren Modellen untersuchen.

6.2.2 DETCHEM^{SURFPROBE}

Mit DETCHEM^{SURFPROBE} ist es möglich, die Oberflächenchemie zu testen. Das Programm berechnet die Oberflächenbedeckungen und die Flüsse auf der katalytisch-aktiven Oberfläche bei konstanten Umgebungsbedingungen, bis ein stationärer Zustand erreicht wird [75].

6.2.3 DETCHEM^{EQUIL}

Das thermodynamische Gleichgewicht liefert die Produktverteilung nach unendlicher Reaktions- bzw. Verweilzeit z. B. bei unendlich langen Kanälen. Daher zeigt die Gleichgewichtszusammensetzung den maximal möglichen Umsatz. Er kann nur durch besondere Prozessbedingungen übertroffen werden, wie z. B. die Abtrennung der Produkte durch eine Membran [105].

Die temperaturabhängige Zusammensetzung einer gegebenen Gasmischung im thermodynamischen Gleichgewicht kann mit der Routine DETCHEM^{EQUIL} berechnet werden.

Der Zustand eines geschlossenen Systems wird durch Druck, Temperatur und der Anzahl der verschiedenen Moleküle bestimmt und kann als eine Funktion der Freien Enthalpie $G(T, p, n_i)$ ausgedrückt werden. Das System ist im Gleichgewicht, wenn G ein Minimum hat.

In chemischen Systemen gilt das Gesetz der Massenerhaltung, so dass die Anzahl der Atome j aus allen Molekülen i (durch a_{ji} ausgedrückt) durch die Reaktion nicht geändert wird, sondern nur die Anzahl der Moleküle.

Aufgrund linearer Abhängigkeiten ergibt sich Gleichung 6.7.

$$\sum_i a_{ji} \nu_{ik} = 0 \quad (6.7)$$

Um ein Minimum der Freien Enthalpie durch chemische Reaktionen zu bestimmen, genügt es, ein maximales System ($k = 1 \dots k_{max}$) von linear unabhängigen Nebenbedingungen zu konstruieren. Diese stellen ein System von hypothetischen Reaktionen dar, die anstelle des gesamten Reaktionsystems iterativ ins Gleichgewicht geführt werden können [75].

In einem Vergleichstest rechnete DETCHEM^{EQUIL} etwa um eine Größenordnung schneller als HSC Chemistry (Outokompu Research [106]).

6.2.4 DETCHEM^{BATCH}

DETCHEM^{BATCH} simuliert die homogenen und heterogenen Reaktionen in einem satzweise betriebenen Reaktor mit idealer Durchmischung. Beschrieben werden die Reaktionsgeschwindigkeiten für Stoffe in der Gasphase durch Gleichung 6.8 und auf der Oberfläche durch Gleichung 6.9. Definiert wird der dimensionslose temperatur- und konzentrationsgradientenfreie Reaktor durch das Volumen V des Reaktors und die katalytisch-aktive Oberfläche A im Reaktor.

$$\frac{dn_i}{dt} = V\dot{\omega}_i + A\dot{s}_i \quad (6.8)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = A\dot{s}_i \quad (6.9)$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (6.10)$$

Für die Gasphase wird ideales Verhalten, ausgedrückt durch das ideale Gasgesetz (Gleichung 6.10), angenommen. Aufgrund des einfachen zugrundeliegenden Gleichungssystems ist DETCHEM^{BATCH} ein sehr schnelles Simulationswerkzeug [75].

6.2.5 DETCHEM^{CHANNEL}

Durch die Navier-Stokes-Gleichungen werden alle laminaren, achsensymmetrischen Strömungen in einem zylindrischen Rohr exakt beschrieben. Aus numerischer Sicht haben sie jedoch den Nachteil, dass sie ein nichtlineares, elliptisches Differentialgleichungssystem mit nicht-trivialen Randbedingungen bilden. Im Allgemeinen wird man eine Lösung nur durch iterative Verfahren ermitteln können, da der Zustand des Systems an einem Ort vom Verhalten des Systems an allen Nachbarorten abhängt.

6 Modellierung

Das Problem der nicht-trivialen Randbedingungen löste Prandtl Anfang des vorigen Jahrhunderts durch einen Ansatz, bei dem er die Strömung zerlegte. Punkte fern vom Rand oder umströmten Objekten werden durch die Navier-Stokes-Gleichungen mit homogenen Randbedingungen beschrieben, während in der Nähe von Wänden eine Grenzschichtnäherung (*engl.*: Boundary-Layer-Approximation) verwendet wird.

Die Voraussetzungen, auf denen die Grenzschichtnäherung aufbaut, sind, dass die Abstände zur Wand im Vergleich mit anderen Längenskalen klein sind und der konvektive Stofftransport den diffusiven Stofftransport parallel zur Oberfläche überwiegt. Erfüllt wird dies von einer großen Anzahl katalytischer Reaktoren, in denen die Strömung durch viele mehr oder weniger regelmäßig geformte Kanäle geführt wird. Die Wände dieser Kanäle sind dabei mit der katalytisch aktiven Substanz beschichtet, die gegebenenfalls noch in einem Washcoat eingebettet ist. Ziel dieser Konstruktion ist es, möglichst hohe Umsätze bei hohem Durchsatz und geringem Druckverlust zu erzielen. Dafür sorgen ein großes Verhältnis von katalytischer Oberfläche zu Volumen und Aufenthaltszeiten der Gase im Millisekundenbereich. Die Dimensionierung der Kanäle begünstigt darüber hinaus die Anwendbarkeit der Grenzschichtnäherung.

Vergleiche zwischen Simulationen mit dem Navier-Stokes- und dem Grenzschichtmodell ergaben für Systeme mit den oben genannten Bedingungen nur geringe Abweichungen [107].

Daraus folgt auch, dass diese Näherung nur dann gut ist, wenn der Stoff- und Energietransport parallel zur Oberfläche im Wesentlichen durch Konvektion und nicht durch Diffusion bestimmt wird, d. h. die Strömungsgeschwindigkeit u hinreichend groß ist.

6.2.5.1 Die Grenzschichtgleichungen

Grundlage für die Beschreibung der Kanalströmung sind die Gleichungen 6.11-6.14 (in Zylinderkoordinaten) [75]:

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} \quad (6.11)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung

$$\frac{\partial(\rho u y_i)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v y_i)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r j_{i,r})}{\partial r} + M_i \dot{\omega}_i \quad (6.12)$$

Impulserhaltungsgleichung

$$\frac{\partial(\rho u u)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v u)}{\partial r} - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right] \quad (6.13)$$

Energieerhaltungsgleichung

$$\frac{\partial(\rho u h)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v h)}{\partial r} + u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) \quad (6.14)$$

Hinzuzunehmen ist weiterhin, dass keine radialen Druckgradienten zu berücksichtigen sind:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (6.15)$$

Damit ist der Druck nur von der z -Koordinate abhängig. Außerdem taucht er in den Gleichungen 6.11 - 6.14 nur in Form des axialen Gradienten auf, so dass die Variable

$$p_z = \frac{dp}{dz}$$

als von der radialen Position unabhängig angesehen werden kann.

Ferner werden die radialen Geschwindigkeiten v durch Transformation auf ein nicht-konstantes radiales Gitter aus dem Gleichungssystem eliminiert. Das resultierende parabolische Differentialgleichungssystem kann mittels der Linienmethode in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen überführt werden [109].

6.2.5.2 Randbedingungen

Die Beschreibung durch partielle Differentialgleichungen ist nicht vollständig lösbar ohne die Angabe von Anfangs- und Randbedingungen.

Gestartet wird die Simulation der Kanalströmung mit Temperatur-, Geschwindigkeits- und Speziesprofilen, die vom Anwender als Anfangsbedingungen vorgegeben werden.

Die Massenflüsse an der Oberfläche sind im Falle katalytischer Reaktionen durch Gl. 6.16 gegeben.

$$j_{i,\text{Wand}} = -M_i \dot{s}_i \quad (6.16)$$

Für unregelmäßig oder mit Washcoat beschichtete Oberflächen sind jedoch noch deren Einflüsse zu berücksichtigen. Zum einen ändert sich die effektive Kontaktfläche zwischen Gas und katalytisch-aktivem Material, dessen Oberfläche relativ zu einer glatten Wandoberfläche um den Proportionalitätsfaktor $F_{\text{cat/geo}}$ vergrößert ist. Zum anderen können teilweise die Diffusionslimitierungen im Washcoat durch ein Washcoat-Effektivitätsmodell in geeigneter Weise mittels des Effektivitätsfaktors γ_i beschrieben werden [110]. Als Randbedingung für die Massenflüsse an der Oberfläche gilt damit [99]:

$$j_{i,\text{Wand mit Washcoat}} = -F_{\text{cat/geo}} \gamma_i M_i \dot{s}_i \quad (6.17)$$

6.2.6 DETCHEM^{ADJUST}

Für einen korrekten Reaktionsmechanismus ist es notwendig, dass er im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ die Verhältnisse des chemischen Gleichgewichtszustands widerspiegelt. Diese Eigenschaft spielt eine zentrale Rolle insbesondere bei Mechanismen für die Simulation von Brennstoffzellen. Das chemische Gleichgewicht ist vollständig durch die thermodynamischen Parameter bestimmt (siehe 6.2.3). Ein Problem bei der Entwicklung von Oberflächenreaktionsmechanismen ist jedoch, dass die thermodynamischen Daten vieler Intermediate nicht bekannt sind. Für eine reversible chemische Reaktion k lässt sich die Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck K_p aus der Reaktionsenthalpie ΔH^0 und der Reaktionsentropie ΔS^0 darstellen als:

$$K_{pk} = \prod_i (a_i^{eq})^{\nu_{ik}} = \exp\left(-\frac{\Delta_k G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_k H^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_k S^0}{R}\right) \quad (6.18)$$

Andererseits folgt aus der Definition für die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen k_{fk} und k_{rk} die Gleichgewichtskonstante bzgl. der Konzentrationen K_{ck} :

$$K_{ck} = \frac{k_{fk}}{k_{rk}} \quad (6.19)$$

K_{pk} und K_{ck} unterscheiden sich nur durch einen konstanten Faktor. Durch Vergleich der Gleichungen 6.18 und 6.19 erhält man somit Nebenbedingungen für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen. In der Regel gibt es jedoch mehr Reaktionen als unbekannte thermodynamische Parameter. Das heißt, dass das resultierende Gleichungssystem überbestimmt ist, aus dem durch eine Regression die unbekanntes Enthalpien und Entropien angepasst werden. Die berechneten neuen thermodynamischen Daten werden in der entsprechenden Eingabedatei für die Benutzung während der Simulation gespeichert und wiederum dazu verwendet, um die Konsistenz der Aktivierungsenergien und präexponentiellen Vorfaktoren herzustellen.

7 Durchführung und Auswertung

7.1 Durchführung der Experimente

Messungen während der Experimente zur Wasserdampfreformierung werden durchgeführt, sobald sich ein stabiles Temperaturprofil im Reaktor eingestellt hat. Dazu wird der Produktstrom für eine Stunde durch die mit einem Kryostaten auf $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Kühlfalle geleitet. In dieser Zeit wird die Zusammensetzung entweder kontinuierlich mit dem Massenspektrometer aufgezeichnet oder es werden drei Messungen mit dem Gaschromatographen durchgeführt.

Als Kennzahl für den Zulauf wird das Verhältnis S/C (*vom engl.:* Steam/Carbon - Wasserdampf/Kohlenstoff) verwendet. S/C bezeichnet die Anzahl der Wassermoleküle bezogen auf die Anzahl der Kohlenstoffatome und wird aus den molaren Strömen der dem Reaktor zugeführten Edukte berechnet. Dies bedeutet für S/C4:

- für Methan:

$$\dot{n}_{\text{Wasser}} = 4 \cdot \dot{n}_{\text{Methan}}$$

- für Butan:

$$\dot{n}_{\text{Wasser}} = 16 \cdot \dot{n}_{\text{Butan}}$$

Alle Experimente zur Wasserdampfreformierung sind mit einer Verdünnung von 75 % Inertgas (Argon) durchgeführt worden. Dies unterstützt die isothermen Bedingungen, da eine mögliche reaktionsbedingte Abkühlung vermindert wird.

Aus dem Volumenstrom $\dot{V} = 626.5\text{ ml/min}$ und dem nicht ausgefüllten Katalysatorvolumen $V_{\text{Kat}} = 0.98\text{ cm}^3$ folgt aus $\frac{\dot{V}}{V_{\text{Kat}}}$ ein Gesamtdurchsatz von 40000 h^{-1} GHSV (*engl.* gas hourly space velocity / Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde). Da das Gemisch zu 75 % aus Argon besteht, entfällt auf die reaktiven Gase ein Durchsatz von 10000 h^{-1} GHSV.

7.2 Auswertung

Die dimensionslosen Größen Umsatz, Ausbeute und Selektivität werden aus den Stoffmengen berechnet. Da dies nur eingeschränkt möglich ist, werden die Formeln für die Berechnungen umgeformt.

Der Umsatz X_j wird nach Gleichung 7.1 aus dem Massenbruch y_j berechnet:

$$X_j = \frac{\dot{n}_{j,0} - \dot{n}_{j,e}}{\dot{n}_{j,0}} = \frac{\dot{n}_{j,0} - \dot{n}_{j,e}}{\dot{n}_{j,0}} \cdot \frac{\frac{M_j}{\dot{m}_{\text{ges}}}}{\frac{M_j}{\dot{m}_{\text{ges}}}} = \frac{y_{j,0} - y_{j,e}}{y_{j,0}} \quad (7.1)$$

7 Durchführung und Auswertung

Hierbei sind \dot{n}_j die molaren Mengen der verschiedenen Edukte (die Indices 0 und e beziehen sich auf den Eintritt- bzw. den Austrittsort des Gemisches am Katalysator), M_j die molare Masse des Stoffes j und \dot{m}_{ges} die gesamte Masse der Gasphase.

Die Selektivität bezieht sich auf alle Produkte in der Kohlenstoffbilanz (für Methan, CO, CO₂ ...) bzw. Wasserstoffbilanz (für Wasserstoff, Methan und andere Kohlenwasserstoffe) am Austrittsort des Gasgemisches aus dem Katalysator. Der Molenbruch x_i (bzw. der unter Annahme eines idealen Gases identische Volumenbruch) wird für die Berechnung der Selektivität S_i des Produkts i verwendet:

$$S_i = \frac{\nu_i x_i}{\sum_i \nu_i x_i} \quad (7.2)$$

z. B. für die CO-Selektivität bei der Wasserdampfreformierung von Propan (unter der Annahme, dass nur C₁-Moleküle gebildet werden):

$$S_{CO} = \frac{x_{CO}}{x_{CH_4} + x_{CO} + x_{CO_2}} \quad (7.3)$$

Die Ausbeute A_i wird in dieser Arbeit aus der Selektivität und dem Umsatz berechnet.

$$A_i = S_i \cdot X_j \quad (7.4)$$

Solange im Zufluss kein Produkt vorliegt, kann auch Gleichung 7.5 verwendet werden:

$$A_i = \frac{\dot{n}_{i,e}}{\dot{n}_{j,0}} = \frac{\frac{\dot{n}_{i,e}}{M_i} M_i}{\frac{\dot{n}_{j,0}}{M_j} M_j} = \frac{\frac{\dot{m}_{i,e}}{M_i}}{\frac{\dot{m}_{j,0}}{M_j}} = \frac{\frac{\dot{m}_{i,e}}{M_i}}{\frac{\dot{m}_{j,0}}{M_j}} \cdot \frac{\dot{m}_{ges}^{-1}}{\dot{m}_{ges}^{-1}} = \frac{\frac{y_{i,e}}{M_i}}{\frac{y_{j,0}}{M_j}} \quad (7.5)$$

7.3 Fehlerbetrachtung

7.3.1 Berechnung

Mit Hilfe der statistischen Fehlertheorie lassen sich aus der Streuung der Messungen Aussagen über die Genauigkeit der Messung treffen. Ein Maß für die Streuung und die Genauigkeit der einzelnen Messung, bei insgesamt n Messungen, ist die mittlere quadratische Abweichung der Messwerte a_i vom Mittelwert a , die auch Standardabweichung genannt wird:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i - a)^2} \quad (7.6)$$

Die Genauigkeit des Mittelwertes hängt hingegen von der Anzahl der durchgeführten Messungen ab. Zur Beurteilung des Fehlers des Mittelwertes wird der

statistische Fehler des Mittelwertes Δa verwendet.

$$\Delta a = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (7.7)$$

Über das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz kann der Fehler der Größe z ausgerechnet werden, die eine Funktion der Observablen a, b, c, \dots ist ($f(a, b, c, \dots)$) [111]:

$$\Delta z = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial a}\right)^2 (\Delta a)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial b}\right)^2 (\Delta b)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial c}\right)^2 (\Delta c)^2 + \dots} \quad (7.8)$$

7.3.2 Einfluss auf die Ergebnisse dieser Arbeit - Fehlerquellen

Insgesamt tritt die größte Ungenauigkeit durch das Wiegen des auskondensierten Wassers auf [21]. Darüber hinaus kann es in seltenen Fällen zu einem Schwanken der Wasserdampfmenge durch Pulsieren des Verdampfers kommen.

Bei der Wasserdampfreformierung von Methan sind der statistische und systematische Fehler des Massenspektrometers gering. Es überwiegt der Fehler der MFCs, deren Genauigkeit vom Hersteller mit 1% der Maximalmenge angegeben wird. Die daraus resultierende Ungenauigkeit wird im Vergleich zu [21] durch die effektivere Ausnutzung der zur Verfügung stehenden MFCs minimiert, da diese mit einem höheren Öffnungsgrad betrieben werden (35 % bis 75 % anstatt 5 % bis 25 %).

Die Ungenauigkeit des Thermoelements, das zur Bestimmung der Katalysatortemperatur benutzt wird, liegt laut Hersteller bei ~ 0.1 K.

Neben den statistischen Fehlern können auch systematische Fehler auftreten, die bei Wiederholung der Messung immer den gleichen Betrag haben. Ein solcher tritt bei der Messung der höheren Alkane, die leicht in mehrere CH_x -Fragmente zerfallen, mit dem Massenspektrometer auf. Diese Fragmente erscheinen bei denselben m/z -Werten wie die eigentlich gesuchten Moleküle. Durch Aufnahme mehrerer Vergleichsgeraden können diese aus den Ergebnissen eliminiert werden, allerdings erhöht sich dadurch der statistische Fehler.

Der statistische Fehler der Analysengeräte bewegt sich im Bereich 0.1 % bis 1.5 %.

Daraus errechnet sich unter Verwendung von Gleichung 7.8 für den Umsatz eine mögliche Abweichung zwischen 6 % (für Methan) und 12 % (für Butan). Mit Gleichung 7.2 ergibt sich weiterhin eine relative Unsicherheit der Selektivität von 9 % bei 95 % Umsatz bis 28 % bei 30 % Umsatz.

Verdeutlicht werden die Ungenauigkeiten durch einzelne stellvertretende Fehlerbalken in den Diagrammen.

7 Durchführung und Auswertung

8 Katalytische Wasserdampfreformierung

Die Experimente zu katalysierten Reaktionen sind mit einem monolithischen Wabenkörper mit der Länge 1 cm und einem Durchmesser von 1.5 cm durchgeführt worden. Bei allen Messreihen wurde beobachtet, dass das Ergebnis nicht davon abhängt, ob der stationäre Zustand durch Erhöhung oder durch Absenkung der Temperatur erreicht wurde, d. h. es existieren keine Hysterese-Effekte.

8.1 Methan

Bei der Wasserdampfreformierung von Methan sind Monolithe mit zwei verschiedenen Kanaldichten eingesetzt worden.

8.1.1 Wabenkörper mit 600 cpsi

Die Abbildungen 8.1 bis 8.3 zeigen, dass Methan bei Temperaturen über 350 °C umgesetzt wird. Der Umsatz steigt zwischen ~450 °C (19 %) und ~750 °C (85 % bei S/C 4 bzw. 81 % bei S/C 2.2) stetig an. Bei noch höheren Temperaturen steigt der Umsatz schwächer und erreicht 90 % bei ~850 °C.

Der Vergleich der verschiedenen Eduktverhältnisse zeigt, dass der Umsatz bei gegebener Temperatur mit steigendem S/C steigt, d. h. die Umsatzkurve wird zu etwa 25 K niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Als einzige Produkte entstehen CO, CO₂ und Wasserstoff. Bei niedrigen Temperaturen wird das umgesetzte Methan vollständig zu CO₂ umgewandelt. CO entsteht erst ab Temperaturen von ca. 450 °C, wobei die Selektivität für CO mit sinkendem S/C zunimmt. Dies ist thermodynamisch begründet wie in Abschnitt 11.1 gezeigt wird. Mit steigender Temperatur steigt die Selektivität für CO an, bis bei 845 °C ein Maximum von 63.4 % bei S/C 2.2 und 46.5 % bei S/C 4 erreicht wird. Die Unterschiede der Selektivitäten zwischen S/C 2.2 und 4 sind bei niedrigen Temperaturen gering, bei höheren Temperaturen wird eine gegebene Selektivität bei einer um 30 K bis 100 K höheren Temperatur erreicht.

8 Katalytische Wasserdampfreformierung

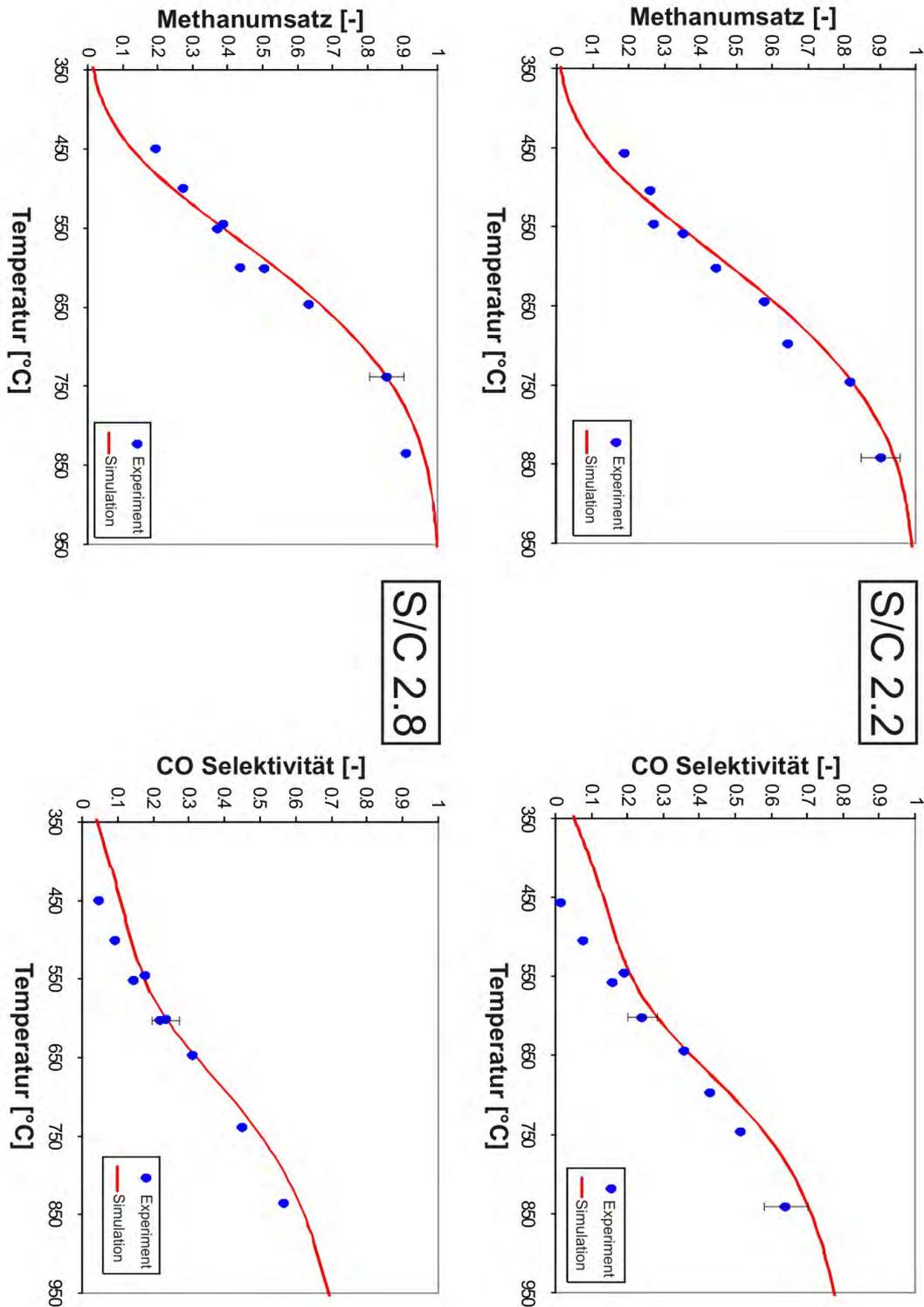


Abbildung 8.1: Wasserdampfreformierung von Methan mit S/C 2.2 und 2.8 mit Katalysator (Länge 1 cm, 600 cpsi): Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—). Linke Seite Umsatz von Methan, rechte Seite CO-Selektivität.

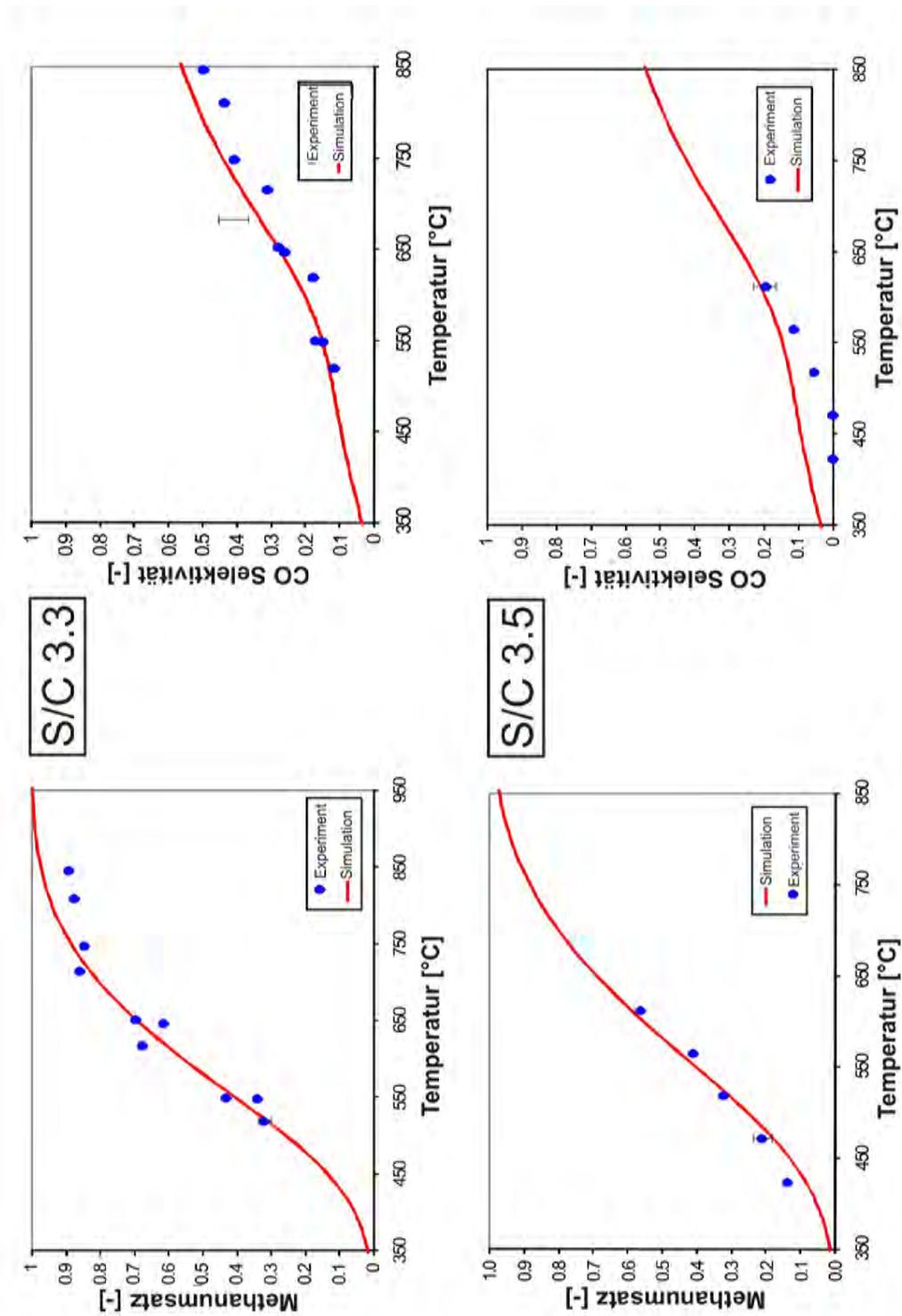


Abbildung 8.2: Wasserdampfpreformierung von Methan mit S/C 3.3 und 3.5 mit Katalysator (Länge 1 cm, 600 cps): Vergleich Experiment (◆) und Simulation(—). Linke Seite Umsatz von Methan, rechte Seite CO-Selektivität.

8 Katalytische Wasserdampfreformierung

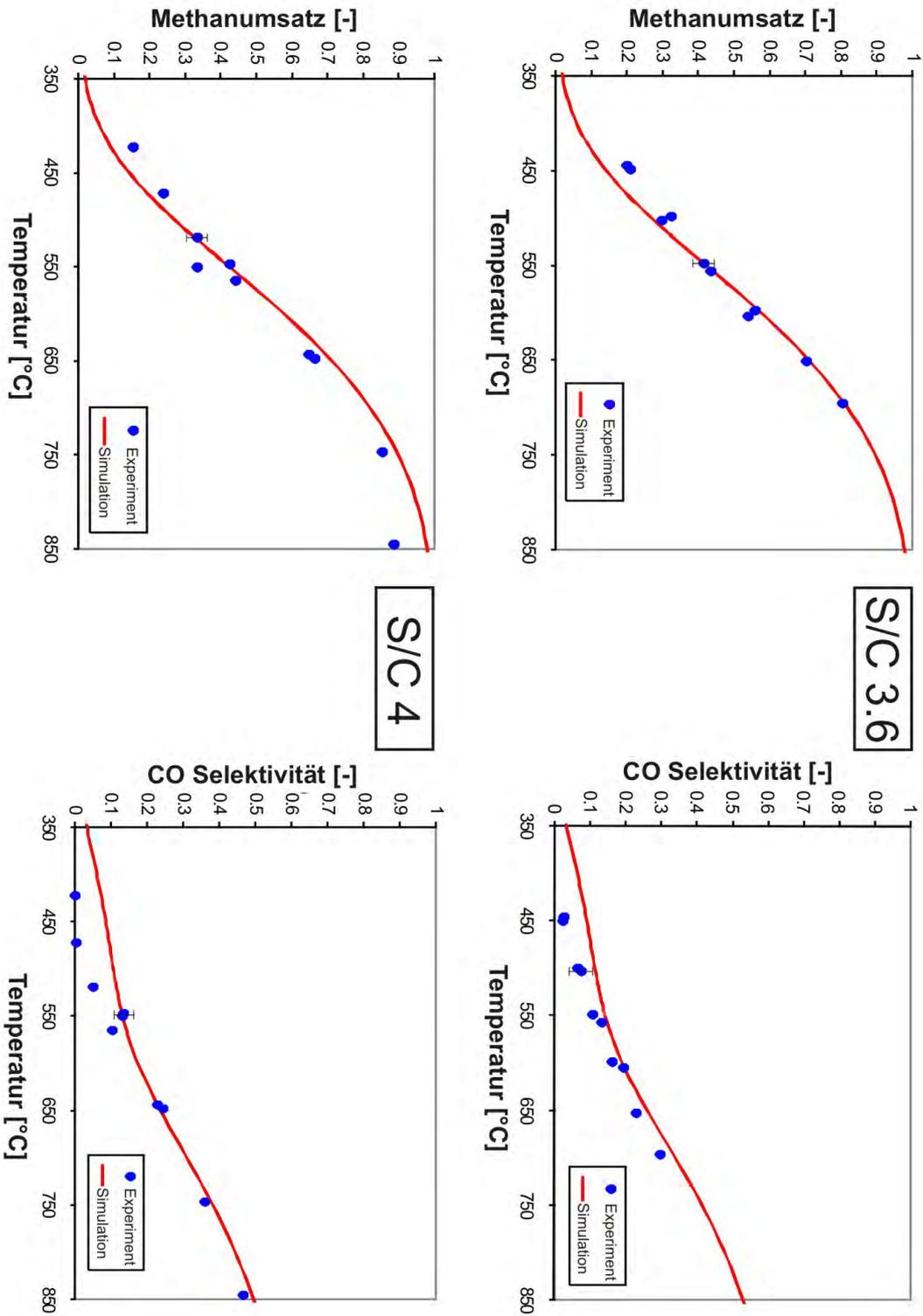


Abbildung 8.3: Wasserdampfreformierung von Methan mit S/C 3.6 und 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 600 cpsi): Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—). Linke Seite Umsatz von Methan, rechte Seite CO-Selektivität.

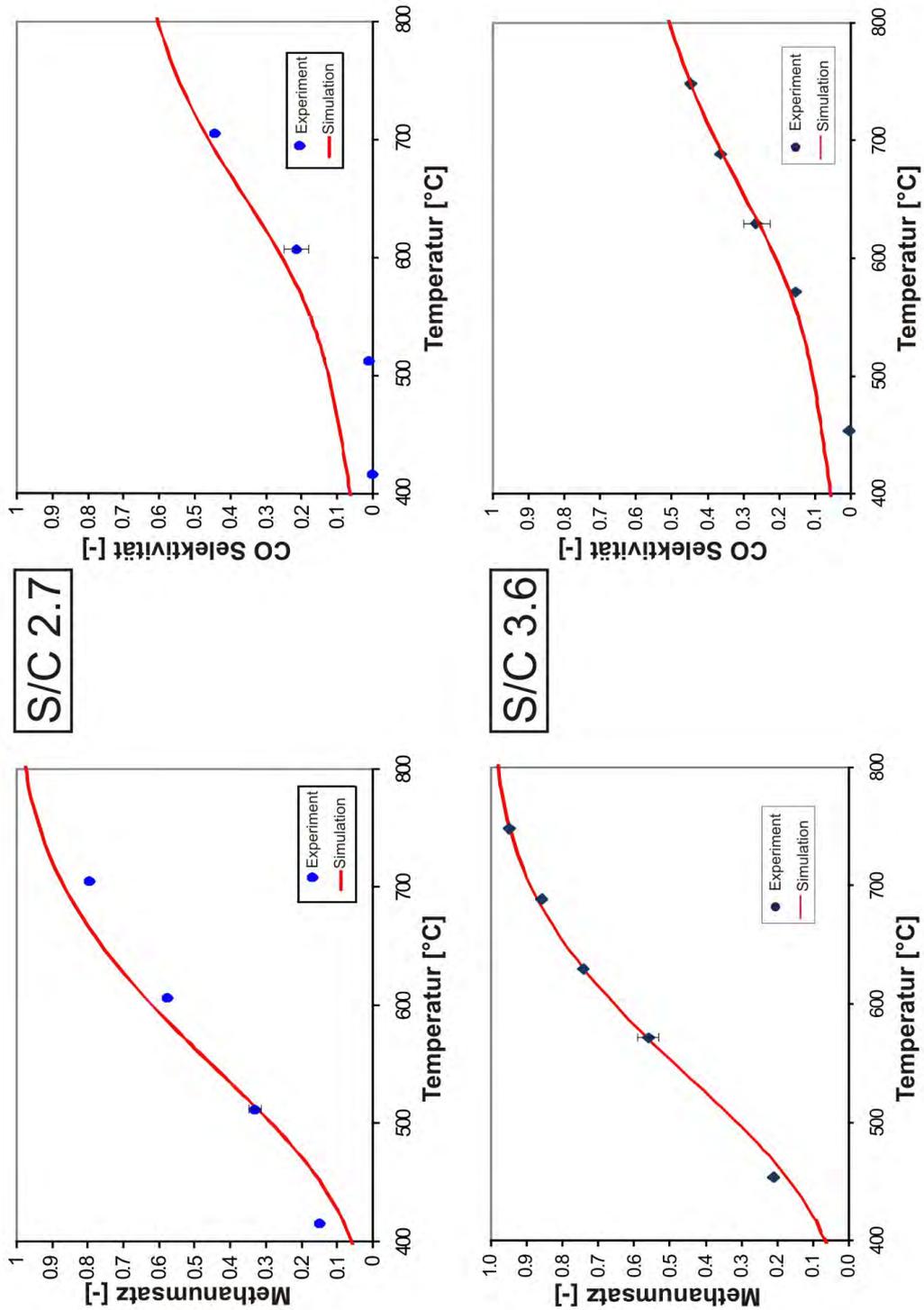


Abbildung 8.4: Wasserdampfpreformierung von Methan mit S/C 2.7 und 3.6 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): Vergleich Experiment (◆) und Simulation(—). Linke Seite Umsatz von Methan, rechte Seite CO-Selektivität.

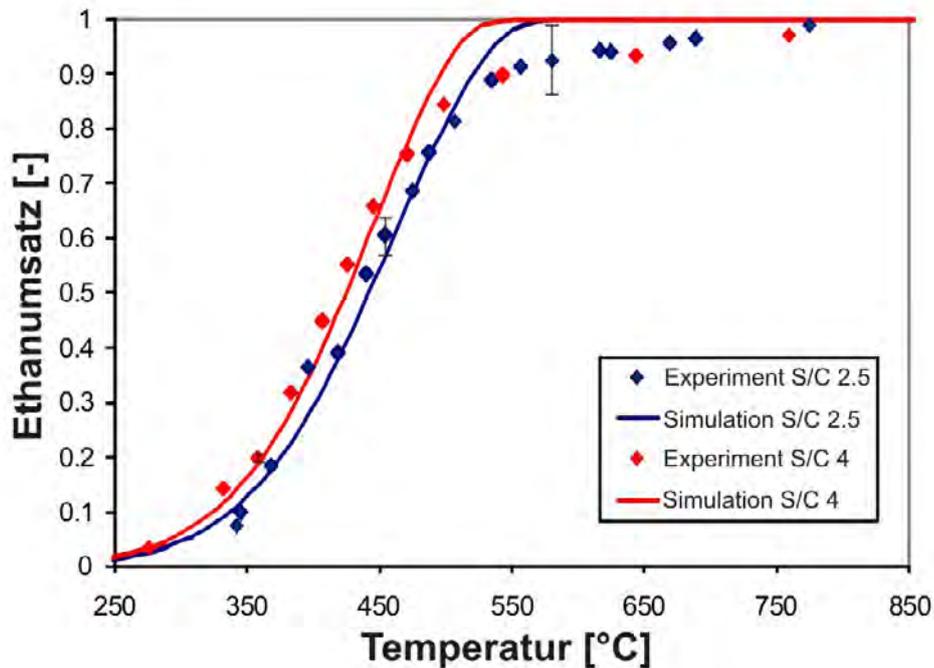


Abbildung 8.5: Wasserdampfreformierung von Ethan mit S/C 2.5 und 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): Umsatz von Ethan, Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

8.1.2 Wabenkörper mit 900 cpsi

Abbildung 8.4 zeigt, dass unter Verwendung eines Wabenkörpers mit kleinerem Kanalquerschnitt (900 cpsi) ein gegebener Umsatz ab 475 °C bei 40 K niedrigeren Temperaturen erreicht wird als mit dem Katalysator mit größerem Kanalquerschnitt (600 cpsi). Die Verläufe der Selektivitäten sind ähnlich. Nur zwischen 600 °C und 850 °C ist die CO-Selektivität beim Katalysator mit 900 cpsi um 20 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

8.2 Ethan

Bei den Experimenten mit Ethan, Propan, Butan und Erdgas wurde nur der Katalysator mit der hohen Kanaldichte (900 cpsi) verwendet. Abbildung 8.5 zeigt, dass die Reaktion bei der Wasserdampfreformierung von Ethan ab 300 °C einsetzt und dass ab 550 °C ein Umsatz von mehr als 90 % erreicht wird. Im Vergleich zu S/C 2.5 verläuft die Umsatzkurve bei S/C 4 bei um etwa 25 K niedrigeren Temperaturen.

Abbildung 8.6 zeigt, dass neben CO und CO₂, den Produkten der Wasserdampfreformierung von Methan, bei Temperaturen unter 750 °C für S/C 2.5

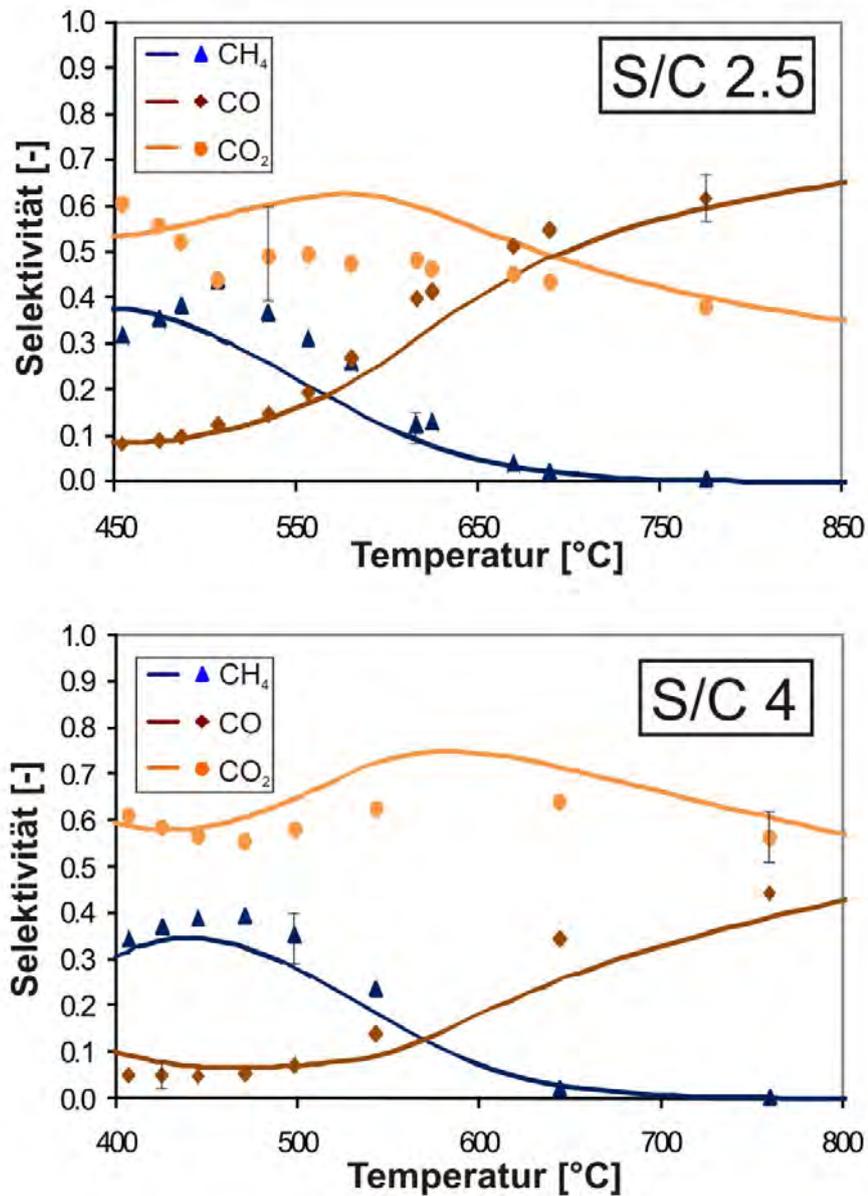


Abbildung 8.6: Wasserdampfpreformierung von Ethan mit S/C 2.5 und 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): CH₄- (blau), CO- (orange) und CO₂-Selektivität (rot), Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

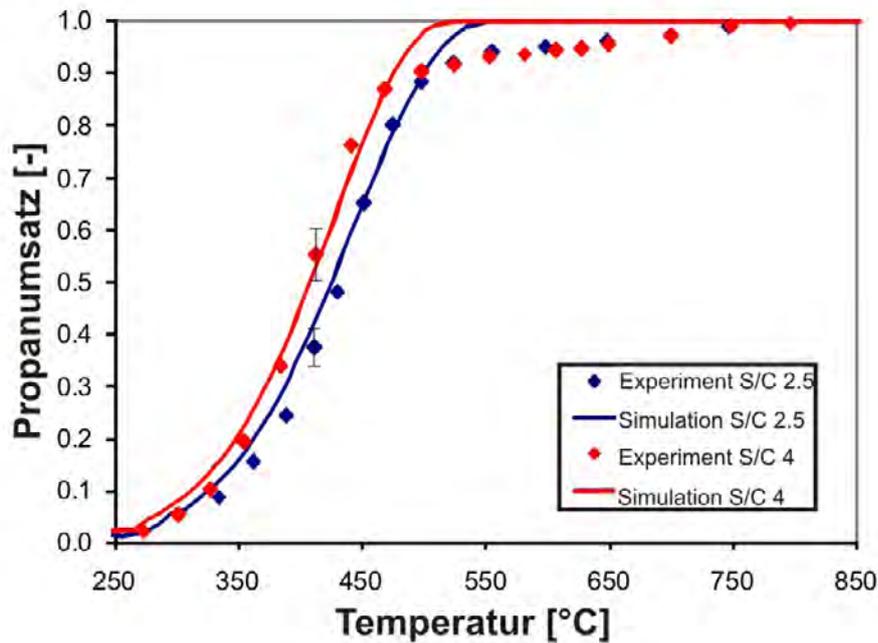


Abbildung 8.7: Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 2.5 und 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): Umsatz von Propan, Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

bzw. 700 °C für S/C 4 Methan produziert wird. Die maximal erreichte Selektivität für Methan beträgt $\sim 40\%$ bei 450 °C. CO ist das Hauptprodukt bei hohen Temperaturen (bei S/C 4 über 900 °C, bei S/C 2.5 ab 700 °C), bei beiden S/C-Verhältnissen erreicht die CO₂-Selektivität ein Maximum bei ~ 580 °C.

8.3 Propan

Die Umsetzung des Propans beginnt, wie Abbildung 8.7 zeigt, bei 300 °C bis 350 °C, der vollständige Umsatz stellt sich bei Temperaturen über 600 °C ein. Wie auch bei den Messungen an Ethan werden CO, CO₂ und Methan gebildet. Abbildung 8.8 zeigt, dass auch hier bei Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C eine Selektivität für Methan von $\sim 40\%$ erreicht wird. CO₂ ist Hauptprodukt bis 700 °C bei S/C 2.5 und bis 900 °C bei S/C 4.

Aufgrund des großen relativen Fehlers der Selektivität bei niedrigen Umsätzen können die Selektivitätsverläufe bei niedrigen Temperaturen missverständlich sein. Abweichungen zwischen Experiment und Simulation werden bei der Betrachtung der Ausbeute in diesem Bereich weniger betont, wie der Vergleich zwischen den Abbildungen 8.8 und 8.9 zeigt.

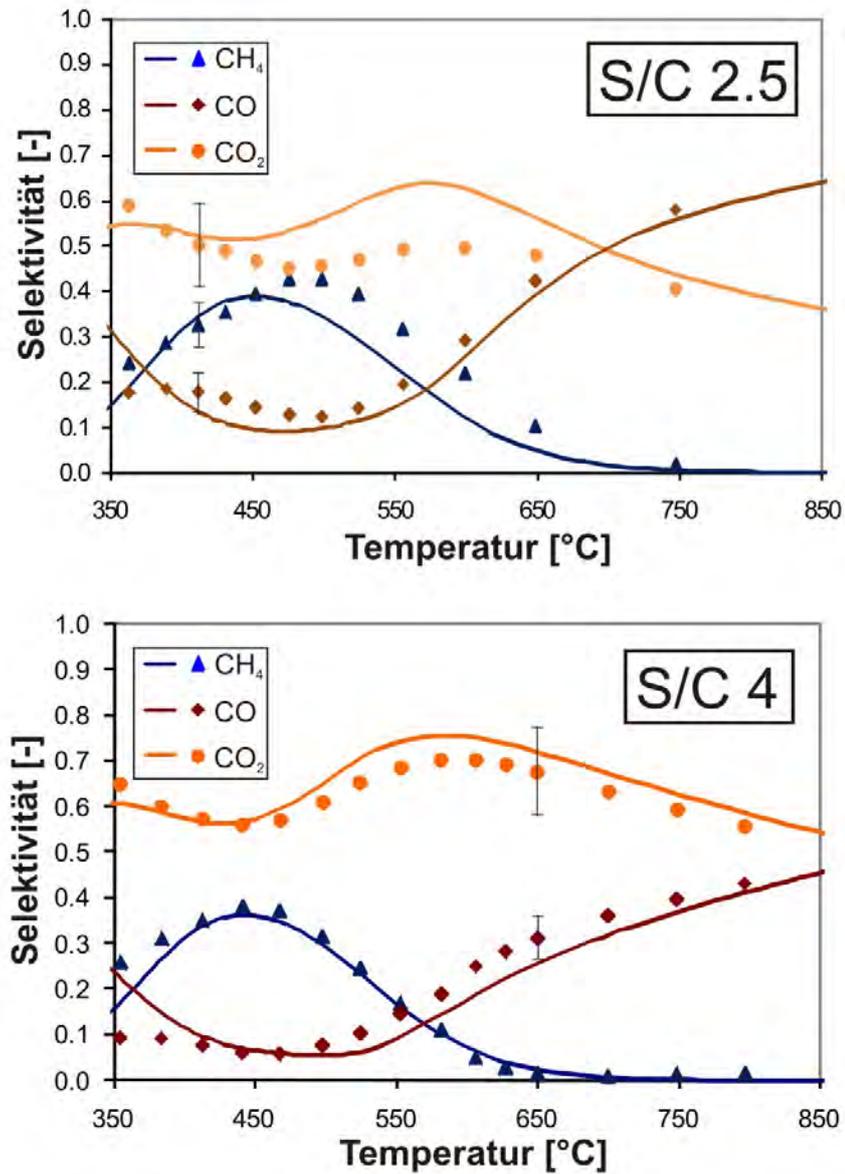


Abbildung 8.8: Wasserdampfpreformierung von Propan mit S/C 2.5 und 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): CH₄- (blau), CO- (orange) und CO₂-Selektivität (rot), Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

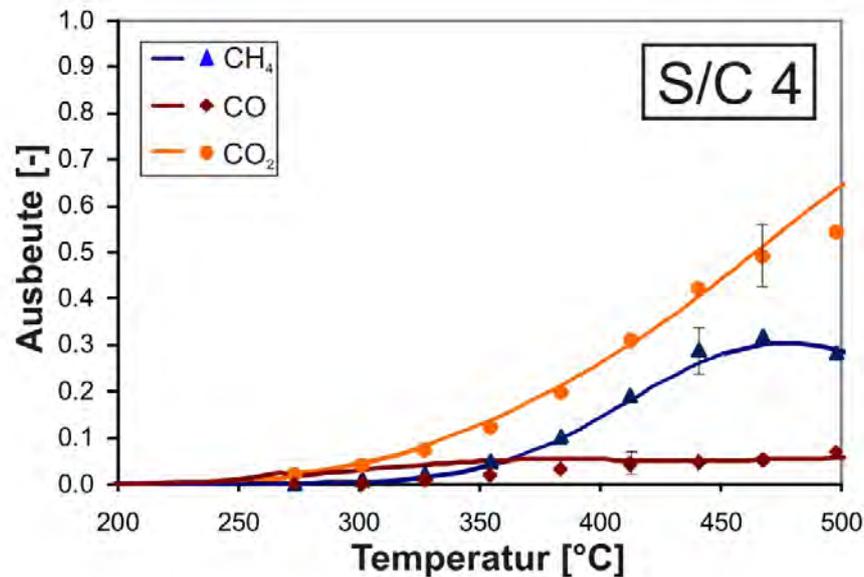


Abbildung 8.9: Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): CH₄- (blau), CO- (orange) und CO₂-Ausbeute (rot), Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

8.4 Butan

Wie in Abbildung 8.10 zu sehen ist, werden bei Butan ab 300 °C geringe, ab 400 °C hohe Umsätze beobachtet. Ab 600 °C wird Butan vollständig umgesetzt. Die in Abbildung 8.11 gezeigte Produktselektivität ist analog den Selektivitäten, die bei der Umsetzungen von Ethan- und Propan erreicht werden.

8.5 Erdgas Nordsee H

Als Beispiel für eine natürlich vorkommende Alkanmischung ist das Erdgas Nordsee H¹ ausgewählt worden. Seine Zusammensetzung kann Tabelle 12.1 auf Seite 101 entnommen werden.

Für das Wasserdampf / Kohlenstoffverhältnis werden alle im Gas enthaltenen Kohlenstoffatome, neben denen der Alkane auch die von CO₂, eingerechnet, sowie der enthaltene Stickstoff berücksichtigt. So ergibt sich im Erdgas ein durchschnittlicher Gehalt an Kohlenstoffatomen von 1.113 pro Molekül.

Die Abhängigkeiten der Umsätze der in Erdgas enthaltenen Alkane von der Temperatur sind in Abbildung 8.12 dargestellt. Erste Umsätze werden bei 240 °C

¹H steht für „high caloric value“; das in Abschnitt 12.3.2 verwendete L für „low caloric value“, die Grenzen dazu sind in [112] festgelegt.

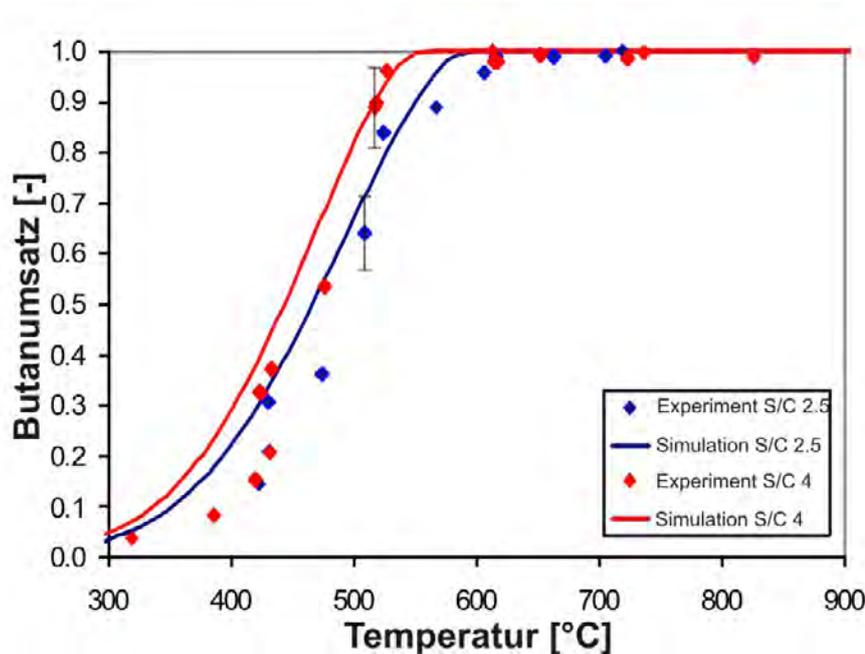


Abbildung 8.10: Wasserdampfreformierung von Butan mit S/C 2.5 und 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): Umsatz von Butan, Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

bei S/C 4 bzw. 260 °C bei S/C 2.5 festgestellt. Bei 350 °C bis 400 °C werden Propan (~80 %) und Ethan (~60 %) bereits deutlich umgesetzt. Butan hat zwischen 350 °C und 400 °C, ähnlich wie in der Einzelmessung, einen starken Umsatzanstieg. Bei Butan wird die Auswertung dadurch erschwert, dass es aufgrund seiner starken Verdünnung mit einem größeren Messfehler behaftet ist als die anderen Alkane. Methan wird erst bei höheren Temperaturen umgesetzt (425 °C bei S/C 2.5 bzw. 400 °C bei S/C 4), wenn die höheren Alkane bereits vollständig umgesetzt sind. Die Umsatzkurve ist flacher, so dass der vollständige Umsatz sich erst bei Temperaturen über 700 °C einstellt.

Die Selektivitäten im Fall der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H werden in Abbildung 8.13 gezeigt. Die Selektivität für Methan ist niedriger als in den Experimenten zur Wasserdampfreformierung der höheren Alkane (z. B. in Abbildung 8.8). Die Selektivität für CO und CO₂ ist wie erwartet vergleichbar mit der für die Einzelgase gemessenen.

8 Katalytische Wasserdampfreformierung

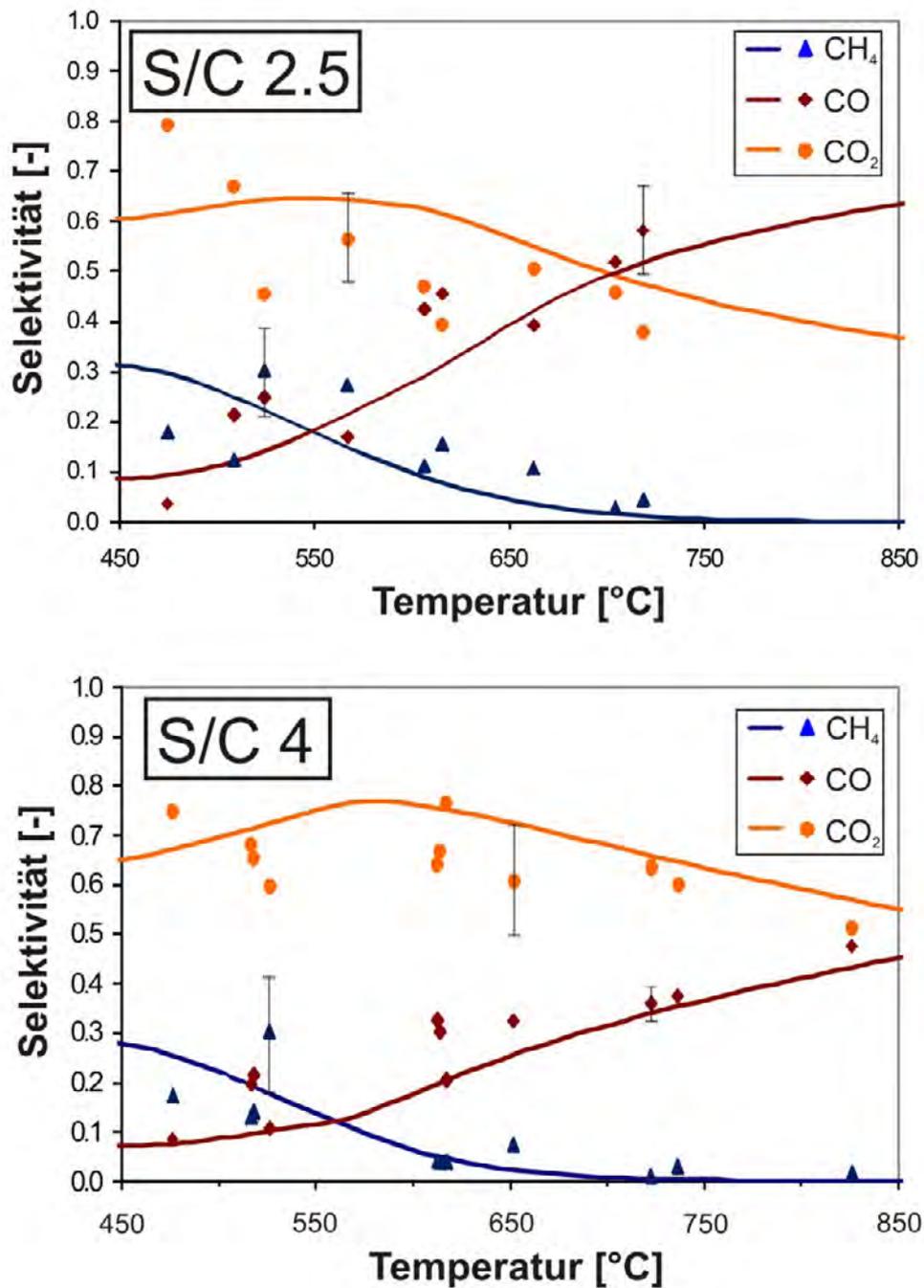


Abbildung 8.11: Wasserdampfreformierung von Butan mit S/C 2.5 und 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): CH₄- (blau), CO- (orange) und CO₂-Selektivität (rot), Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

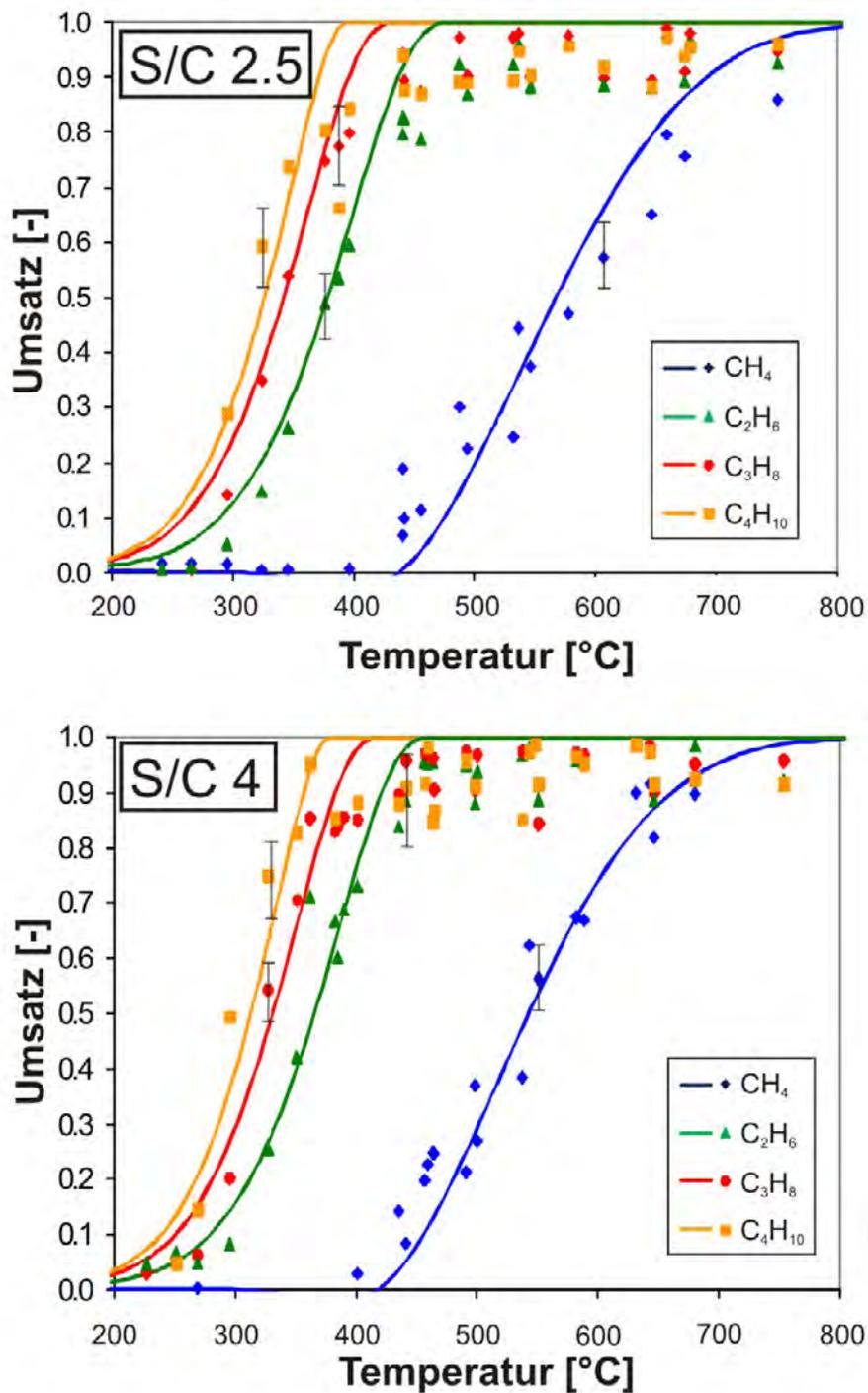


Abbildung 8.12: Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H mit S/C 2.5 (oben) und 4 (unten) mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): Umsatz von Methan (blau), Ethan (grün), Propan (rot) und Butan (gelb), Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

8 Katalytische Wasserdampfreformierung

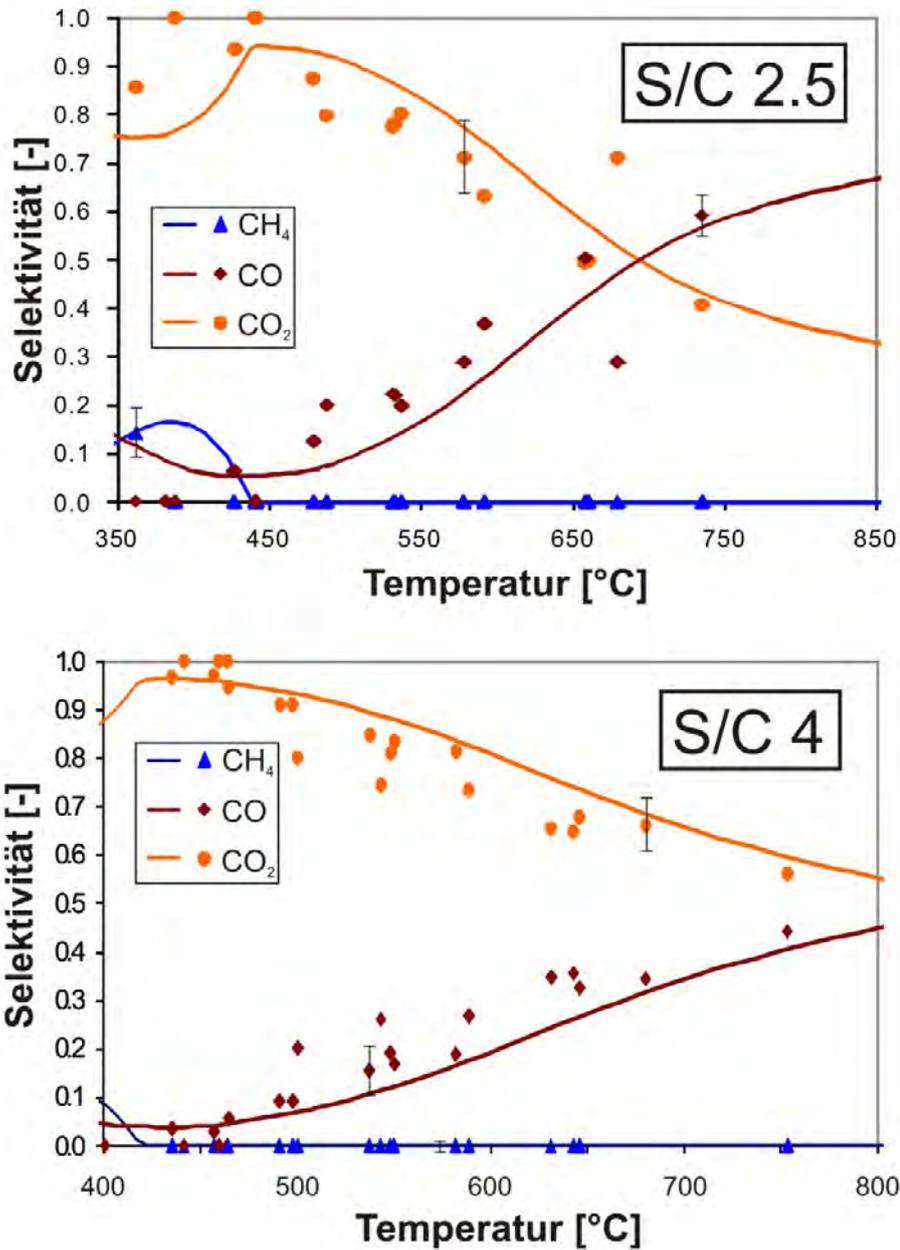


Abbildung 8.13: Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H mit S/C 2.5 und 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): CH₄- (blau), CO- (orange) und CO₂-Selektivität (rot), Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

9 Entwicklung des Mechanismus

9.1 Hintergrund

Um einen fundierten Einblick in das Geschehen auf der katalytisch-aktiven Oberfläche zu erhalten, wird ein komplexerer Mechanismus¹ zur Abbildung der Reaktion benötigt, als im Allgemeinen in der Literatur gefunden werden kann. Ausgehend von Daten aus verschiedenen Literaturquellen zu Oberflächenuntersuchungen und theoretischen Berechnungen können detaillierte, auf dem elementaren Geschehen basierende Mechanismen aufgestellt werden. Diese decken nicht nur denselben Informationsgehalt ab wie globale Mechanismen, sondern können auch für ähnliche Systeme zu weiterführenden Vorhersagen und Einblicken verwendet werden. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung eines Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Methan auf Nickelkatalysatoren [39] für die Modellierung von Brennstoffzellen [40].

Die Wasserdampfreformierung von Erdgas wird durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der Bestandteile des Gases beeinflusst. Der Ablauf der Entwicklung des Mechanismus verläuft deshalb entlang der einzelnen Gaskomponenten. Im ersten Schritt wird ein detaillierter Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Methan unter Verwendung der Experimente mit Methan aufgestellt.

Wenn das Modellsystem eines einfachen Kohlenwasserstoffs wie Methan auf einer breiten experimentellen Basis getestet und validiert ist, kann es als Sub-Modellsystem für andere Prozesse dienen. So wird es leichter, die Oxidation und Zersetzung schwererer Kohlenwasserstoffe mit nur wenigen weiteren Elementarreaktionen zu modellieren [113].

Stufenweise wird der Mechanismus dann um die Schritte für die Wasserdampfreformierung von Ethan, Propan und Butan erweitert.

¹Die Ergebnisse der Simulation mit diesem Mechanismus sind bereits in den Abbildungen in Kapitel 8 enthalten.

9.2 Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Methan

9.2.1 Ausgangsmechanismen

Für die Modellierung wird angenommen, dass Rhodiumatome die einzigen katalytisch aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche sind. Zu einem ähnlichen Reaktionssystem, der autothermen Wasserdampfreformierung (ATR, siehe Abschnitt 1.2), ist bereits 2003 von Redenius, Maier und Deutschmann ein Mechanismus für Rhodiumkatalysatoren (verwendet in [43]) vorgeschlagen worden. Dieser wiederum basiert auf einem detaillierten Mechanismus von Deutschmann, Schwiedernoch, Maier und Chatterjee von 2001 für die katalytische Partialoxidation (CPO, siehe Reaktion 1.2) auf Rhodium [46].

Die im Rahmen jener Arbeit vorgenommenen Änderungen bestehen in der Anpassung verschiedener Haftkoeffizienten und präexponentieller Koeffizienten, sowie in der Einführung von HCO als reaktivem Adsorbat [114, 115]. Dieser Mechanismus, der 42 Reaktionen zwischen 12 Adsorbaten und 6 Spezies in der Gasphase umfasst, ist in der vorliegenden Arbeit für die Modellierung der Wasserdampfreformierung von Methan als Ausgangspunkt verwendet worden.

9.2.2 Mechanismusentwicklung

Mit Hilfe der im Abschnitt 8.1 beschriebenen Experimente wird der Reaktionsmechanismus weiterentwickelt und evaluiert. Die Ausrichtung der Mechanismusentwicklung an den experimentellen Ergebnissen ermöglicht es, durch Veränderung des Ausgangsmechanismus der Tatsache Rechnung zu tragen, dass neben Rhodium auch andere Zusätze Einfluss auf die Reaktion haben.

9.2.2.1 Thermodynamische Konsistenz

Sämtliche Ausgangsmechanismen entstanden in einer Zeit, in der das Programm DETCHEM^{ADJUST} (siehe Abschnitt 6.2.6) noch nicht zur Verfügung stand und sind dementsprechend in Bezug auf die Entropie thermodynamisch nicht konsistent.

Die Anwendung von DETCHEM^{ADJUST} auf den Ausgangsmechanismus ergab einen Mechanismus, der in der Simulation keinerlei Umsatz vorhersagte. Um die in den Experimenten zur Wasserdampfreformierung von Methan erhaltenen Werte zu erreichen, mussten die Temperaturexponenten β einiger Reaktionen verändert werden (Nummerierung der Reaktionen siehe Anhang A): Nr. 5 $\beta = 1.0$, Nr. 7 $\beta = -2.0$, Nr. 12 $\beta = 0.4$, Nr. 20 $\beta = -3.0$, Nr. 25 $\beta = -1.0$ und Nr. 27 $\beta = -3.0$. Die Änderung der β s erfolgte nach einem trial-and-error-Verfahren, da sich die Auswirkungen auf die Simulation durch die Verwendung von DETCHEM^{ADJUST} nicht vorhersagen ließen. Schließlich bringt eine manuelle Änderung eines β s nach der

9.2 Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Methan

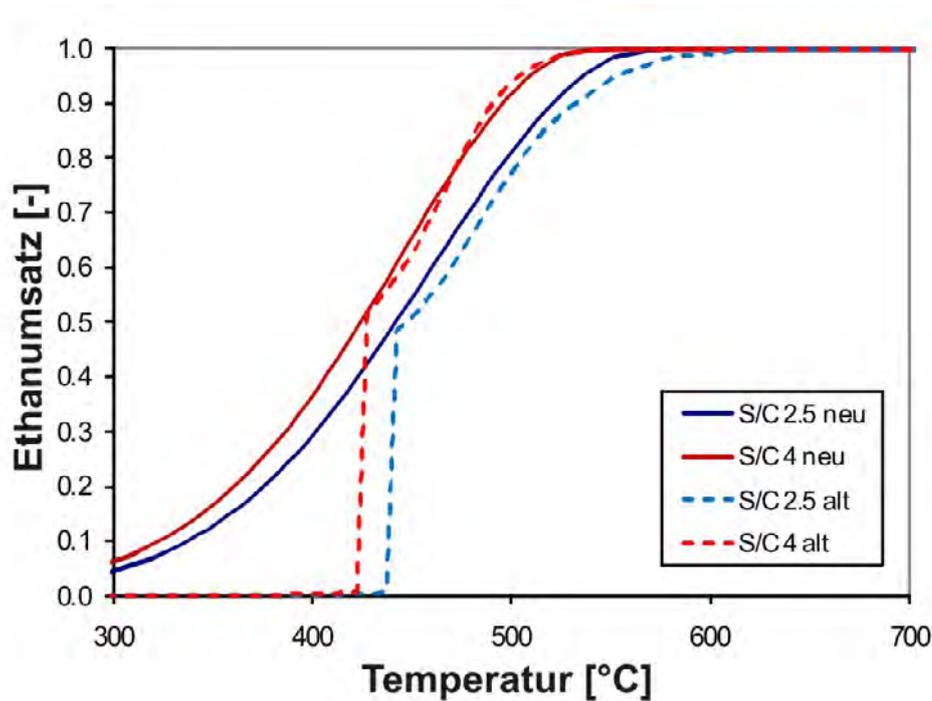


Abbildung 9.1: Vergleich der simulierten Wasserdampfreformierung von Ethan mit S/C 2.5 und 4 mit dem alten, mit DETCHEM^{ADJUST} bearbeiteten, und dem neuen Mechanismus, der in Abschnitt 9.2.2.2 vorgestellt wird.

programmseitig erzwungenen Nivellierung eine Änderung fast aller Reaktionsparameter mit sich.

Leider war es nicht möglich, die höheren Alkane in diesen einzubinden, weshalb die bisherigen Änderungen zum größten Teil rückgängig gemacht und neue Anpassungen durchgeführt wurden. Dabei wurde darauf geachtet, dass die β s einen möglichst niedrigen Betrag erhalten. In diesem Gesamtmechanismus wurden die β s folgender Reaktionen verglichen mit dem Mechanismus von [43] verändert: Nr. 6 $\beta = -0.6$, Nr. 8 $\beta = -1.5$, Nr. 12 $\beta = 0.9$, Nr. 20 $\beta = -0.5$ und Nr. 34 $\beta = 1.2$. Die Änderung in Reaktion Nr. 34 war entscheidend für die Einbindung der höheren Alkane. Alle anderen blieben unverändert bei $\beta = 0$.

Dieser Mechanismus wurde für die Erarbeitung der in [116] veröffentlichten Ergebnisse verwendet.

Die erzwungene Konsistenz brachte jedoch eine Steifheit des Mechanismus mit sich, die zu längeren Simulationsdauern, einer schlechten Übereinstimmung der CO-Selektivität der Wasserdampfreformierung von Methan und insgesamt stark vom Experiment abweichenden Ergebnissen im niedrigen Temperaturbereich führte. Zum Beispiel wurde eine abrupte Zündung der höheren Alkane bei 430 °C vorhergesagt, wie die Simulation der Wasserdampfreformierung von Ethan

9 Entwicklung des Mechanismus

in Abbildung 9.1 zeigt.

Da dieser Mechanismus durch diese Unstimmigkeiten sich als problematisch erwies, wurden alle bisherigen Änderungen verworfen und der Mechanismus noch einmal ganz von vorne aufgestellt.

9.2.2.2 Mechanismusentwicklung ohne DETCHEM^{ADJUST}

Verschiedene in der Literatur [51, 52] vorgeschlagene Reaktionsschritte sind als Ergänzung zum Mechanismus aus [43] getestet worden. Es hat sich allerdings nur einer als tauglich erwiesen, nämlich die Einbindung eines weiteren reversiblen Abbaupfades für atomaren Kohlenstoff auf der Oberfläche mit Hilfe von adsorbiertem OH (Gleichung 9.1) [51].



Im Gegensatz zu den verwendeten Werten aus [51] findet man für diese Reaktion bei Lin et al. [52] abweichende Aktivierungsenergien. Durch Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz des Mechanismus konnte diese Diskrepanz zu Gunsten von [51] geklärt werden.

Wichtig ist diese Reaktion vor allem für die Einbindung der höheren Alkane, da ohne sie die Umsatzkurve zu zu hohen Temperaturen verschoben wäre. Der übermäßige Einfluss dieser Reaktion wurde durch das Herabsetzen des präexponentiellen Faktors A in Reaktionsschritt 24 von anfangs $3.7 \times 10^{+21}$ auf $3.7 \times 10^{+20}$ gemildert.

Der Ausgangsmechanismus hatte eine zu hohe Selektivität für CO. Die Erhöhung von A der CO_2 -Desorption im 10. Reaktionsschritt von $1 \times 10^{+8}$ auf $3 \times 10^{+8}$ führte zu einer sonst nicht erreichbaren Absenkung. Damit liegt dieser Wert zwischen den beiden aus [46] und [43].

Die CO-Selektivität war allerdings bei der Wasserdampfreformierung von Methan immer noch zu hoch. Die Erhöhung des A s beim Zerfall von CO in Reaktionsschritt 20 von $2.5 \times 10^{+21}$ auf $3.7 \times 10^{+21}$ konnte dies zwar verbessern, aber die Abweichung nicht komplett verhindern.

Um den Methanumsatz anzupassen, ohne die seit langem verwendeten Parameter der Methanadsorption und -desorption zu verändern, wurde der präexponentielle Faktor des Methanzerfalls in Reaktionsschritt 29 von $3.7 \times 10^{+21}$ auf $5.5 \times 10^{+20}$ erniedrigt.

Keine dieser Änderungen wurde in einem Zug ausgeführt, sondern die Werte wurden graduell verändert. Jede Änderung brachte natürlich nicht nur Vorteile. So musste in verschiedenen Bereichen auch gegengesteuert werden. So wurde der präexponentielle Faktor A des CO_2 -Zerfalls in Reaktionsgleichung 22 von $3 \times 10^{+21}$ auf $5 \times 10^{+21}$ erhöht, um bei der Wasserdampfreformierung von allen Alkanen eine zu hohe CO_2 -Selektivität bei Temperaturen über 600°C zu verhindern. Und um bei den höheren Alkanen im Temperaturbereich zwischen 400°C und 550°C eine

9.3 Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Ethan, Propan und Butan

zu niedrige CO-Selektivität zu vermeiden, wurde A im Reaktionsschritt 27 von $3.7 \times 10^{+24}$ auf $8 \times 10^{+23}$ erniedrigt.

Da für die Aufstellung dieses Mechanismus auf DETCHEM^{ADJUST} verzichtet wurde, war es notwendig die thermodynamische Konsistenz in Bezug auf die Enthalpie zu überprüfen. Aus den Standardbildungsenthalpien der Moleküle in der Gasphase wurden mittels Gleichung 9.2 die Energieniveaus der Oberflächenspezies auf verschiedenen Wegen errechnet und überprüft, ob unabhängig vom Reaktionspfad das selbe Niveau erreicht wird.

$$-\Delta H = E_{a,hin} - E_{a,rck} \quad (9.2)$$

Im Zuge dieser Überprüfung wurde die oben genannte Entscheidung zwischen den Werten aus [51] und [52] getroffen, andere mögliche neue Reaktionsschritte für den Mechanismus aus der Literatur ausgeschlossen und der Wert für den Zerfall des adsorbierten Wassers in atomaren Wasserstoff und OH von 106.4 kJ/mol auf 110.9 kJ/mol erhöht.

Der vollständige Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Methan befindet sich in Anhang A.

9.3 Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Ethan, Propan und Butan

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, kann ein validierter Mechanismus für die Einbindung der Reaktionen weiterer, größerer Moleküle verwendet werden. Da in der Literatur keine Aktivierungsenergien für Reaktionen von C₃- und C₄-Molekülen auf der Oberfläche bzw. keine verlässlichen für C₂-Moleküle verfügbar sind, werden die Umsätze der höheren Kohlenwasserstoffe als ein dissoziativer Adsorptionsschritt des Moleküls aus der Gasphase zu molekularem Kohlen- und Wasserstoff auf der Oberfläche formuliert, auf der sie dann im C₁-Mechanismus weiterreagieren (Gleichungen 9.3-9.5). Diese Annahme wird durch Veröffentlichungen gestützt, die die Bildung von Alkanen aus Methan auf Rhodium über reaktiven Oberflächenkohlenstoff diskutieren [118, 119, 120]. Dies sollte aufgrund der Mikroreversibilität auch für die Reaktion von Alkanen zu Methan gelten.

Der Globalschritt wird analog zu den detaillierten Schritten mit dem Arrheniusansatz beschrieben. Der hierfür benötigte präexponentielle Arrheniusfaktor ist nach Gleichung 6.6 und unter der Annahme einer Haftwahrscheinlichkeit von 0.006 berechnet worden. Dieser Wert wurde in ähnlichen Fällen [117] verwendet. Für die Aktivierungsenergien wird eine Größenordnung von 50 kJ/mol angenommen, die der Aktivierungsenergie der Entfernung des ersten Wasserstoffatoms des adsorbierten Propans in einem bislang unveröffentlichten Mechanismus von Maier [117] entspricht. Da die experimentell bestimmten Umsätze von Ethan und

9 Entwicklung des Mechanismus

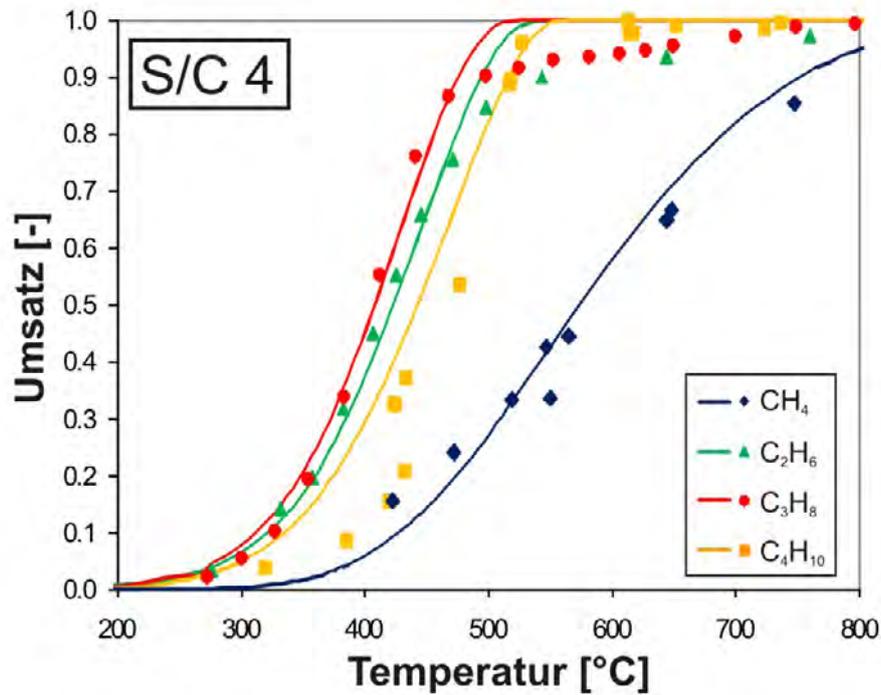


Abbildung 9.2: Wasserdampfreformierung der einzelnen Alkane mit S/C 4 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cpsi): Umsatz von Methan (blau), Ethan (rot), Propan (grün) und Butan (gelb), Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

Propan, wie in Abbildung 9.2 gezeigt, ähnlich sind, wird für beide auch eine ähnliche Abhängigkeit von den Edukttkonzentrationen angenommen. Butan ist ein wenig unreaktiver als der Trend von Ethan und Propan erwarten ließe, und hat dementsprechend eine abweichende Abhängigkeit.

$$\dot{s}_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1580 \frac{\text{m}^{2.41}}{\text{s} \cdot \text{mol}^{0.47}} \cdot \left(-\frac{51 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{0.6} \cdot c_{\text{freie Adsorptionsplätze}}^{0.87} \quad (9.3)$$

$$\dot{s}_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1306 \frac{\text{m}^{2.44}}{\text{s} \cdot \text{mol}^{0.48}} \cdot \left(-\frac{50 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) \cdot c_{\text{C}_3\text{H}_8}^{0.63} \cdot c_{\text{freie Adsorptionsplätze}}^{0.85} \quad (9.4)$$

$$\dot{s}_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1138 \frac{\text{m}^{2.305}}{\text{s} \cdot \text{mol}^{0.435}} \cdot \left(-\frac{49 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) \cdot c_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{0.495} \cdot c_{\text{freie Adsorptionsplätze}}^{0.94} \quad (9.5)$$

10 Reaktionen in der Gasphase

Neben der heterogen-katalysierten Umsetzung können die Alkane auch in homogenen Reaktionen umgesetzt werden. Die Untersuchung dieser Reaktionen ist für die Entwicklung von Mechanismen aus zwei Gründen notwendig. Zum einen muss ein passender Mechanismus für die homogenen Reaktionen gefunden werden, denn die Simulation des Gesamtprozesses ohne die Beschreibung der Gasphase wäre nicht komplett und damit nicht für alle Bedingungen anwendbar. Zum anderen müssen für die exakte Beschreibung des Katalysators aus den Ergebnissen von Messungen, bei denen Reaktionen in der Gasphase nicht unterdrückt werden können, die Einflüsse der Gasphase von denen der heterogen katalysierten Reaktionen separiert werden.

10.1 Experimente

Zur Aufklärung der Prozesse in der Gasphase ist eine Reihe von Experimenten mit einem unbeladenen Wabenkörper durchgeführt worden, wobei die Bedingungen analog zu den katalysierten Experimenten eingestellt wurden. Betrachtet werden hier Experimente mit S/C 2.5 (Methan, Ethan) und S/C 4 (Propan, Butan).

Methan wird bei Temperaturen bis 900 °C nicht umgesetzt. Aus Arbeiten zusammen mit P. Piermartini ist bekannt, dass bis 1000 °C die auftretenden Umsätze kleiner als 10 % sind; ab 1100 °C kommt es zu Umsätzen von ~50 % [121]. Die reaktiveren Alkane Ethan, Propan und Butan werden ab 600 °C umgesetzt und erreichen vollständigen Umsatz bereits unter 900 °C. Da kein bzw. nur ein geringfügiger Umsatz von Wasser feststellbar ist, überrascht es nicht, dass das Produktspektrum hauptsächlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Methan besteht. Außerdem ist kein Unterschied zwischen den S/C-Verhältnissen feststellbar.

Bei steigenden Temperaturen gibt es zwei Verläufe der Produktausbeuten. Zum einen für die Produkte, deren Ausbeuten im Temperaturbereich 800 °C bis 900 °C einen Höchstwert erreichen und mit weiter steigenden Temperaturen wieder abnehmen, bis sie gegen 1000 °C nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Die anderen dagegen werden erst ab 900 °C mit nennenswerter Ausbeute gebildet, die im untersuchten Temperaturbereich stetig weiter ansteigt.

Eine Ausnahme bildet Methan, das im Gegensatz zur katalysierten Wasserdampfreformierung in homogenen Gasphasenreaktionen erst ab 700 °C gebildet wird. Die maximale Ausbeute an Methan beträgt im Fall der Wasserdampfpre-

10 Reaktionen in der Gasphase

formierung von Ethan $\sim 11\%$ bei 900°C , bei der Wasserdampfreformierung von Propan 25.9% bei 940°C und bei der Wasserdampfreformierung von Butan 15% bei 850°C . Bei höheren Temperaturen fällt die Methanausbeute leicht ab.

Das Hauptprodukt Ethen wird ab 700°C gebildet und durchläuft bei etwa 850°C ein Maximum (63% bei Ethan bzw. 44.4% bei Propan, 56% bei Butan), parallel dazu verläuft die Produktion von Propen (0.5% bei Ethan, 14.7% bei Propan und 19% bei Butan).

Während die Ausbeute an Alkenen mit steigenden Temperaturen sinkt, steigt die Ausbeute an Ethin. Die Ausbeuten betragen 29% bei Ethan (920°C), 13% bei Propan (900°C , 33% bei 1015°C) und 3% bei Butan (850°C). Die Ausbeute an Wasserstoff steigt mit steigender Temperatur und erreicht bei 840°C 20% bei Ethan, 16.6% bei Propan und 10.7% bei Butan.

Bei der Reformierung von Propan und Butan entsteht Ethan mit einer maximalen Ausbeute von 2.5% bei $\sim 835^\circ\text{C}$. Buten wird aus Propan mit einer maximalen Ausbeute von 0.5% und aus Butan mit 0.7% bei jeweils 900°C gebildet.

CO (gebildet ab $\sim 750^\circ\text{C}$, bei 900°C $\sim 6\%$ Ausbeute) wird als Nebenprodukt gebildet. CO_2 wird praktisch überhaupt nicht beobachtet (unter 1%).

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den Simulationen aus Abschnitt 10.2 muss jedoch bedacht werden, dass die Kohlenstoffbilanz dieser Experimente bei hohen Reaktortemperaturen um bis zu 10% zu niedrig ausfällt. Der bei den gemessenen Komponenten fehlende Kohlenstoff kann in den Experimenten an der gelblichen Verfärbung des Kunststoffschlauches zwischen dem Ausgang des Reaktorsystems und der Kühlfalle, den zusammen mit dem Wasser auskondensierten¹ stechend-aromatisch riechenden Produkten und den Kohlenstoffablagerungen im gesamten oberen Reaktorraum gesehen und wiedergefunden werden. Detaillierter wird auf diese Abscheidungsprozesse in Kapitel 13 eingegangen. In diesem Zusammenhang sei hier nur noch darauf hingewiesen, dass vor allem die Ausbeute an Ethin in den Simulationen im Vergleich zu den Experimenten deutlich zu hoch ausfällt. Der Zusammenhang zwischen Ethin und den kohlenstoffhaltigen Ablagerungen wird im Rahmen einer Simulation in Abschnitt 13.2.1 geklärt.

10.2 Simulation der Reaktionen in der Gasphase

Die Simulation der homogenen Reaktionen wurde analog zu den obigen Experimenten und der Simulation der katalytischen Reaktionen unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Berücksichtigt wurden dafür die insgesamt 5 cm langen Monolithe innerhalb des Katalysatorhalters. Vernachlässigt wurden auf Grund der dortigen höheren Strömungsgeschwindigkeit und niedrigeren Temperaturen die Bereiche vor und nach den Monolithen. Um die homogenen Reaktionen in der Simulation des Reaktors beschreiben zu können, sind die folgenden Reaktionsmechanismen getestet worden:

¹Ansonsten wären die GC-Säulen beschädigt worden.

G. P. Smith et al. (GRI-Mech 3.0) Der GRI Mechanismus [122] erfasst 325 Reaktionen zwischen 53 Molekülarten. Er wurde von den Instituten University of California, Berkeley, Stanford University, University of Texas (Austin) und dem Gas Research Institute zusammengestellt, die ihn auch verwalten und erweitern. Aufgrund der fehlenden Einbindung von Reaktionen für C₄-Moleküle wird er nur für die Simulation der Wasserdampfreformierung von Ethan und Propan eingesetzt.

N.M. Marinov et al. 1998 Aufgestellt wurde dieser Mechanismus [123] für die Bildung von Aromaten und polyaromatischen Systemen aus der Verbrennung von n-Butan. Er besteht aus 680 Reaktionen und betrachtet 156 Molekülarten.

S.G. Davis et al. 1999 Dieser Mechanismus [124] besteht aus 469 Reaktionen zwischen 71 Molekülarten. Entwickelt wurde er für die Hochtemperaturpyrolyse und -oxidation von Propan, Propen, Propin und Allen. C₄-Moleküle sind in diesem Mechanismus zwar berücksichtigt, jedoch nicht Butan. Deshalb wird er wie auch der GRI-Mechanismus nur für Ethan und Propan verwendet.

C. Sheng et al. 2004 Das Ziel der Entwicklung dieses Gasphasenmechanismus [125] war es, die Vorgänge in der Anodenkammer einer SOFC (solid oxide fuel cell) bei Verwendung kurzer Alkane verstehen zu können. Das Modell wurde anhand von Messungen zur Butanoxidation und -pyrolyse getestet und berücksichtigt ~2500 Reaktionen zwischen ~300 Molekülsorten.

R. Quiceno et al. 2006 Das Thema der Arbeiten von R. Quiceno et al. [33] war die Simulation der katalysierten Partialoxidation von Methan. Ergänzend dazu wurde ein Mechanismus für die vollständige Oxidation niedriger Alkane in der Gasphase aufgestellt. Die verwendete Version des Mechanismus umfasst 765 Reaktionen mit 63 Molekülsorten. Dieser Mechanismus hat insgesamt die beste Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten Messungen ergeben.

10.2.1 Ethan

Alle Mechanismen sagen den Umsatz mit einer brauchbaren bis sehr guten Übereinstimmung voraus. Abbildung 10.1 zeigt den Vergleich zwischen den simulierten und den experimentell erreichten Umsätzen. Die beste Übereinstimmung haben Marinov² und Davis, wobei die Simulation etwas zu geringe Umsätze vorhersagt. GRI sagt den Verlauf des Umsatzes bei um 20 K, Sheng bei um 30 K zu hohen und Quiceno bei um 25 K zu niedrigen Temperaturen voraus.

²Im Folgenden wird anstelle von „Mechanismus von Marinov et al.“ nur „Marinov“, anstelle von „G. P. Smith et al. (GRI-Mech 3.0)“ „GRI“ etc. verwendet.

10 Reaktionen in der Gasphase

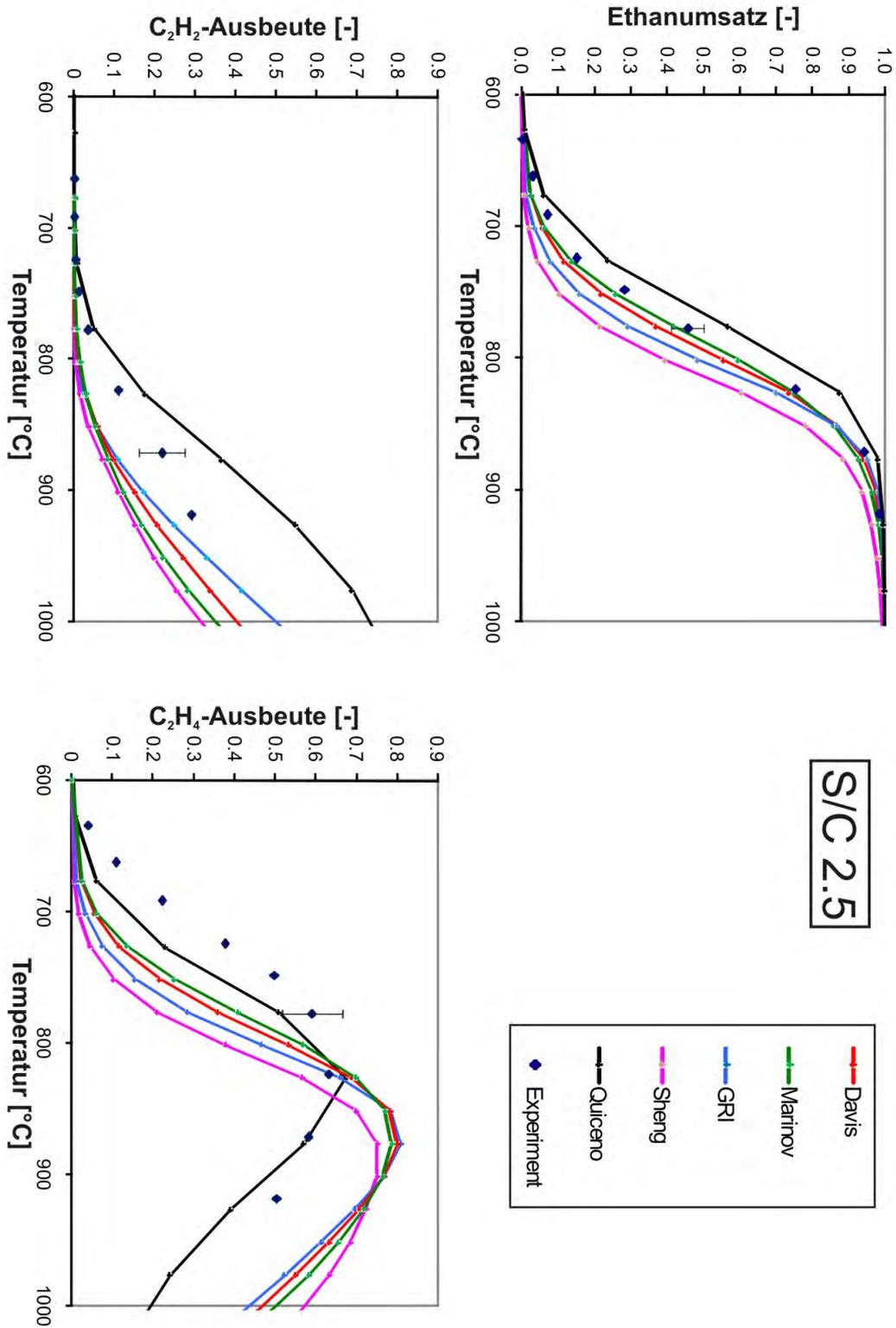


Abbildung 10.1: Wasserdampfreformierung von Ethan mit S/C 2.5 ohne Katalysator: Umsatz von Ethan und Ethen- und Ethanausbeute in der Gasphase, Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—); Davis (rot), Marinov (grün), GRI (blau), Sheng (violett) und Quiceno (schwarz).

10.2 Simulation der Reaktionen in der Gasphase

In den Abbildungen 10.1 und 10.2 werden die wichtigsten experimentell gefundenen Ausbeuten mit den Vorhersagen der Simulation verglichen. Die Ausbeute an Ethen wird bis 800 °C gut durch Quiceno beschrieben. Bei höheren Temperaturen steigt die vorhergesagte Ausbeute jedoch zu steil an, so dass sie bei 910 °C gegenüber den experimentellen Ergebnissen bereits um den Faktor zwei zu hoch ist. Bis 910 °C sind die Vorhersagen aller anderen Mechanismen im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zu niedrig, nähern sich aber dann an.

Die maximale Ausbeute an Ethen wird von Quiceno genau vorhergesagt. Alle anderen Mechanismen sind um 50 K zu höheren Temperaturen verschoben und sagen den Spitzenwert der Ethenausbeute um 10 % zu hoch vorher.

Die Ausbeute von Methan wird von allen Simulationen unterschätzt. Quiceno und GRI kommen mit Faktor zwei den experimentellen Werten noch am nächsten; Sheng ist mit Faktor vier am weitesten entfernt.

Auch die Wasserstoffausbeute wird unterschätzt. Die Kurve für Quiceno ist um etwa 30 K verschoben, die anderen weichen bis 850 °C um 50 K bis 70 K, darüber um 130 K ab. Die niedrigen experimentell gefundenen Ausbeuten an Propen und CO werden in der Simulation unterschätzt, liegen aber in der richtigen Größenordnung.

10.2.2 Propan

In Abbildung 10.3 ist beim Umsatz zu sehen, dass die Ergebnisse, die durch die Simulation der einzelnen Mechanismen erhalten werden, stark differieren. Am besten werden die experimentellen Werte von Quiceno wiedergegeben. Der Propanumsatz ist bei Sheng und Davis um 25 K, bei Marinov um 40 K zu höheren Temperaturen verschoben. Beim GRI-Mechanismus ist der Umsatz um 70 K zu hohen Temperaturen verschoben und weicht damit erheblich ab.

In den Abbildungen 10.3 und 10.4 werden die wichtigsten experimentell gefundenen Ausbeuten der Reaktionen in der Gasphase mit den simulierten Ausbeuten verglichen. Die Ethinausbeute wird von Quiceno um 150 % und von GRI um 60 % überschätzt, Davis gibt sie am treffendsten wieder, Marinov ist leicht und Sheng um ein Drittel zu niedrig. Der Ethenproduktion wird durch Quiceno gut wiedergegeben. Die maximale Ausbeute ist hier bei den anderen um ~50 K zu höheren Temperaturen verschoben, wobei GRI die Ausbeute um 25 % überschätzt.

Der Verlauf der Methanausbeute wird von allen Mechanismen passabel wiedergegeben, wobei alle die Ausbeute unterschätzen. Am besten ist der Mechanismus von Sheng. Die Ergebnisse der Simulation mit Marinov und Davis sind um 25 %, mit GRI um 40 % und mit Quiceno um beinahe 50 % zu niedrig. Die beste Übereinstimmung bei der Wasserstoffproduktion ergibt sich mit Quiceno. Die Mechanismen von Davis, Marinov und GRI sagen mehr oder weniger stark zu niedrigeren Werten abweichende Ausbeuten an Wasserstoff bei hohen Temperaturen voraus.

Der Verlauf der Propenproduktion wird am besten von Davis angegeben. Das

10 Reaktionen in der Gasphase

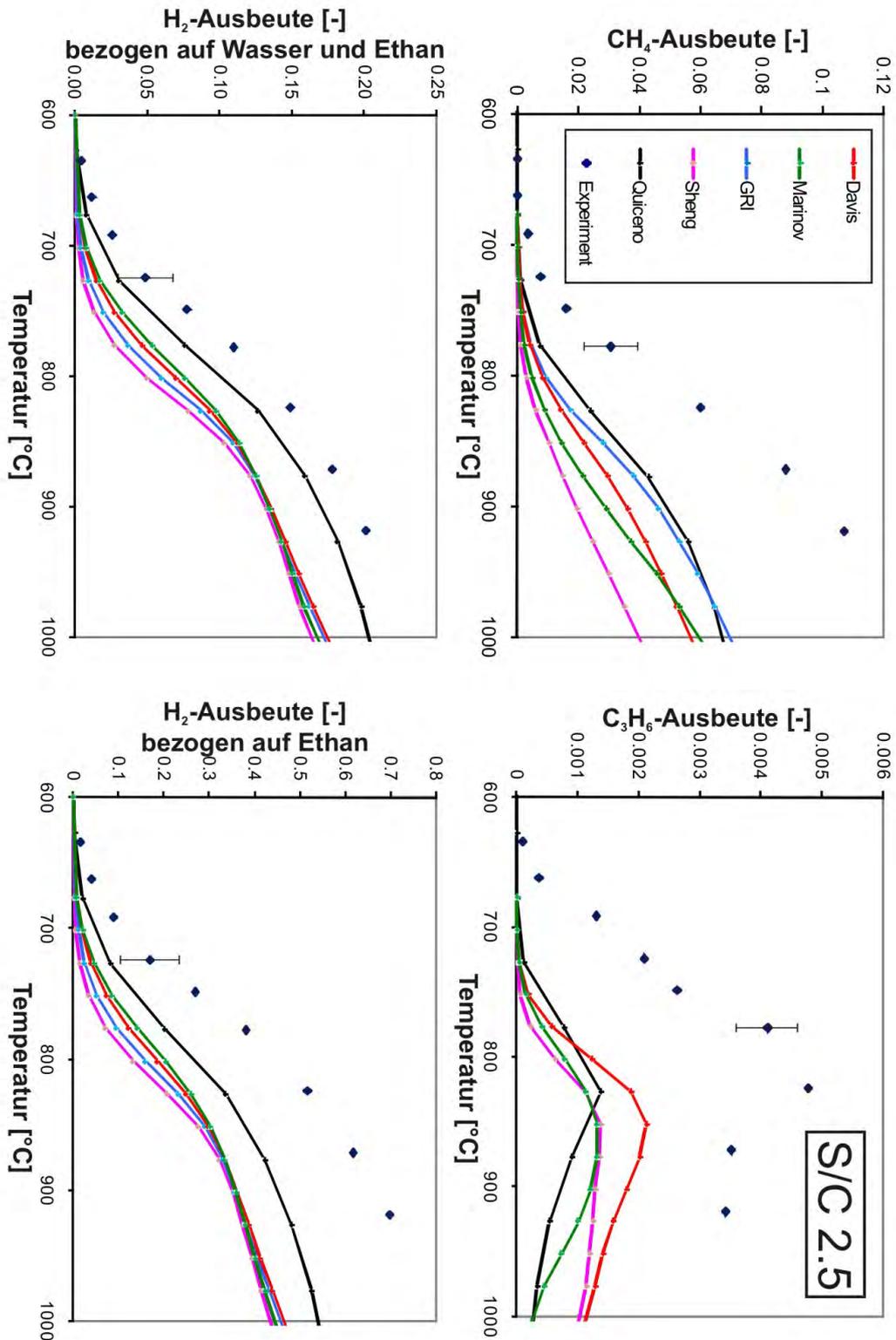


Abbildung 10.2: Wasserdampfreformierung von Ethan mit S/C 2.5 ohne Katalysator: Methan-, Propen- und Wasserstoffausbeute in der Gasphase, Vergleich Simulation (—) und Experiment (◆); Davis (rot), Marinov (grün), GRI (blau), Sheng (violett) und Quiceno (schwarz).

10.2 Simulation der Reaktionen in der Gasphase

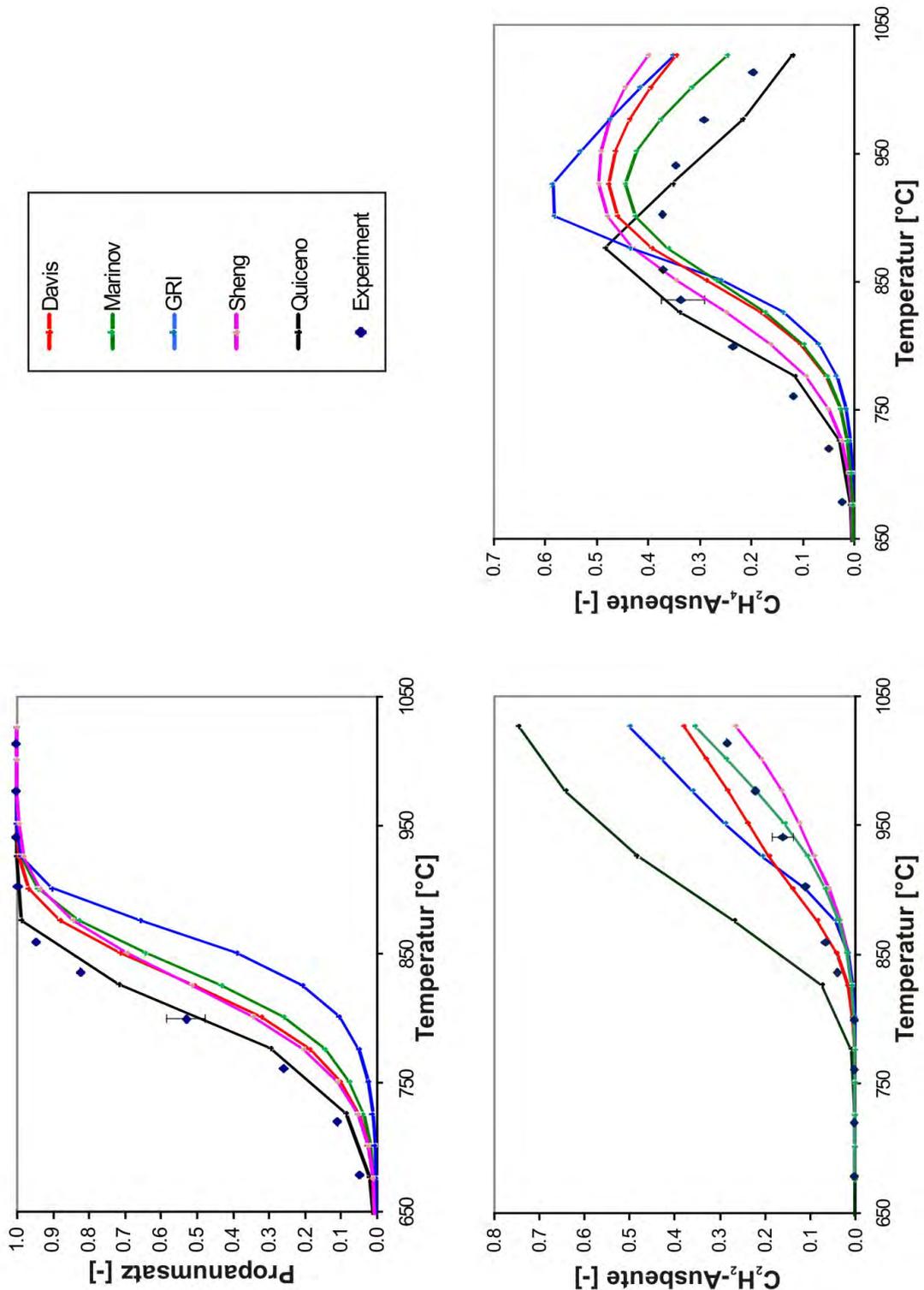


Abbildung 10.3: Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 4 ohne Katalysator: Umsatz von Propan und Ethen- und Ethinausbeute in der Gasphase, Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—); Davis (rot), Marinov (grün), GRI (blau), Sheng (violett) und Quiceno (schwarz).

10 Reaktionen in der Gasphase

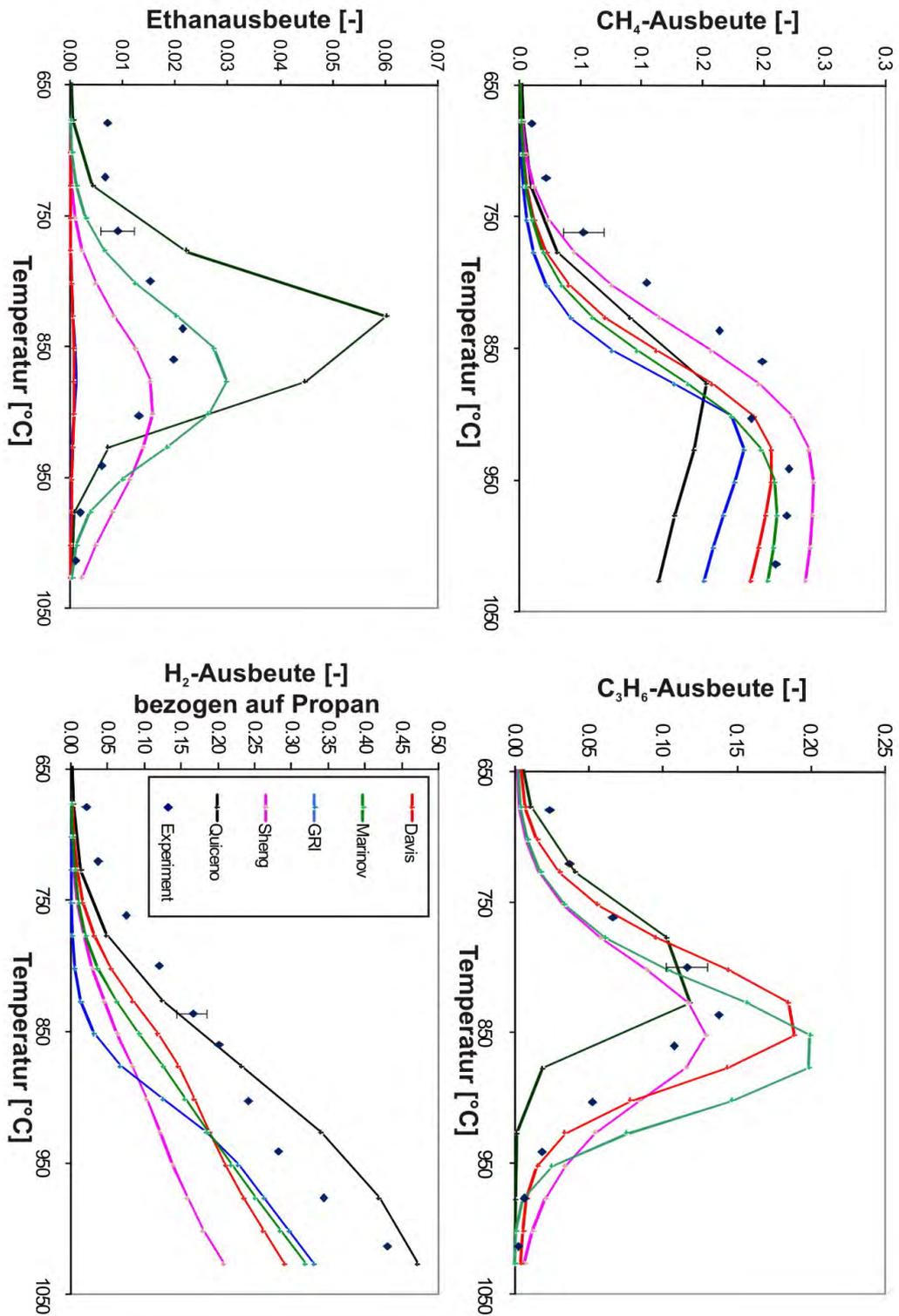


Abbildung 10.4: Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 4 ohne Katalysator: Methan-, Propen-, Ethan- und Wasserstoffausbeute in der Gasphase, Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—); Davis (rot), Marinov (grün), GRI (blau), Sheng (violett) und Quiceno (schwarz).

Ergebnis mit Marinov ist leicht zu höheren Temperaturen verschoben, die Ausbeuten von Sheng und Quiceno sind um 25 % zu niedrig. Der GRI-Mechanismus enthält das Molekül Propen nicht und kann daher auch seine Bildung nicht vorhersagen. Das Nebenprodukt Ethan wird von Marinov und Sheng annähernd wiedergegeben. Seine Bildung wird von Quiceno um den Faktor zwei zu hoch vorhergesagt und findet bei Davis und GRI hingegen praktisch nicht statt.

Buten, das sich in Spuren bildet, wird von allen in der richtigen Größenordnung vorhergesagt, jedoch bei um 75 K zu hohen Temperaturen.

10.2.3 Butan

Mit GRI und Davis scheiden zwei der fünf Mechanismen für die Simulation der Umsetzung von Butan in der Gasphase von vornherein aus, da sie Butan nicht berücksichtigen.

Der Umsatz, der in den Abbildungen 10.5 und 10.5 verglichen wird, wird von Quiceno bei um 10 K bis 15 K, von Sheng bei um 20 K bis 30 K und von Marinov bei um 30 K bis 50 K zu hohen Temperaturen vorhergesagt.

Die dazugehörigen Produktausbeuten sind in Abbildung 10.6 wiedergegeben. Die Ausbeute an Ethin wird von Quiceno deutlich überschätzt, von den anderen beiden dagegen sehr gut vorausberechnet. Der Spitzenwert der Ethenausbeute wird von Quiceno richtig und von den anderen um etwa 50 K zu höheren Temperaturen hin verschoben ermittelt.

Die Methanausbeute wird von Sheng gut und von Marinov brauchbar vorhergesagt. Quiceno dagegen errechnet hier nur die Hälfte. Die Wasserstoffausbeute wird nur von Quiceno gut wiedergegeben, die anderen unterschätzen diese stark.

Quiceno unterschätzt dagegen die Ausbeute an Propen um die Hälfte, gibt aber als einziger die richtige Temperatur des Maximalwerts wieder. Ab etwa 825 °C stimmt die Vorhersage von Marinov; Sheng gibt die maximale Ausbeute korrekt wieder, jedoch bei um 50 K zu hohen Temperaturen.

Die Nebenprodukte Ethan und Buten werden von allen in der richtigen Größenordnung wiedergegeben.

10.2.4 Verwendung

Beim Vergleich der Simulationen mit den Experimenten wird deutlich, dass in Bezug auf den Umsatz nur ein Mechanismus zuverlässige Vorhersagen bringt: Dies ist der Mechanismus von R. Quiceno et al.. Zwar sind die Mechanismen von Marinov und Sheng auch für die Umsetzung von Butan ausgelegt und haben zum Teil eine gute Übereinstimmung bei den Ausbeuten, jedoch erreichen sie insgesamt nicht die Vorhersagegenauigkeit des Mechanismus von Quiceno.

Dieser Mechanismus kann nun mit dem Oberflächenmechanismus gekoppelt werden, um den Gesamtprozess zu simulieren.

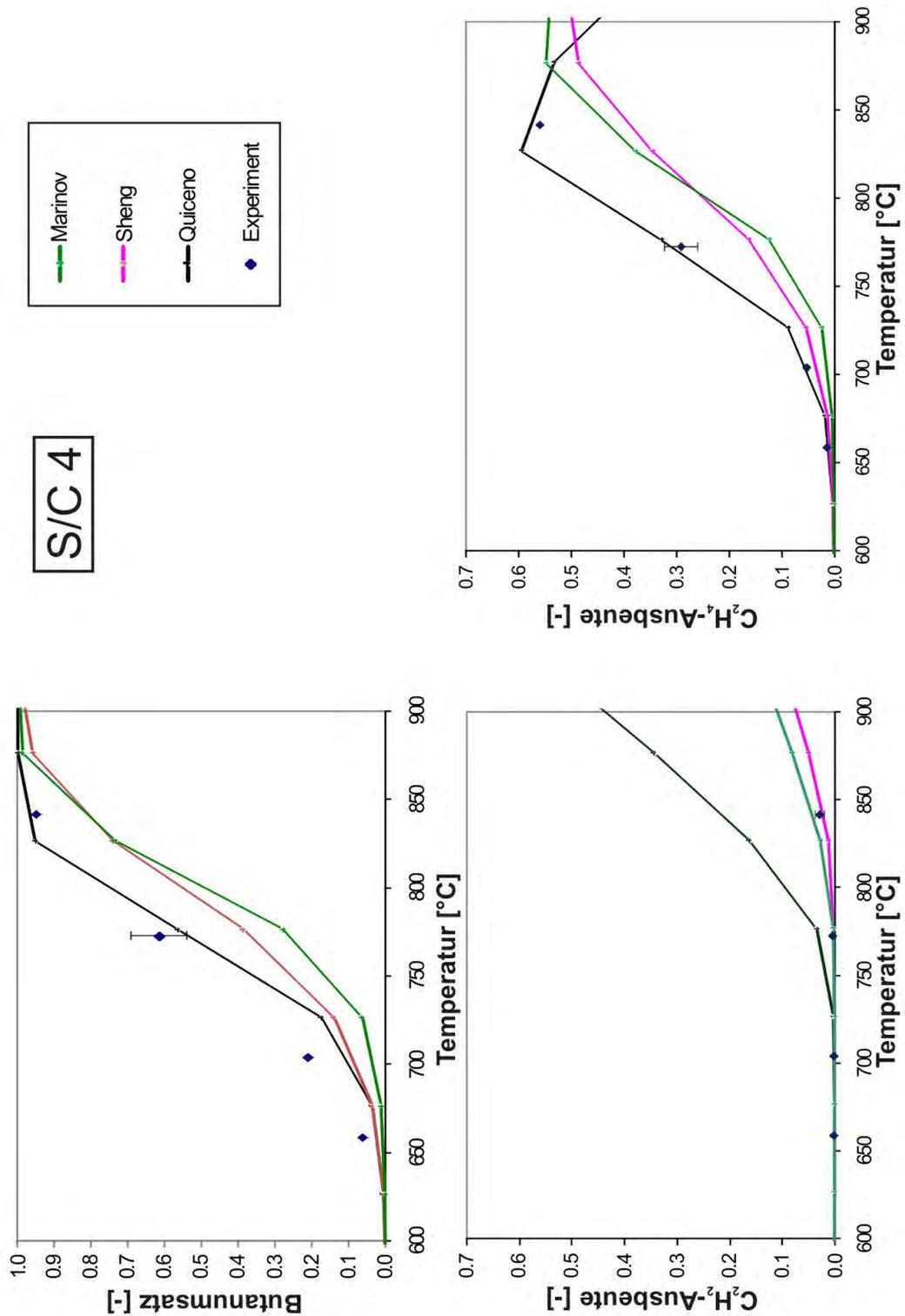


Abbildung 10.5: Wasserdampfreformierung von Butan mit S/C 4 ohne Katalysator: Umsatz von Butan und Ethen- und Ethinausbeute in der Gasphase, Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—); Marinov (grün), Sheng (violett) und Quiceno (schwarz).

10.2 Simulation der Reaktionen in der Gasphase

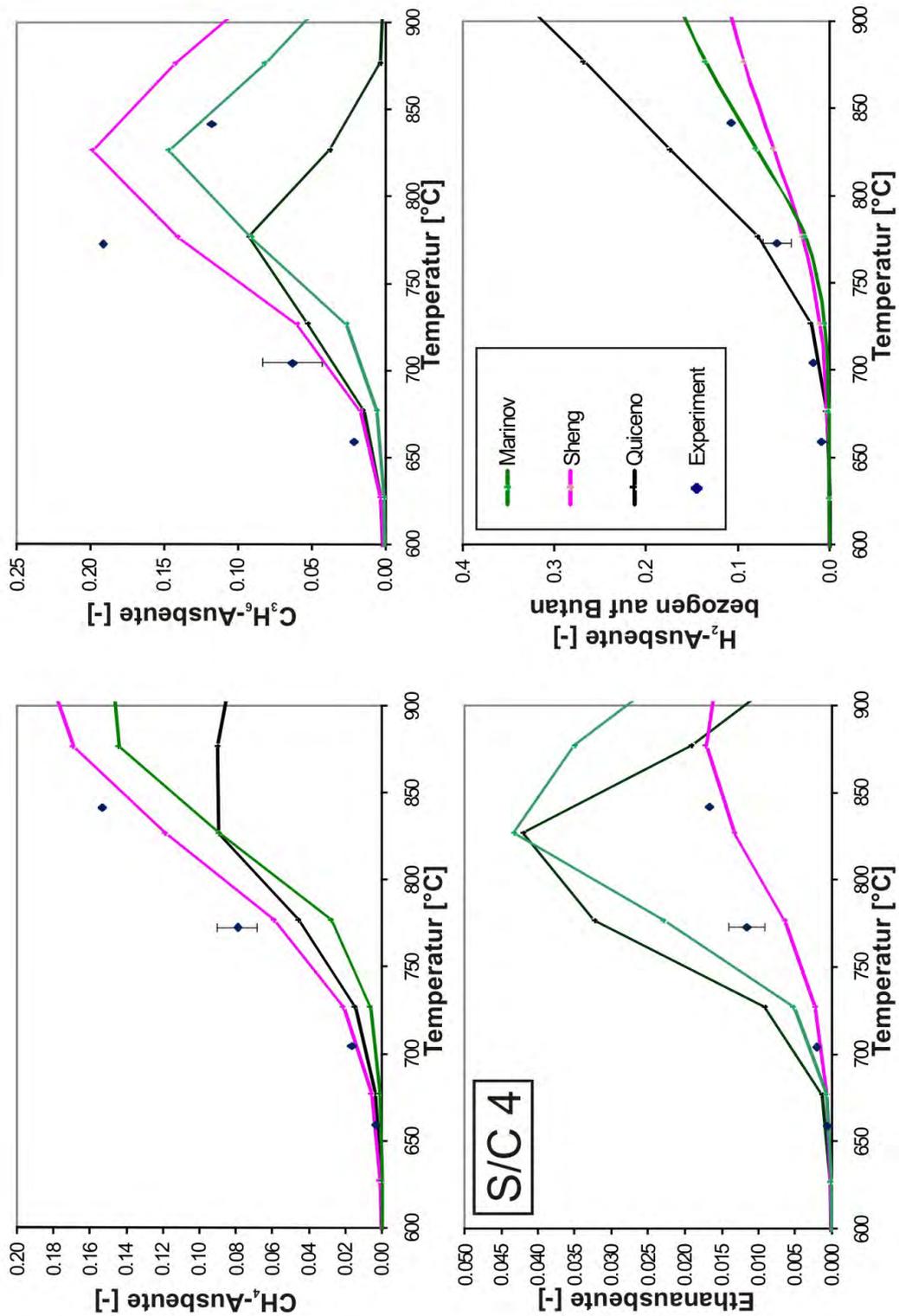


Abbildung 10.6: Wasserdampfreformierung von Butan mit S/C 4 ohne Katalysator: Methan-, Propen-, Ethan- und Wasserstoffausbeute in der Gasphase, Vergleich Experiment (\blacklozenge) und Simulation (—); Marinov (grün), Sheng (violett) und Quiceno (schwarz).

Tabelle 10.1: Vergleich der Ausbeuten (in %) bei homogenen Reaktionen bei der Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 2.5 bei ~ 800 °C (Umsatz $\sim 67\%$) unter Verwendung von Monolithen ohne und mit Washcoatbeschichtung (Länge der beschichteten Monolithen 1 cm und 4 cm (von insgesamt 5 cm))

	ohne Washcoat	1 cm Washcoat	4 cm Washcoat
Ausbeute H ₂ (bezogen auf Propan und Wasser)	3.2	10.3	24.2
Ausbeute CO	0	13.2	31.9
Ausbeute CO ₂	0	1.2	4.4
Ausbeute CH ₄	13.4	8.1	8.8
Ausbeute C ₂ H ₂	3.7	2.2	0.1
Ausbeute C ₂ H ₄	29.4	18.0	7.6

10.3 Einfluss des Washcoats

Die Verwendung eines mit Washcoat beschichteten Monolithen anstelle eines unbeschichteten hat, wie Tabelle 10.1 zeigt, unerwarteten Einfluss auf den Prozess. Bei gleichbleibendem Umsatz verändert sich die Ausbeute. Somit kann klassisch kein katalytischer Einfluss des Aluminiumoxids abgeleitet werden, da die Definition der Katalyse (Kapitel 3) im Hinblick auf den Propanumsatz nicht erfüllt wird.

Möglicherweise werden einzelne Reaktionen beschleunigt, die reaktivere Adsorbate als die n-Alkane benötigen. Dies könnten in der Gasphase gebildete Radikale sein. Radikalrekombination durch Quenchen, wie es in [121] besprochen wird, ist aufgrund der durch den Washcoat vergrößerten Oberfläche denkbar. Aufgrund des niedrigen Wasserumsatzes in den Experimenten ohne Washcoat reicht jedoch die Begründung des Quenchens nicht für die Erklärung der erhöhten CO- und Wasserstoffausbeuten aus (siehe Tabelle 10.1). Zur Untermauerung dieser These sind Simulationen durchgeführt worden, die die Radikaladsorption und -kombination auf der Oberfläche als Mechanismus enthalten. Selbst bei einer Adsorptionswahrscheinlichkeit der Radikale von 100 % (d. h. Haftwahrscheinlichkeit = 1) wird keine erhöhte CO-Produktion vorhergesagt.

Folglich könnte die Adsorption von Radikalen aus der Gasphase und Adsorption und Zersetzung von Wasser, die laut einer DFT-Studie [126] möglich ist, für Reaktionen auf der Aluminiumoxidoberfläche verantwortlich sein. Möglich wäre auch, dass Aluminiumoxid die Wasserdampfreformierung der durch homogene Reaktionen gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe katalysiert. Leider sind für Reaktionen auf Aluminiumoxid bislang keine Aktivierungsenergien veröffentlicht worden, so dass kein Mechanismus aufgestellt werden konnte.

11 Diskussion

11.1 Einfluss der Eduktmischung

Die Ergebnisse der Experimente und Simulation in Abschnitt 8 zeigen, dass das Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis S/C einen großen Einfluss auf die Wasserdampfreformierung hat. Der Umsatz aller Alkane (Abbildungen 8.1 - 8.5, 8.7, 8.10, 8.12 und 11.1) steigt mit steigendem S/C. Dieser Trend ist analog dem des thermodynamischen Gleichgewichts. In Abbildung 11.2 wird für Methan der errechnete Einfluss der Eduktzusammensetzung auf die Lage des Gleichgewichts gezeigt. Die Berechnungen wurden mit den Programmen DETCHEM^{EQUIL} (siehe Abschnitt 6.2.3) und HSC Chemistry [106] durchgeführt. Der gleiche Trend ist in den Abbildungen 8.5, 8.7, 8.10 und 8.12 für die Umsätze der höheren Alkane erkennbar. Er kann jedoch nicht durch die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen bestätigt werden, da Methan, CO und CO₂ im gesamten betrachteten Temperaturbereich eine höhere thermodynamische Stabilität haben als die anderen Alkane (siehe auch Abbildung 11.4). Deshalb ergeben die Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts, dass diese bei allen Temperaturen unabhängig vom S/C vollständig zu Methan, CO und CO₂ umgesetzt werden können.

Es scheint, als ob in den Experimenten und Simulationen eine obere Grenze für den Umsatz existiert, da der Unterschied zwischen den Umsätzen der verschiedenen S/C-Verhältnisse nicht nur nicht äquidistant ist, sondern auch mit steigendem S/C sinkt, wie anhand der Wasserdampfreformierung von Methan in Abbildung 11.1 gezeigt wird. Einen ähnlichen Trend zeigen auch die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen.

Die CO-Selektivität sinkt mit steigendem S/C (Abbildungen 8.6, 8.8, 8.11, 8.13 und 11.1), wohingegen die CO₂-Selektivität steigt. Der steigende Umsatz und die gleichzeitig sinkende CO-Selektivität mit steigendem S/C (d. h. höherem Wassergehalt) wird durch eine beschleunigte Wasser-Gas-Konvertierung (Gleichung 11.1) gemäß dem Prinzip von LeChatelier [3] verursacht:



Eine Abnahme der CO-Produktion führt aufgrund der niedrigeren Haftwahrscheinlichkeit des vermehrt gebildeten CO₂ zu einer geringeren Bedeckung der Oberfläche. Diese Vakanzen erlauben es, mehr Reaktanden pro Zeiteinheit zu adsorbieren und anschließend abzubauen.

Die Ergebnisse der Wasserdampfreformierung der verschiedenen höheren Alka-

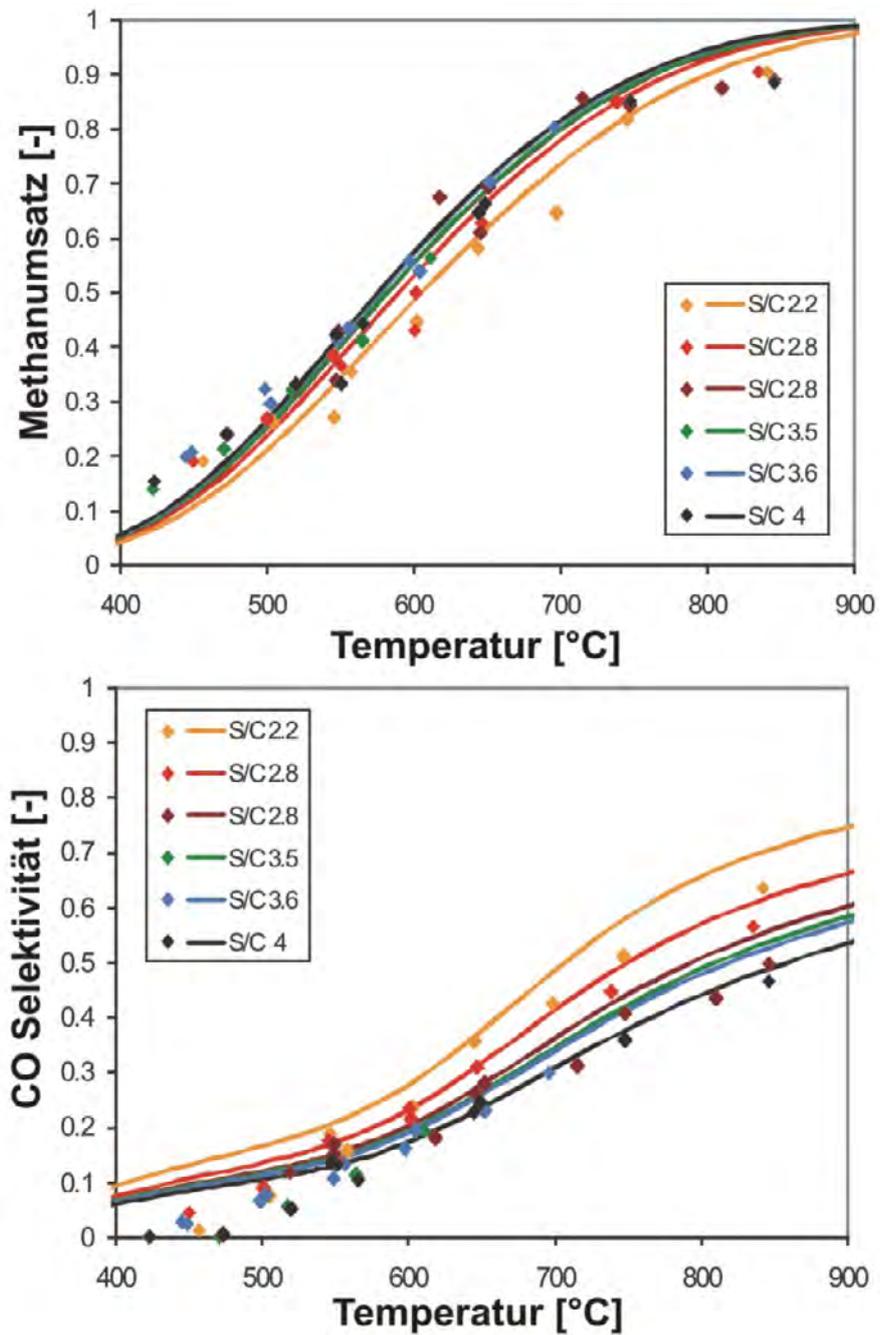


Abbildung 11.1: Wasserdampfreformierung von Methan mit Katalysator (Länge 1 cm, 600 cpsi): Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—). Oben: Umsatz von Methan, unten: CO-Selektivität.

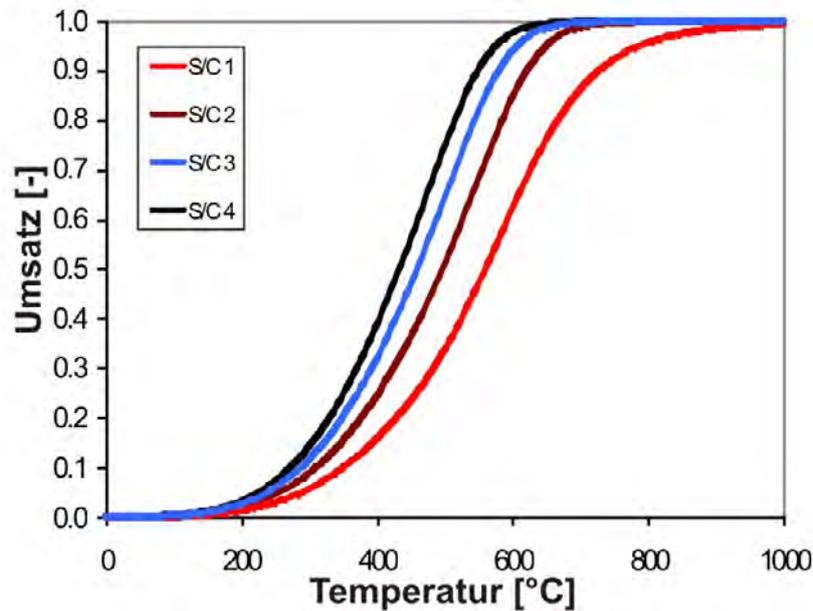


Abbildung 11.2: Thermodynamische Berechnung für den Umsatz von Methan in der Wasserdampfreformierung von Methan mit S/C 1, 2, 3 und 4.

ne ähneln einander stark und unterscheiden sich von denen des Methans. Dies wird für den Umsatz bereits in Abbildung 9.2 gezeigt. Die Umsetzung von Methan setzt bei etwa 100 K höheren Temperaturen ein als die Umsetzung der höheren Alkane und ist erst bei um 300 K höheren Temperaturen vollständig.

Abbildung 11.3 zeigt am Beispiel der CO-Selektivität, dass die Ähnlichkeit zwischen den höheren Alkanen so groß ist, dass die Kurven für die Selektivität eng nebeneinander liegen und sich deutlich für die verschiedenen S/C unterscheiden. Bei allen Kohlenwasserstoffen durchläuft die CO-Selektivität ein Minimum, in dem der Einfluss des S/Cs minimal ist. Wie in den Abbildungen 8.1 bis 8.4, 8.6, 8.8, 8.11 und 8.13 zu sehen ist, durchläuft die Selektivität für Methan parallel dazu ein Maximum. Die selben Abbildungen zeigen weiterhin deutlich, dass es für jedes Produkt einen typischen Verlauf gibt. So wird im betrachteten Temperaturbereich umso mehr CO gebildet je höher die Temperatur ist, bis es, abhängig vom S/C, bei 700 °C (S/C 2.5) bzw. 800 °C (S/C 4) das Hauptprodukt ist. Bei niedrigeren Temperaturen ist CO₂ das Hauptprodukt, das sein Maximum zwischen 500 °C und 600 °C erreicht. Methan wird nur bei Temperaturen unterhalb von 600 °C gebildet.

Dieses Verhalten wird auch von den mit DETCHEM^{EQUIL} durchgeführten und für die Wasserdampfreformierung von Propan in Abbildung 11.4 im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen aufgetragenen Ergebnissen der Gleichgewichts-

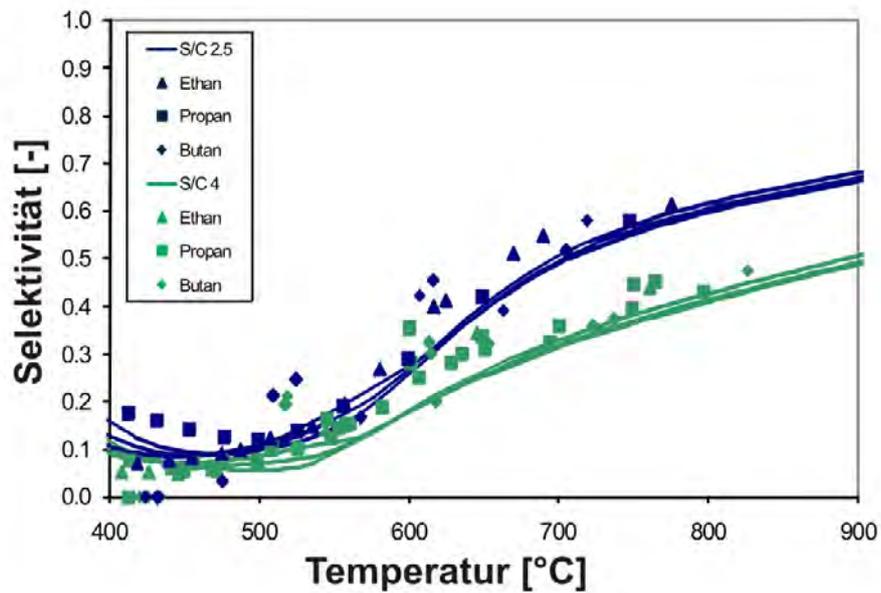


Abbildung 11.3: Vergleich der CO-Selektivität bei der katalytischen Wasserdampfpreformierung von Ethan (▲), Propan (■) und Butan (◆) mit S/C 2.5 (blau) und S/C 4 (grün).

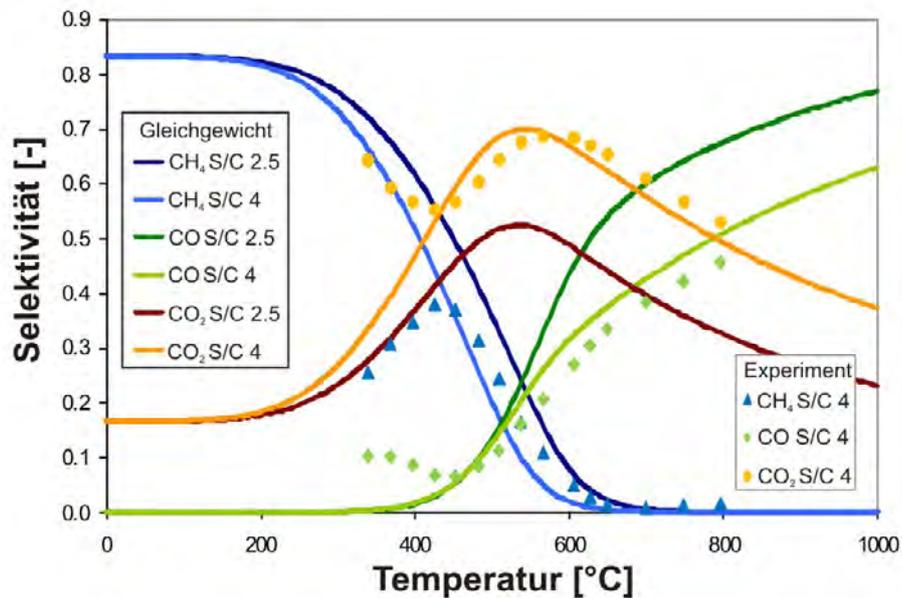


Abbildung 11.4: Vergleich der Selektivitäten der thermodynamischen Berechnung für die Wasserdampfpreformierung von Propan mit S/C 2.5 und 4 mit den experimentellen Selektivitäten der Wasserdampfpreformierung von Propan mit S/C 4.

berechnungen bestätigt. Insgesamt bewegen sich die Selektivitäten der Wasserdampfreformierung der höheren Alkane nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht. Davon ist nur der Temperaturbereich unter 500 °C ausgenommen, in dem die thermodynamischen Berechnungen Methan als Hauptprodukt vorhersagen.

Abbildung 11.5 zeigt, dass die Wasserdampfreformierung von Methan deutlich weiter vom Gleichgewicht entfernt ist. Zwar folgen der Umsatz und die CO-Selektivität dem thermodynamischen Trend, sind jedoch jeweils niedriger. Aus den Ergebnissen der Abbildungen 11.4 und 11.5 kann man schließen, dass bestimmte Teile des C₁-Reaktionsmechanismus bei niedrigen Temperaturen den Gesamtprozess kinetisch hemmen. Erklärbar ist das durch eine Verlangsamung der Methanproduktion bzw. -desorption und durch eine - verglichen mit CO₂ - stärker erniedrigte Bildung und/oder Desorption von CO.

11.2 Einfluss der Kanaldichte

Abbildung 11.6 zeigt die Abhängigkeit der Wasserdampfreformierung von Methan vom Kanaldurchmesser. Der Methanumsatz nimmt bei Verkleinerung des Kanaldurchmessers zu. Dies liegt daran, dass ein kleinerer Kanaldurchmesser zu mehr Kanälen pro Volumeneinheit führt, so dass mehr katalytisch aktive Oberfläche zur Verfügung steht. Auf die Produktselektivität hat der Kanaldurchmesser jedoch nur einen geringeren Einfluss, wie man in Abbildung 11.6 für die Selektivität von CO sehen kann. Bei Verwendung eines Katalysators mit 900 cpsi wird für Temperaturen über 570 °C eine CO-Selektivität erreicht, die gegenüber den Ergebnissen des Katalysators mit 600 cpsi leicht erhöht ist.

11.3 Einfluss der höheren Alkane auf die Methanumsetzung

Verglichen mit den Messungen der Einzelgase ist der Umsatzanstieg bei Erdgas etwas steiler und der vollständige Umsatz der einzelnen enthaltenen Gase wird bei leicht niedrigeren Temperaturen erreicht. Abbildung 11.7 zeigt dies am Beispiel der Umsätze von Methan. Da Methan unter 350 °C nicht reagiert und damit auch kein Wasser verbraucht, steht mehr Wasser für die höheren Alkane zur Verfügung. Damit ist in diesem Temperaturbereich das effektive S/C für diese nicht 4, sondern ~7, was zu einer Erhöhung des Umsatzes der höheren Alkane führt. Unter 450 °C stattfindende Umsetzung von Methan sind langsamer als die Reaktionen der höheren Alkane, so dass Methan mit einem niedrigeren S/C umgesetzt wird. Diese Umsetzung wird durch die gleichzeitige Methanproduktion aus den höheren Alkanen mehr als ausgeglichen, so dass sich insgesamt ein negativer Methanumsatz ergibt.

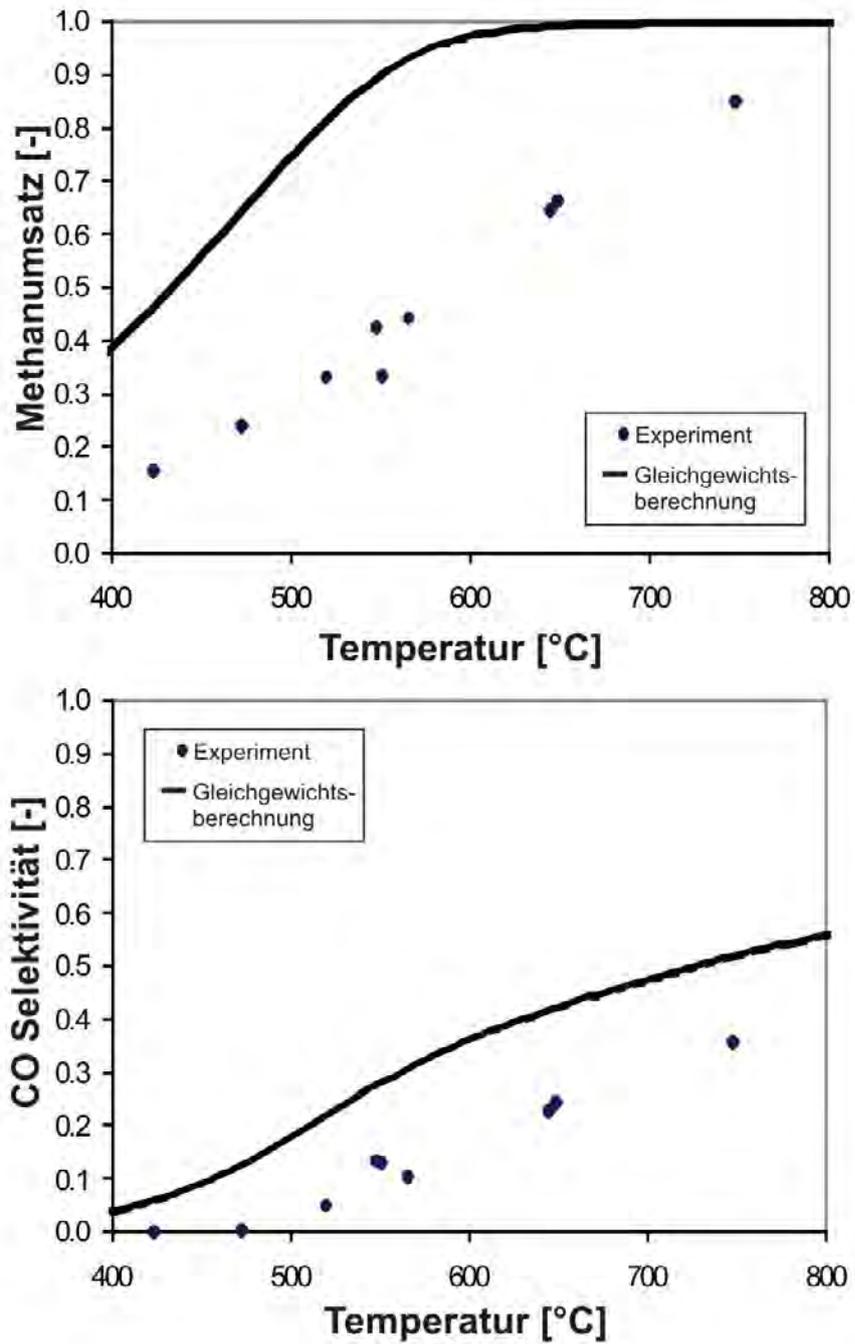


Abbildung 11.5: Vergleich des Methanumsatzes und der CO-Selektivität der thermodynamischen Berechnung für die Wasserdampfreformierung von Methan mit S/C 4 mit den experimentellen Werten.

11.3 Einfluss der höheren Alkane auf die Methanumsetzung

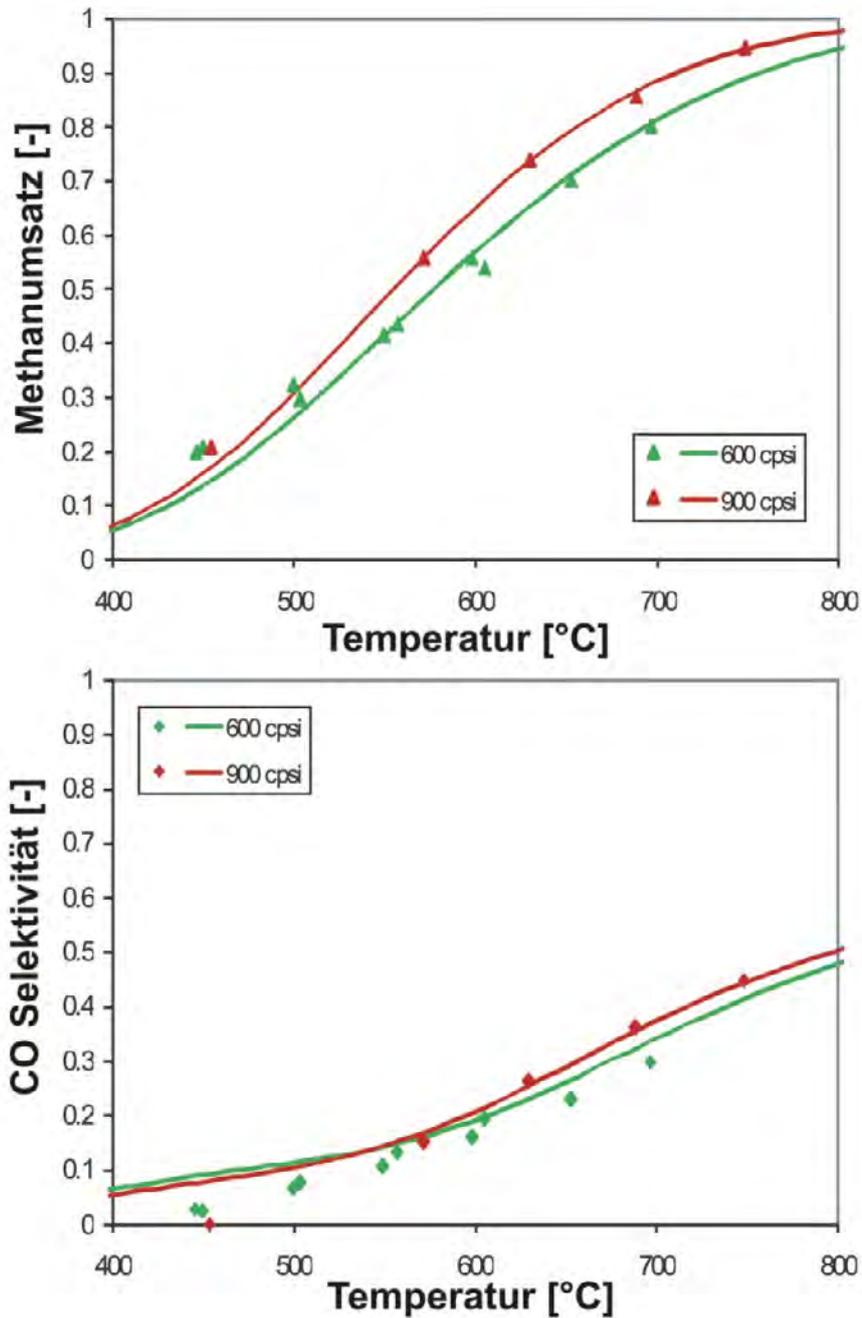


Abbildung 11.6: Wasserdampfreformierung von Methan mit Katalysator (1 cm): Abhängigkeit von der Kanaldichte; Vergleich zwischen Katalysator mit 600 cpsi (grün) und 900 cpsi (rot) Experiment (◆) und Simulation (—). Oben: Umsatz von Methan, unten: CO-Selektivität.

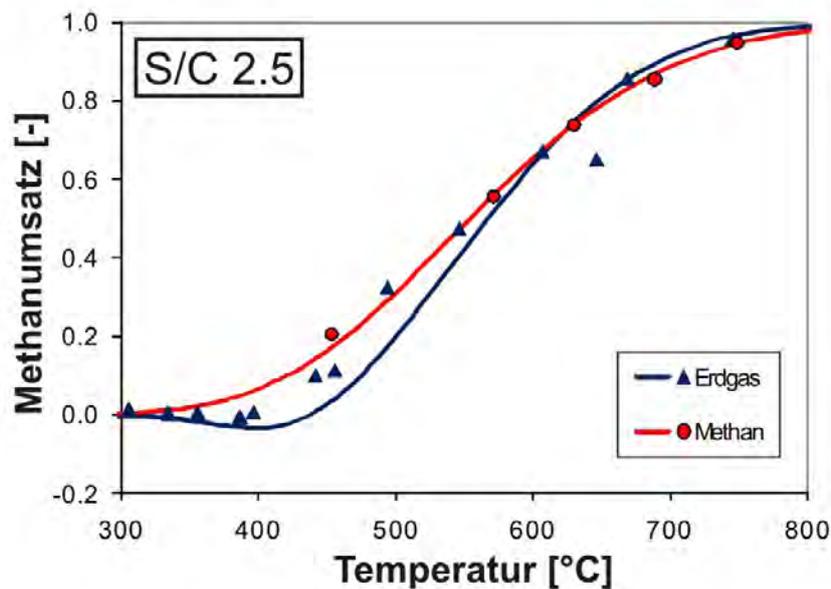


Abbildung 11.7: Umsatz von Methan: Vergleich zwischen der Wasserdampfreformierung von Methan (rot) und Erdgas (blau) mit Katalysator (1 cm); Experiment (▲) und Simulation (—).

Bei Temperaturen über 600 °C werden die höheren Alkane unabhängig vom S/C vollständig umgesetzt. Wenn man nun für diese Umsetzung das kleinstmögliche Verhältnis S/C 1 annimmt, ergibt sich für Methan ein Anstieg des S/C von 4 auf 4.8. Damit ergibt sich eine leichte Erhöhung des Methanumsatzes in der Wasserdampfreformierung von Erdgas verglichen mit dem in der Wasserdampfreformierung von Methan.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn der Umsatz entlang eines Kanals verglichen wird. Abbildung 11.8 zeigt den simulierten Methan- und Propanumsatz entlang des Kanals bei der Wasserdampfreformierung von Methan, Propan und Erdgas Nordsee H bei 577 °C und S/C 4. Auch hier werden zuerst die höheren Alkane umgesetzt. Und zwar das aus dem Erdgas stammende Propan schneller als bzw. vor (entlang der Fließrichtung) dem aus reinem Propan. Dementgegen wird das im Erdgas enthaltene Methan nicht so stark umgesetzt wie im Falle des reinen Methans. Dies wurde bei dieser Temperatur auch aufgrund der in Abbildung 11.7 dargestellten Ergebnisse erwartet.

11.4 Einfluss der Gasphase auf den Gesamtprozess

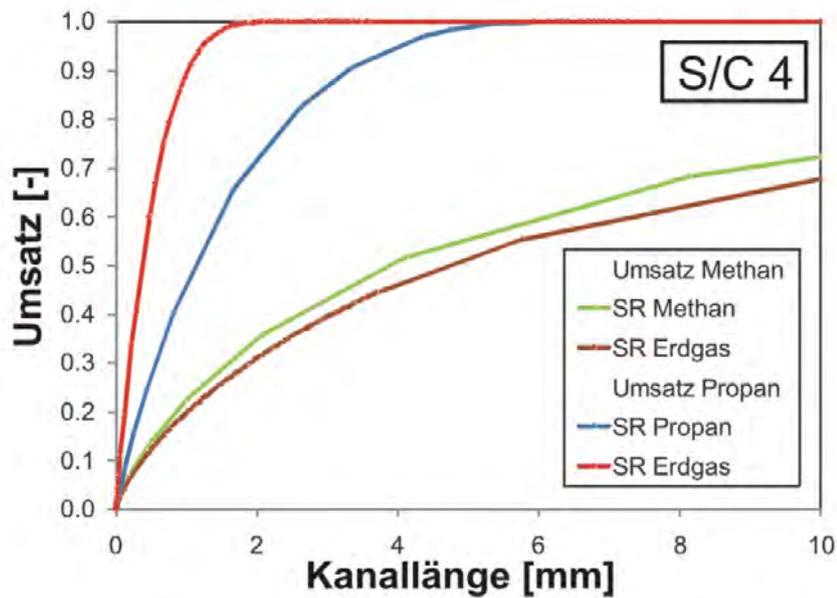


Abbildung 11.8: Entlang der Strömungsrichtung kummulierter Umsatz von Methan und Propan in der Wasserdampfpreformierung (SR) von a) Methan bzw. Propan und b) Erdgas bei 577 °C und S/C 4; Fließrichtung von links nach rechts.

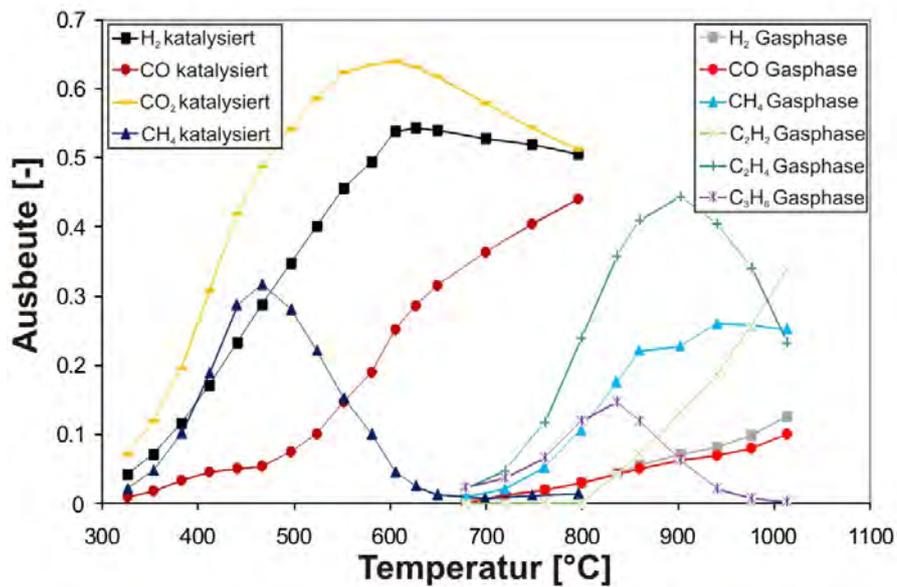


Abbildung 11.9: Wasserdampfpreformierung von Propan mit S/C 4: Vergleich der experimentellen Ausbeuten aus der homogenen und der katalytischen Umsetzung.

11.4 Einfluss der Gasphase auf den Gesamtprozess

Abgesehen von Methan werden die Alkane nicht nur katalytisch auf der Oberfläche, sondern auch in der Gasphase umgesetzt. Abbildung 11.9 vergleicht die experimentellen Ausbeuten der katalysierten Umsetzung mit den Ergebnissen der Gasphase. Im Vergleich mit der katalysierten Umsetzung fällt auf, dass die Alkane in der Gasphase erst bei deutlich höheren Temperaturen umgesetzt werden, so dass man davon ausgehen kann, dass die Umsetzung unter 600 °C nicht von Reaktionen in der Gasphase beeinflusst ist.

Das Produktspektrum der homogenen Reaktionen ist, auch aufgrund des niedrigen Wasserumsatzes, deutlich von dem der katalysierten Umsetzung verschieden. Die in den homogenen Reaktionen hauptsächlich gebildeten ein- und mehrfach ungesättigten Alkane sind in Gegenwart des Katalysators nur in Spuren nachweisbar. Auch die gekoppelte Simulation des Oberflächenmechanismus zusammen mit dem Gasphasenmechanismus von Quiceno et al. ergibt, dass die ungesättigten Alkane nicht oder nur in Spuren gebildet werden.

Also ist entweder die Entstehung der thermodynamisch stabilsten Produkte (CH_4 , CO und CO_2) durch katalysierte Umsetzung schneller als die konkurrierenden Gasphasenreaktionen oder die Produkte der homogenen Reaktionen werden auf dem Katalysator adsorbiert und reagieren zu den Produkten der katalysierten Reaktion weiter.

Ein Vergleich zwischen dieser Simulation und den Simulationen aus Abschnitt 10.2 zeigt, dass bei Anwesenheit eines Katalysators weniger Radikale in der Gasphase existieren. Damit gelingt es nicht, den für die homogenen Reaktionen notwendigen Radikalpool aufzubauen, so dass die Zündverzugszeit größer als die Verweilzeit ist.

11.5 Turnover Frequency

Um die Leistungsfähigkeit verschiedener Katalysatoren miteinander vergleichen zu können, wird in der Literatur häufig die sogenannte „Turnover Frequency“ (kurz TOF) verwendet. Diese ist der Quotient aus der Anzahl der umgesetzten Moleküle Δn_j pro Zeiteinheit und der Anzahl der aktiven Zentren gemäß Gleichung 11.1 [127].

$$\text{TOF} = \frac{\Delta n_j}{\Gamma A \cdot \Delta t} \quad (11.2)$$

Tabelle 11.1 listet Beispiele für die Abhängigkeit der TOF dieser Arbeit von der Temperatur, der Dichte der Kanäle (cps) und vom S/C für die verwendeten Alkane auf.

Bei steigender Temperatur erhöht sich die TOF analog zum Umsatz.

Tabelle 11.1: Vergleich der TOF [s^{-1}] bei verschiedenen Temperaturen, cpsi, Alkanen und S/C.

T [$^{\circ}\text{C}$]	cpsi	S/C	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
747	600	2.2	2.84			
596	600	3.5	2.32			
520	600	4	1.36			
748	600	4	3.14			
617	900	3.5	1.72			
475	900	2.5		1.44	1.22	0.83
660	900	2.5		1.95	1.88	1.90
660	900	4		1.62	1.54	1.44

Mit steigendem S/C erhöht sich die TOF, da zwei Effekte zusammenkommen: Zum einen steigt der Umsatz mit steigendem S/C, zum anderen steigt die CO_2 -Selektivität, was einen höheren Wasserumsatz bedeutet. Durch Erhöhung der Kanaldichte (cpsi) wird auch die katalytische Oberfläche, die den Divisor darstellt, erhöht. Dadurch sinkt die TOF trotz höheren Umsatzes. Mit steigender Kettenlänge sinkt die TOF unter gleichbleibenden Bedingungen, da die Wassermenge ansteigt, die aufgrund des fehlenden Reaktionspartners nicht umgesetzt werden kann.

In der Literatur findet man für Rhodium/ Al_2O_3 -Katalysatoren TOF-Werte von 13 für die Wasserdampfreformierung von Ethan [20] bzw. eine von der Prozessführung abhängige Spanne von 0.52 bis 20.31 für die CO_2 -Reformierung von Methan [128]. Verglichen mit diesen Werten sind die errechneten TOF in dieser Arbeit deutlich niedriger. Allerdings stehen in den hier vorgestellten Ergebnissen bei hohen Temperaturen mehr aktive Zentren zur Verfügung als für die Umsetzung benötigt werden. Abbildung 11.8 zeigt, dass der Umsatz vor allem in den ersten Millimetern des Kanals stattfindet. Wenn man nun nur die aktiven Zentren dieses ersten Viertels für die Berechnung der TOF verwendet, ergeben sich mit der Literatur vergleichbare Werte. Zum Beispiel steigt in diesem Fall die TOF der Wasserdampfreformierung von Ethan bei S/C 2.5 und 660°C von 1.95 auf 7.41. Es sind noch höhere TOF denkbar, wenn man berücksichtigt, dass die benötigte Katalysatorlänge mit steigender Temperatur noch weiter fällt, wie in den Abbildungen 12.3 bis 12.5 gezeigt wird.

11.6 Wasserstoffausbeute

Eine der in Abschnitt 1.1 dargelegten Anwendungen der Wasserdampfreformierung ist die Produktion von Wasserstoff für Brennstoffzellen. Die Abbildung 11.10 zeigt die auf die Kohlenwasserstoffe bezogenen experimentellen Wasserstoffausbeuten. Für jedes Alkan steigt die Ausbeute mit steigendem S/C. Insgesamt ist

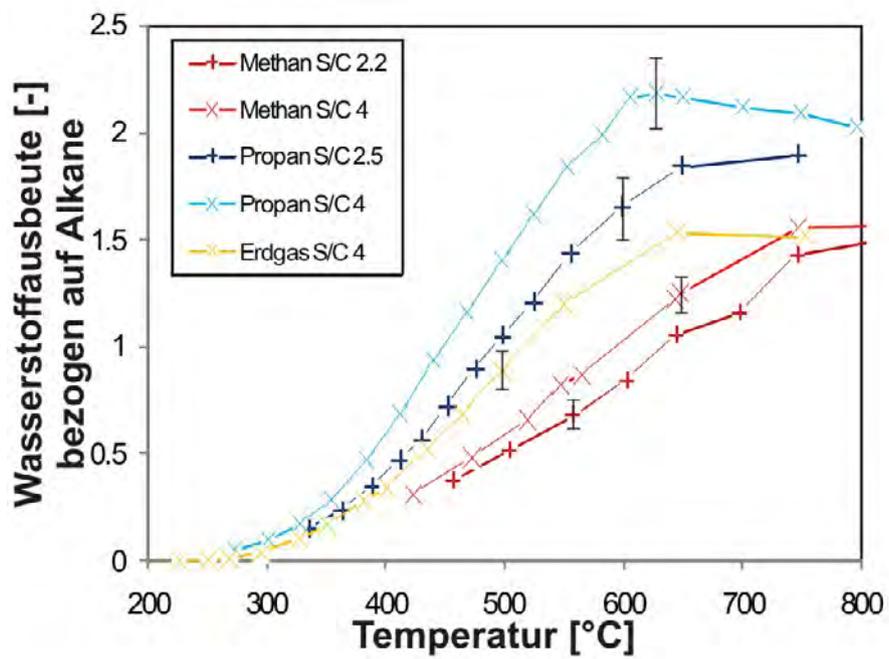


Abbildung 11.10: Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H (orange), Propan (blau) und Methan (rot) mit Katalysator (1 cm): experimentelle Ausbeute an Wasserstoff (ohne Berücksichtigung des Wassers); S/C 2.2 bzw. 2.5(+) und S/C 4 (x).

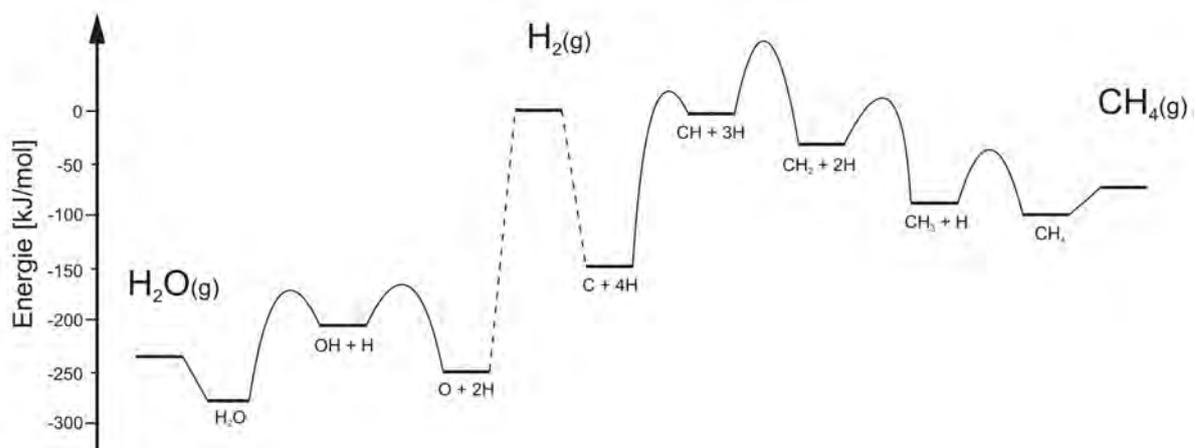


Abbildung 11.11: Potentialverlauf für die Bildung von Wasserstoff; — direkte Verbindung durch (stöchiometrische) Reaktion, - - - Vergleich der Energieniveaus.

die Ausbeute umso größer, je länger die Kohlenstoffkette ist.

Aufgrund des höheren Umsatzes liegt die Ausbeute bei den höheren Alkanen näher beieinander, bei Methan ist sie deutlich niedriger.

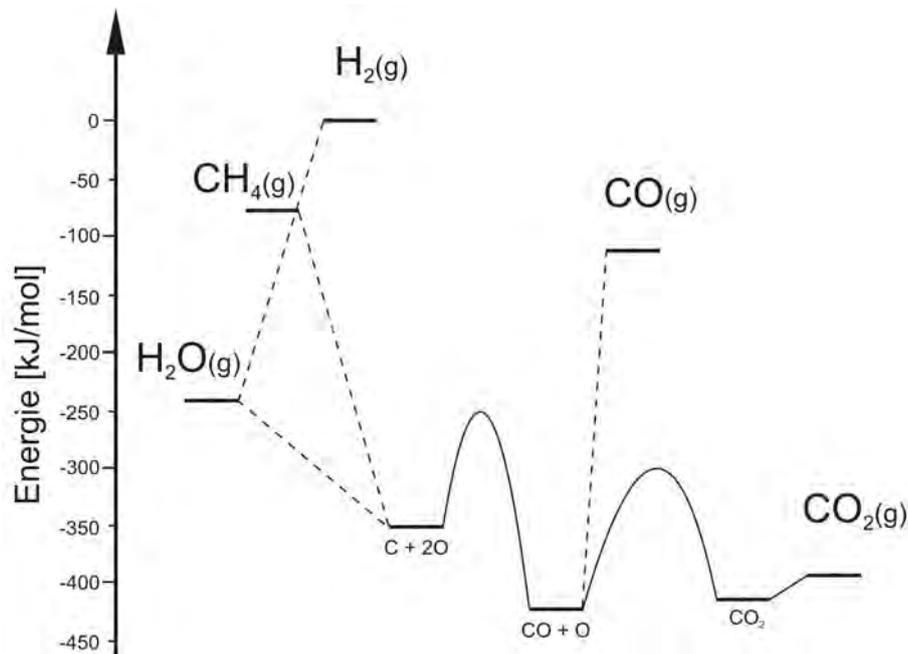
Die Wasserstoffausbeute bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas ist bis 400 °C aufgrund des Umsatzes der enthaltenen höheren Alkane ähnlich der in den Messungen mit den reinen Gasen erreichten Ausbeute. Bei höheren Temperaturen liegt die Wasserstoffproduktion deutlich unter der von Propan und ist ab 700 °C ähnlich dem Wert, der bei der Umsetzung von Methan erreicht wird.

11.7 Mechanismus

Die Triebkräfte für die Prozesse auf der Oberfläche lassen sich mit Energiediagrammen visualisieren. Abbildung 11.11 zeigt die Reaktionspfade von den Ausgangsmaterialien bis zu Wasserstoff. Atomarer Kohlenstoff auf der Oberfläche hat ein vergleichsweise niedriges Potential. Somit besteht bei Sauerstoffmangel eine thermodynamische Begründung für Verkokungsprozesse.

Die höheren Kohlenwasserstoffe zerfallen in verschiedene CH_x-Fragmente (x = 0...3), die zusammen mit dem abgespalteten Wasserstoff ($\Delta H_f(\text{H(s)}) = -38.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) mit steigendem x energetisch immer tiefer liegen. Damit ist die Methanisierungsreaktion erklärbar, die bei den höheren Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen beobachtet wird.

Die Bildung von CO und CO₂ aus adsorbiertem Kohlenstoff und Sauerstoff wird in Abbildung 11.12 gezeigt. Die Aktivierungsenergie für die Weiterreaktion des CO auf der Oberfläche zu CO₂ und dessen Desorption sind deutlich niedri-

Abbildung 11.12: Potentialverlauf für die Bildung der C₁-Produkte

ger als die Energie, die für die Desorption von CO notwendig ist. Die Bildung von CO hingegen, die bei niedrigen Umsätzen beobachtet wird, liegt an der geringen Verfügbarkeit von Sauerstoffatomen auf der Oberfläche (Der Bedeckungsgrad beträgt nur $2 \cdot 10^{-5}$ und nimmt mit steigender Temperatur exponentiell zu).

Die Abbildungen 11.11 und 11.12 zeigen nur den einfachsten Reaktionspfad. Das gesamte Reaktionsnetzwerk enthält auch alternative Wege, wie die reversible Umwandlung von CH über HCO zu CO oder der in Abbildung 11.13 im Vergleich mit dem Zerfall gezeigte Auf- und Abbau von CH_x mit Hilfe von OH bzw. O. In diesem Falle ist vor allem der Aufbau favorisiert, da adsorbierter Sauerstoff energetisch tiefer liegt als OH.

Die um adsorbiertes CO konkurrierenden Reaktionspfade hängen vom Bedeckungsgrad ab. Dies betrifft (im Gegensatz zu anderen Mechanismen) nicht nur eine einzelne Reaktion, sondern verschiebt das Energieniveau des CO auf der Oberfläche relativ zu allen anderen Adsorbaten. Somit steigen die Geschwindigkeiten der Reaktionen, an denen adsorbiertes CO als Edukt beteiligt ist, mit steigendem Bedeckungsgrad an CO.

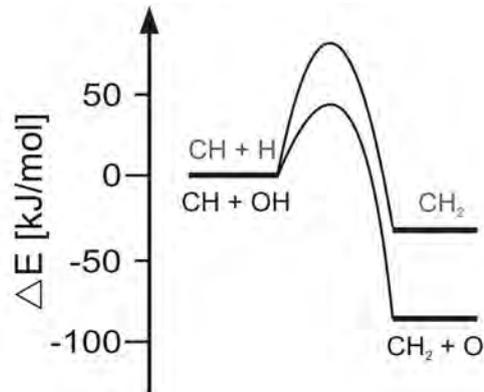


Abbildung 11.13: Potentialverlauf der verschiedenen Reaktionspfade am Beispiel $\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}$

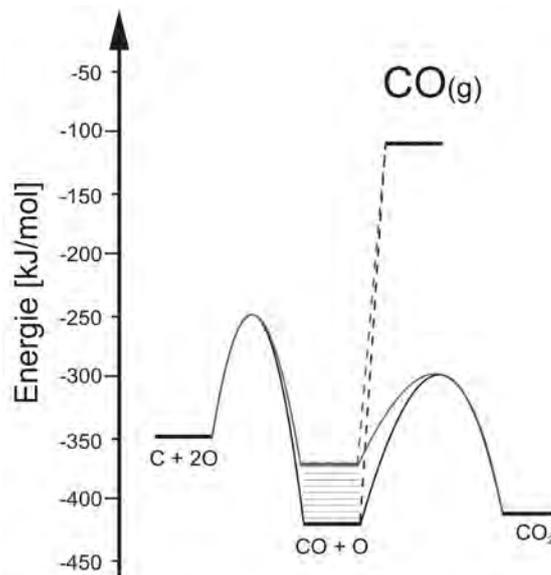


Abbildung 11.14: Einfluss des Bedeckungsgrades auf die Reaktivität von adsorbiertem CO

11 *Diskussion*

12 Verwendung des Mechanismus

12.1 Oberflächenbedeckung

Einer der Einblicke, die durch die Modellierung mit DETCHEM^{CHANNEL} ermöglicht werden, ist die Simulation der Oberflächenbedeckung und deren Abhängigkeit von Temperatur und Zufluss. Abbildung 12.1 zeigt die Oberflächenbedeckung für die Wasserdampfreformierung von Erdgas mit S/C 4. Bei hohen Temperaturen ist die Oberfläche zum größten Teil unbedeckt. Bei etwa 600 °C erreicht die Bedeckung mit atomarem Kohlenstoff ein Maximum von 0.5 %. Dies weist darauf hin, dass in diesem Temperaturbereich im Prozess die Gefahr der Verkokung besteht. Diese Aussage befindet sich im Einklang mit der Literatur, die für Rhodium eine gute C-H Aktivierung bei diesen Temperaturen anführt [25].

Die Bedeckung mit atomarem Wasserstoff erreicht bei 390 °C mit 6.8 % ihr Maximum und sinkt mit steigenden Temperaturen, bis bei 1000 °C eine Bedeckung von 0.8 % erreicht ist.

Während der Wasserdampfreformierung ist die Bedeckung mit adsorbiertem CO bei allen Temperaturen hoch. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu anderen Veröffentlichungen [129], die behaupten, dass die Oberflächenbedeckung mit CO bei höheren Temperaturen vernachlässigbar sei. Andere Autoren [97, 130, 131] beobachten in Experimenten zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) zwar eine hohe Bedeckung der Rhodiumoberfläche mit CO bei niedrigen Temperaturen, jedoch leert sich die Oberfläche abhängig vom Versuchsaufbau und der Oberfläche bei Desorptionstemperaturen zwischen 182 °C und 267 °C.

Die in der Abbildung 12.1 gezeigte modellierte Bedeckung mit CO nimmt zwar auch mit steigender Temperatur ab (von 60 % bei 325 °C über 33 % bei 500 °C bis 2.5 % bei 1000 °C), jedoch ist sie damit immer noch mehrere Größenordnungen höher als aufgrund der TPD-Experimente erwartet werden kann¹. Dieser scheinbare Widerspruch beruht darauf, dass die TPD-Experimente nicht mit der Wasserdampfreformierung verglichen werden können. Beim Vergleich zwischen diesen muss bedacht werden, dass beide unterschiedliche Randbedingungen aufweisen. So wird für eine TPD-Messung nur eine begrenzte Anzahl Moleküle im Vakuum vorgelegt und danach desorbiert, während der in dieser Arbeit simulierte

¹Diese Diskrepanz führte 2007 zu Diskussionen auf den Konferenzen „Natural Gas Conversion VIII“ in Natal und „Europacat VIII“ in Turku.

12 Verwendung des Mechanismus

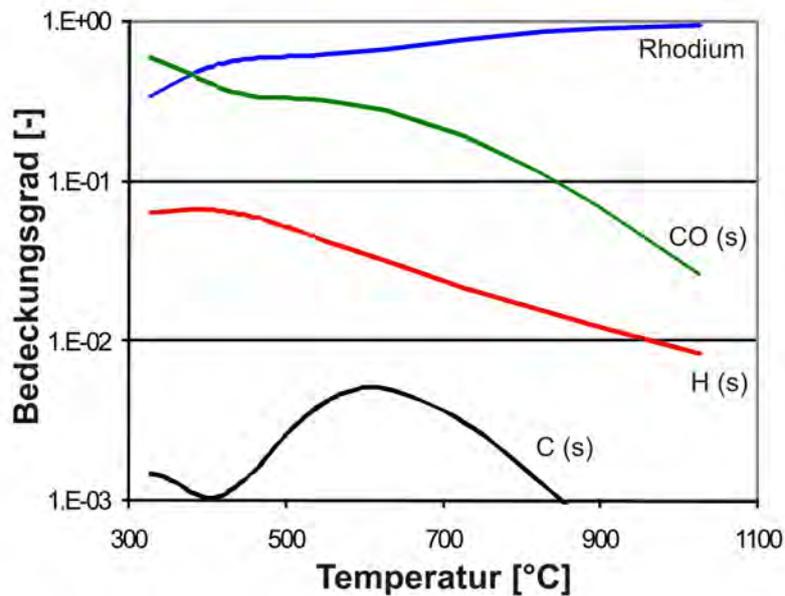


Abbildung 12.1: Temperaturabhängige Bedeckung des Katalysators bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas mit S/C4

Katalysator permanent mit neuem (reaktivem) Material versorgt wird.

Zur Klärung wurden weitere Modellierungen ausgeführt, in denen die temperaturabhängige Bedeckung ohne Stoffaustausch mit der Umgebung berechnet wurde. Diese Simulationen mussten den Oberflächenreaktionsmechanismus und eine typische Zulaufzusammensetzung berücksichtigen und sie mussten eine Reaktionszeitspanne abdecken, die lang genug ist, dass ein stabiler Zustand erreicht werden kann. Verwendet wurde hierfür DETCHEM^{SURFPROBE}: Aus der vorgegebenen Temperatur von 927 °C, einer Reaktionszeit von 100 s und einem Anfangsdruck von 1 bar errechnet sich ein Bedeckungsgrad von $3,5 \cdot 10^{-5}$. Diese Bedeckung sinkt auf $4,7 \cdot 10^{-7}$, wenn ein niedrigerer Druck von 0,01 bar verwendet wird.

Somit löst sich der (scheinbare) Widerspruch auf: Es existiert ein stationärer Zustand mit einem hohen Bedeckungsgrad an CO während der Reaktion durch die ständige Zufuhr von Edukten, katalysierter Produktion von CO auf der Oberfläche und Desorption von CO vom Katalysator. Sobald der Zufluss unterbunden wird, können keine weiteren Reaktanten auf der Oberfläche adsorbieren und die Bildung von CO hört auf, CO desorbiert weiterhin und hinterlässt eine fast unbedeckte Oberfläche.

12.2 Ortsaufgelöste Zusammensetzung der Gasphase

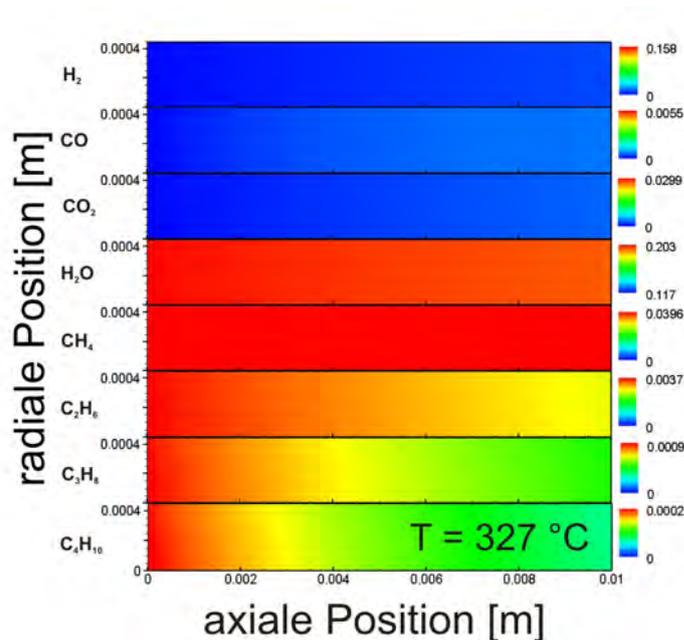


Abbildung 12.2: Räumliche Verteilung der Molenbrüche in der Gasphase entlang der Kanalachse (Gesamtlänge 0.01 m) und des Radius (0.0004 m) während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H mit S/C 4 bei 327 °C; rot bedeutet die höchste und blau die niedrigste Konzentration des jeweiligen Moleküls (Legenden am rechten Rand der Kanäle). Fließrichtung von links nach rechts.

12.2 Ortsaufgelöste Zusammensetzung der Gasphase

Zweidimensionale Modellierungen der Wasserdampfreformierung von Erdgas unter Verwendung des entwickelten Mechanismus erlauben es, die ortsaufgelösten Profile eines Kanallängsschnitts entlang der Achse und des Radius darzustellen.

Die Abbildungen 12.2 bis 12.5 [116] zeigen die zweidimensionalen Profile der Molenbrüche in der Gasphase entlang der Kanalachse und des Radius. In den Abbildungen sind von oben nach unten Wasserstoff, CO, CO₂, Wasser, Methan, Ethan, Propan und Butan aufgetragen. Die Farbskala jedes Stoffes ist individuell auf dessen Maximalwert abgestimmt, wobei rot die höchste und blau die niedrigste Konzentration des jeweiligen Moleküls bedeutet.

Auf den ersten Blick zeigt der Vergleich der Gasphasenprofile den selben Einfluss der Temperatur, der zuvor in den Graphen in Abschnitt 8 gezeigt wurde. Bei den höheren Alkanen (in den unteren Querschnitten der Abbildungen) sieht man, wie der Molenbruch analog zum raschen Anstieg des Umsatzes innerhalb einer kleinen Temperaturspanne fällt. Der Molenbruch von Methan sinkt erst bei Temperaturen, bei denen die anderen Alkane bereits vollständig umgesetzt sind.

12 Verwendung des Mechanismus

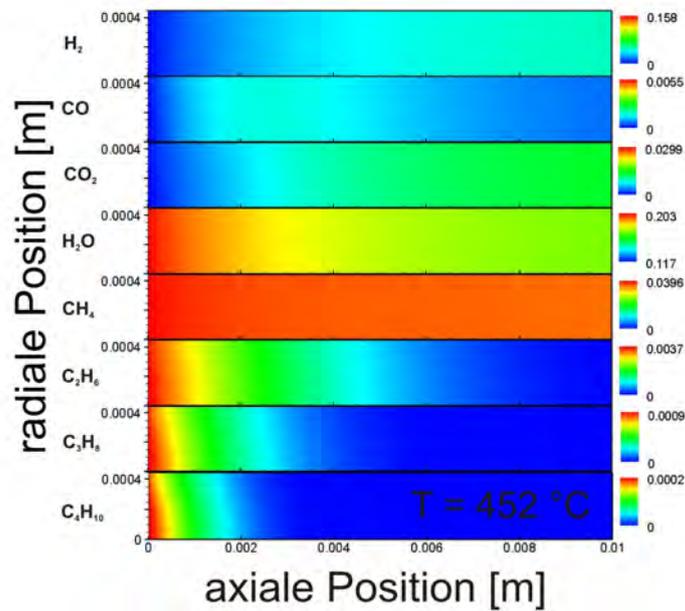


Abbildung 12.3: Räumliche Verteilung der Molenbrüche in der Gasphase entlang der Kanalachse und des Radius während der Wasserdampfpreformierung von Erdgas Nordsee H mit S/C 4 bei $452 \text{ }^\circ\text{C}$

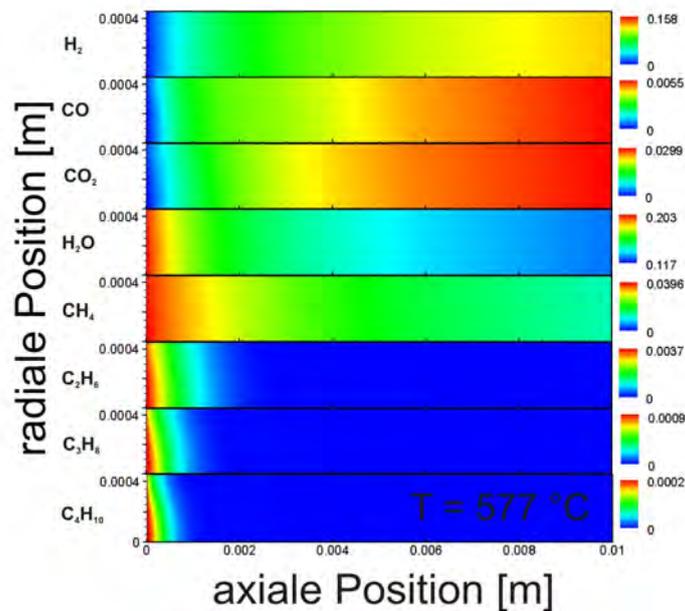


Abbildung 12.4: Räumliche Verteilung der Molenbrüche in der Gasphase entlang der Kanalachse und des Radius während der Wasserdampfpreformierung von Erdgas Nordsee H mit S/C 4 bei $577 \text{ }^\circ\text{C}$

12.2 Ortsaufgelöste Zusammensetzung der Gasphase

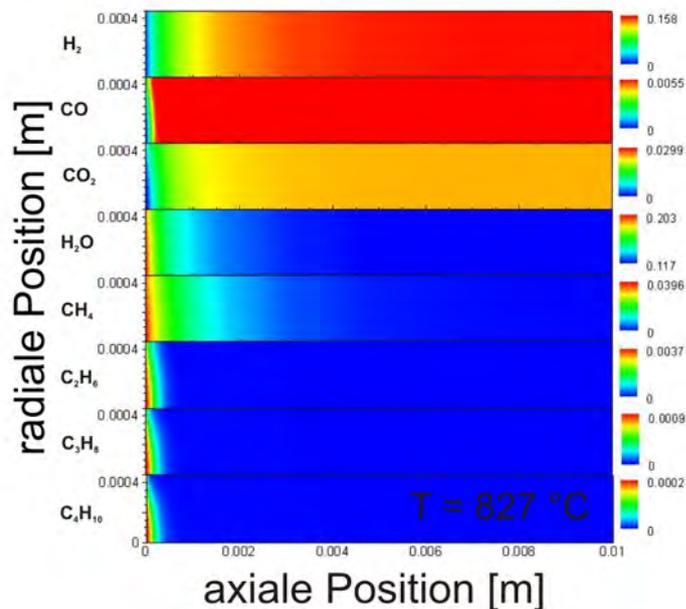


Abbildung 12.5: Räumliche Verteilung der Molenbrüche in der Gasphase entlang der Kanalachse und des Radius während der Wasserdampfreforrierung von Erdgas Nordsee H mit S/C 4 bei 827 °C

Deutlich zu sehen ist, dass der Molenbruch von CO_2 in Abbildung 12.4 ein Maximum durchläuft, in Abbildung 12.5 wieder sinkt und CO bei hohen Temperaturen das Hauptprodukt ist.

Aus den Graphen in Abschnitt 8 geht hervor, dass auch bei niedrigen Temperaturen, d. h. bei niedrigem Umsatz, CO gebildet wird. Der in den Abbildung 12.2 und 12.3 erkennbare Umfang der Bildung von CO kann jedoch nicht in den Mess- und Simulationsergebnissen am Katalysatorausgang gesehen werden. Das CO, das zu Beginn des Kanals entsteht, wird fast vollständig im weiteren Verlauf des Kanals reabsorbiert und durch die Wasser-Gas-Konvertierung zu CO_2 umgesetzt.

Die Reaktionszone verkleinert sich mit steigender Temperatur, bis die Alkane bereits nach weniger als 3 mm vollständig umgesetzt sind. Damit zeigt sich, dass die Katalysatorlänge optimiert werden kann, wie in Abschnitt 12.3.3 gezeigt werden wird. Trotz der Stabilität, die der Katalysator in den Experimenten für die vorliegende Arbeit zeigte, ist zu berücksichtigen, dass es bei einer Betriebsdauer, die deutlich über den Laboreinsatz hinausgeht, durch langsame Oberflächenänderungen zu einer Deaktivierung und damit zur Wanderung der Reaktionszone kommen kann, so dass ein längerer Katalysator für diesen Fall Reserven bieten würde.

Um die Beobachtungen der letzten beiden Absätze zu verifizieren, sind weitere Experimente durchgeführt worden, die in Abschnitt 12.4 beschrieben sind.

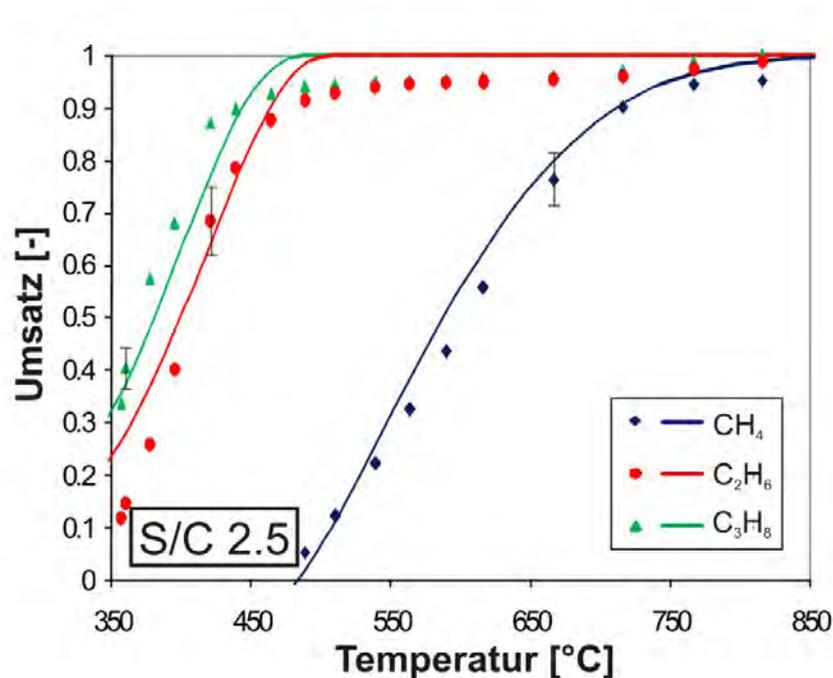


Abbildung 12.6: Wasserdampfreformierung des künstlichen Erdgases mit S/C 2.5 mit Katalysator (Länge 1 cm, 900 cps): Umsatz von Methan (blau), Ethan (rot) und Propan (grün), Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

12.3 Vorhersagen

Neben dem S/C und der Ofentemperatur gibt es noch weitere Prozessparameter, die Einfluss auf Umsatz, Ausbeute und Selektivität haben und die es zu untersuchen gilt.

12.3.1 Künstliche Erdgasmischung

Der Mechanismus wurde an den Einzelgasen und Erdgas Nordsee H erfolgreich getestet. Um die Leistungsfähigkeit des Mechanismus zu zeigen, wurde eine Alkanmischung zusammengestellt, die im Vergleich zum Erdgas Nordsee H einen geringeren Anteil von Methan und einen höheren Anteil von C_xH_y hat (Methan 65 %, Ethan 17 % und Propan 18 %). Die Abbildung 12.6 zeigt die experimentelle Untersuchung der Wasserdampfreformierung dieser Mischung mit S/C 2.5.

Dieses Experiment belegt, dass der entwickelte Mechanismus in der Lage ist, das Ergebnis der Wasserdampfreformierung von Alkanmischungen mit beliebiger Zusammensetzung vorherzusagen.

	Nordsee H	Russland H	Holland L
CO ₂	1.67 %	0.06 %	1.51 %
N ₂	0.94 %	0.87 %	10.38 %
O ₂	< 0.01 %	< 0.01 %	< 0.01 %
CH ₄	86.72 %	98.05 %	82.58 %
C ₂ H ₆	8.10 %	0.68 %	4.22 %
C ₃ H ₈	2.03 %	0.23 %	0.91 %
C ₄ H ₁₀	0.44 %	0.08 %	0.28 %
C ₅₊	0.10 %	0.03 %	0.11 %

Tabelle 12.1: Zusammensetzung verschiedener realer Erdgassorten. Quelle: [132]

12.3.2 Andere Erdgase

Ein Vergleich der bei der Wasserdampfreformierung erreichten Umsätze der Alkanmischung aus Abschnitt 12.3.1 mit denen von Erdgas Nordsee H in Abbildung 12.7 zeigt, dass die Umsätze der „Mischung 1“ bei höheren Temperaturen ablaufen als bei Nordsee H.

Neben Nordsee H gibt es noch andere Erdgase mit stark abweichenden Zusammensetzungen. Für zwei von diesen, die Gase Russland H und Holland L, deren Zusammensetzungen in der Tabelle 12.1 aufgeführt sind, wurden Simulationen zur katalytischen Wasserdampfreformierung mit S/C 2.5 und 75%iger Argonverdünnung durchgeführt. Die Abbildung 12.7 zeigt, dass die Alkane im Erdgas Nordsee H bei jeweils höheren Temperaturen umgesetzt werden als im Fall des Erdgases Russland H.

Die Zusammensetzung des Gases Holland L ist für die Simulation abgeändert worden, da der niedrige Methangehalt weniger auf einer erhöhten Konzentration der höheren Alkane beruht, sondern auf der starken Verdünnung mit 10 % Stickstoff. Die Simulation ist aber wie gewöhnlich mit einer Verdünnung von 75 % (Argon) durchgeführt worden, so dass das zusätzliche Inertgas Stickstoff nicht in die Berechnung mit eingeflossen ist. Dadurch verhält sich dieses Gemisch in der Simulation beim Methanumsatz ähnlich wie das russische Erdgas.

Die geringfügige Beimischung von höheren Kohlenwasserstoffen zu Methan erniedrigt dennoch die Zündtemperatur der Gase auch unter die Zündtemperatur der Einzelmessung. Deshalb ist die Abhängigkeit des Umsatzes vom CH₄ / C_xH_y-Verhältnis simuliert worden, die in Abbildung 12.8 gezeigt wird. Es ist deutlich, dass die Anwesenheit eines höheren Alkans für eine Verschiebung des Umsatzes von Methan und des höheren Alkans hin zu höheren Temperaturen führt. Die CO-Selektivität bleibt von der Gaszusammensetzung weitgehend unbeeinflusst.

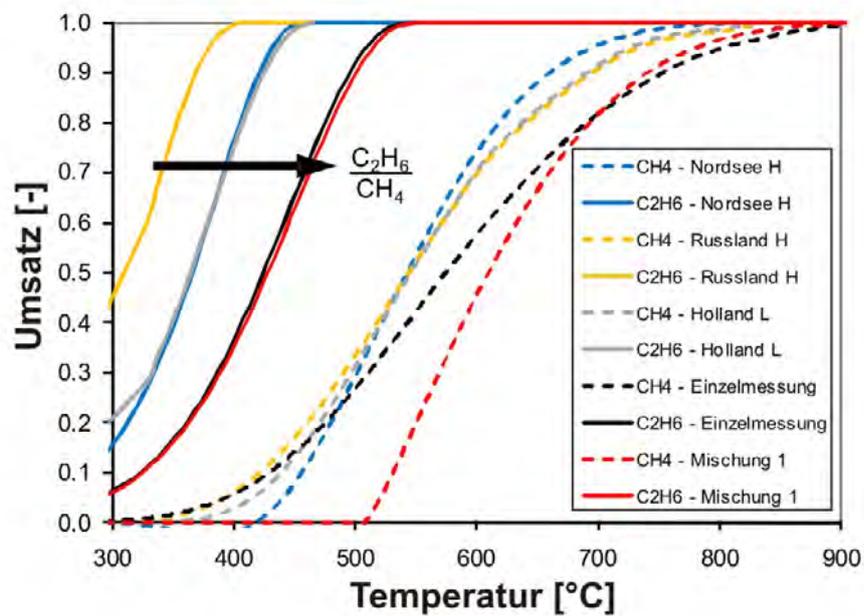


Abbildung 12.7: Methan- und Ethanumsatz bei der Simulation der Wasserdampfreformierung der Gase NordseeH (blau), RusslandH (gelb) und Holland L (grau) mit S/C 2.5. Als Vergleich dienen die Simulationen der Wasserdampfreformierung von Methan, Ethan (jeweils schwarz) und der eigenen Mischung (rot).

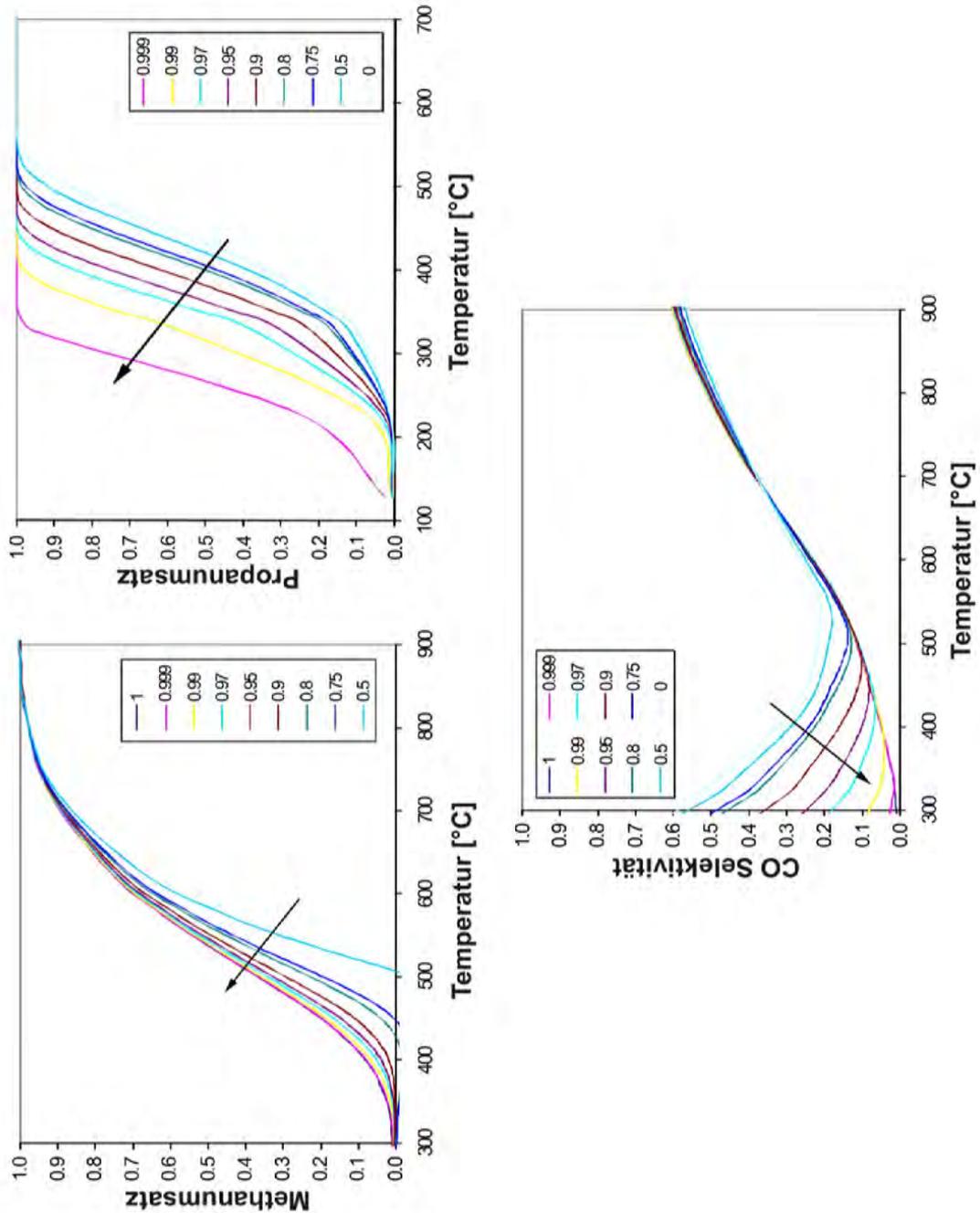


Abbildung 12.8: Vorhersage der Abhängigkeit des Methan- und Propanumsatzes und der CO-Selektivität vom Verhältnis CH_4/C_xH_y . Simuliert ist das Intervall 0 bis 1, Pfeile in Richtung steigenden CH_4/C_xH_y .

12 Verwendung des Mechanismus

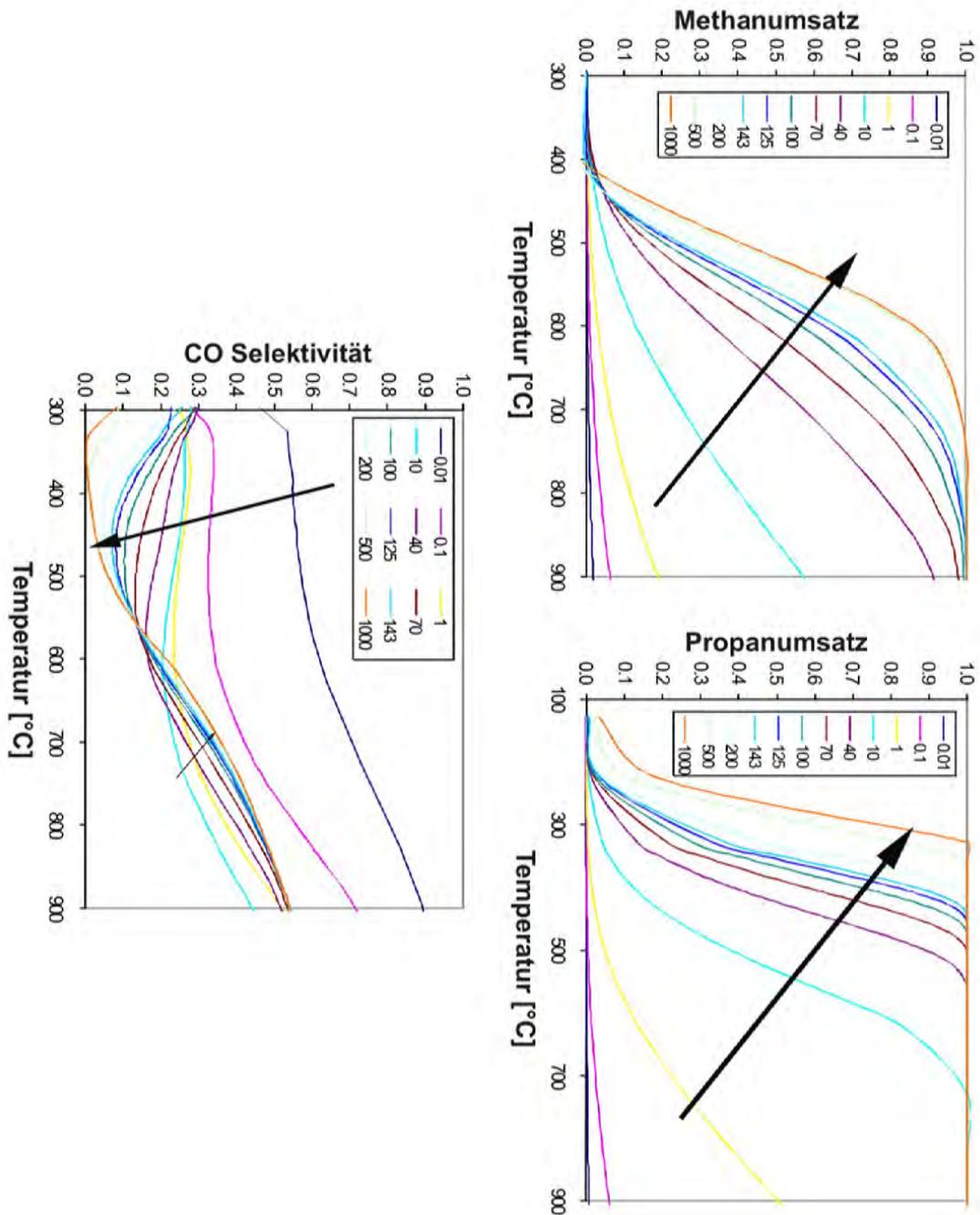


Abbildung 12.9: Vorhersage der Abhängigkeit des Methan- und Propanumsatzes und der CO-Selektivität vom Verhältnis der katalytischen zur geometrischen Oberfläche $F_{cat/geo}$. Simuliert ist das Intervall 0.01 bis 1000, Pfeile in Richtung steigenden $F_{cat/geo}$.

12.3.3 Einfluss anderer Prozessparameter

Das Simulationsprogramm DETCHEM^{CHANNEL} ermöglicht es, den Einfluss weiterer Prozessbedingungen zu untersuchen. In diesem Abschnitt wird die Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H mit S/C 4 mit einem 1 cm langen Katalysator mit 900 cpsi als Ausgangspunkt verwendet. Ausgehend von dieser werden die einzelnen Parameter unter Konstanthaltung der anderen variiert. Die Auswirkung einer veränderten Beladung des Monolithen mit Katalysator (d. h. die spezifische katalytische Oberfläche) zeigt die Abbildung 12.9, die der Geschwindigkeit des Gases ist in der Abbildung 12.10 wiedergegeben und die Auswirkung einer Änderung der Temperatur des eintretenden Gases ist in der Abbildung 12.11 zu sehen. Die Änderung der Kanalabmessungen zeigen die Abbildungen 12.12 (Änderung der Katalysatorlänge) und 12.13 (Änderung des Durchmessers der Kanäle des Katalysators).

So führt eine größere katalytische Oberfläche, ein längerer Katalysator, ein dünnerer Kanal, eine niedrigere Strömungsgeschwindigkeit der Reaktanten und eine Erhöhung der Zulufttemperatur zu einer Erhöhung des Umsatzes. Die Realisierung dieser Möglichkeiten ist wirtschaftlichen bzw. physikalischen Limitierungen unterworfen. So dürfte die Herstellung von Kanälen mit einem Durchmesser von weniger als $50 \mu\text{m}$ in der Massenfertigung technisch eine Herausforderung sein, außerdem käme es zu einer unwirtschaftlichen Erhöhung des Druckverlusts. Auch wird in der Simulation für diese Werte keine stabile Lösung gefunden. Eine Erhöhung der Zulufttemperatur bei gegebener Reaktortemperatur hat nur eine deutliche Auswirkung, wenn der Umsatz ohnehin niedrig ist. Abgesehen davon, dass es nur schwer vorstellbar ist, einen Katalysator mit einem $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von mehr als 200 herzustellen, wird zwischen 200 und 500 der maximale Umsatz erreicht. Die Simulation zeigt also, dass Anstrengungen, das $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ weiter zu steigern, nicht sinnvoll sind. Bei niedrigen Geschwindigkeiten dagegen wird zwar ein höherer Umsatz erreicht, jedoch ist unter einer kanalabhängigen Mindestgeschwindigkeit die Rückdiffusion nicht mehr vernachlässigbar, wodurch der Boundary-Layer-Ansatz nicht mehr zulässig ist und die Simulation ihre Gültigkeit verliert. Eine Verlängerung der Katalysatorlänge auf mehr als 3 cm würde zwar den Propanumsatz erhöhen, jedoch nicht den von Methan.

Unter 550°C ist der Umsatz des Methans gering, so dass im Folgenden nur die Einflüsse auf die Selektivität bei höheren Temperaturen betrachtet werden. Der Einfluss der Zulufttemperatur auf die CO-Selektivität ist gering, bei einer Verbreiterung des Kanals bleibt die Selektivität bis zu einer Kanalbreite von 1 mm konstant, nimmt dann bis 1 cm deutlich ab, bleibt bis etwa 1 dm bei diesem Wert und wird bei noch breiteren Kanälen erneut höher. Ein extrem niedriges $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 0.01 führt zu einer hohen CO-Selektivität. Diese sinkt mit steigendem $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ stark, erreicht bei $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 10$ ein Minimum und strebt bis $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 200$ gegen einen Grenzwert. Für Strömungsgeschwindigkeiten $< 0.1 \text{ m/s}$ und $> 3 \text{ m/s}$ sind die Selektivitäten jeweils in etwa konstant, dazwischen gibt es eine deutliche

12 Verwendung des Mechanismus

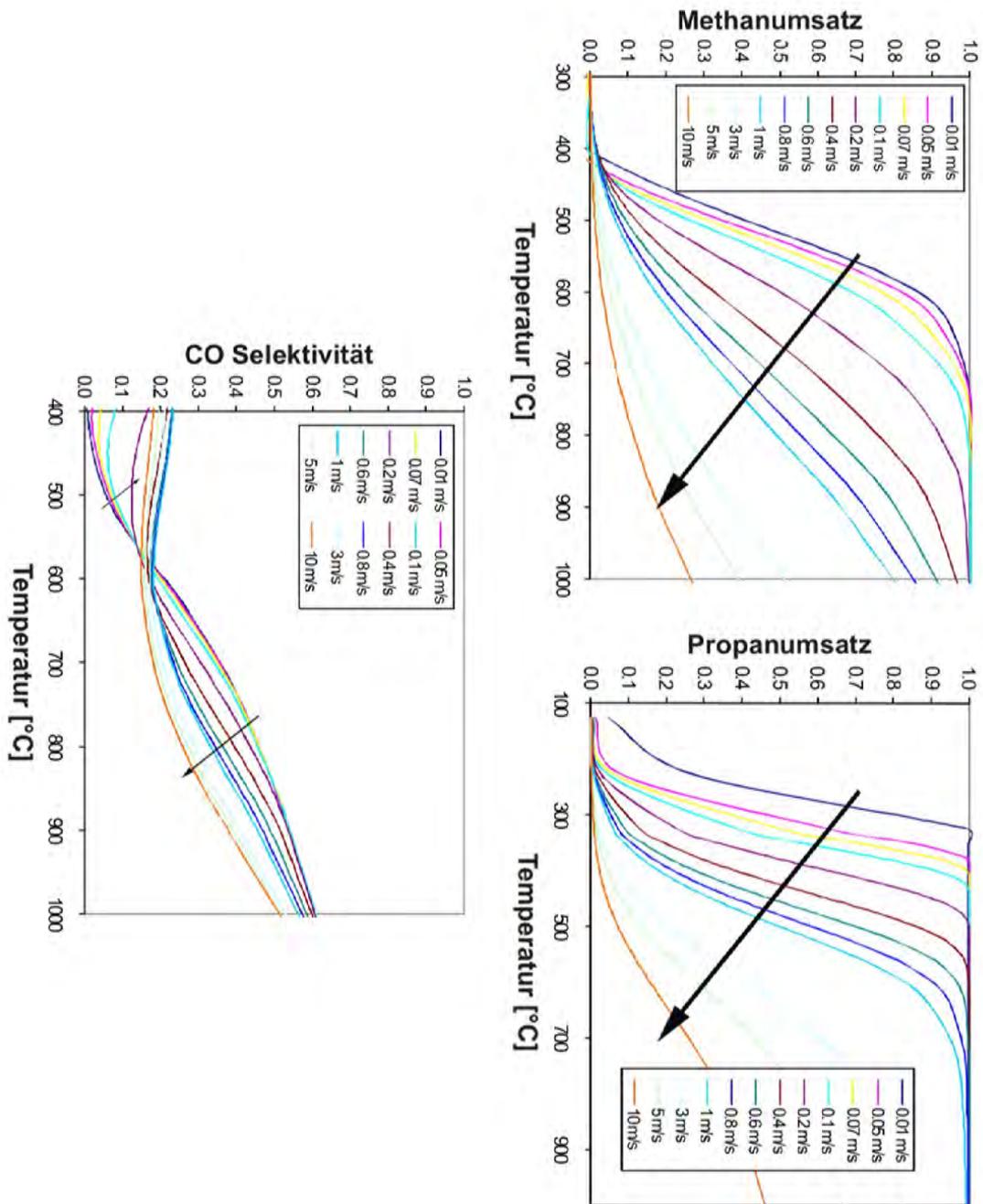


Abbildung 12.10: Vorhersage der Abhängigkeit des Methan- und Propanumsatzes und der CO-Selektivität von der Fließgeschwindigkeit im Katalysator. Simuliert ist das Intervall $0.01 \frac{m}{s}$ bis $10 \frac{m}{s}$, Pfeile in Richtung steigender Fließgeschwindigkeit.

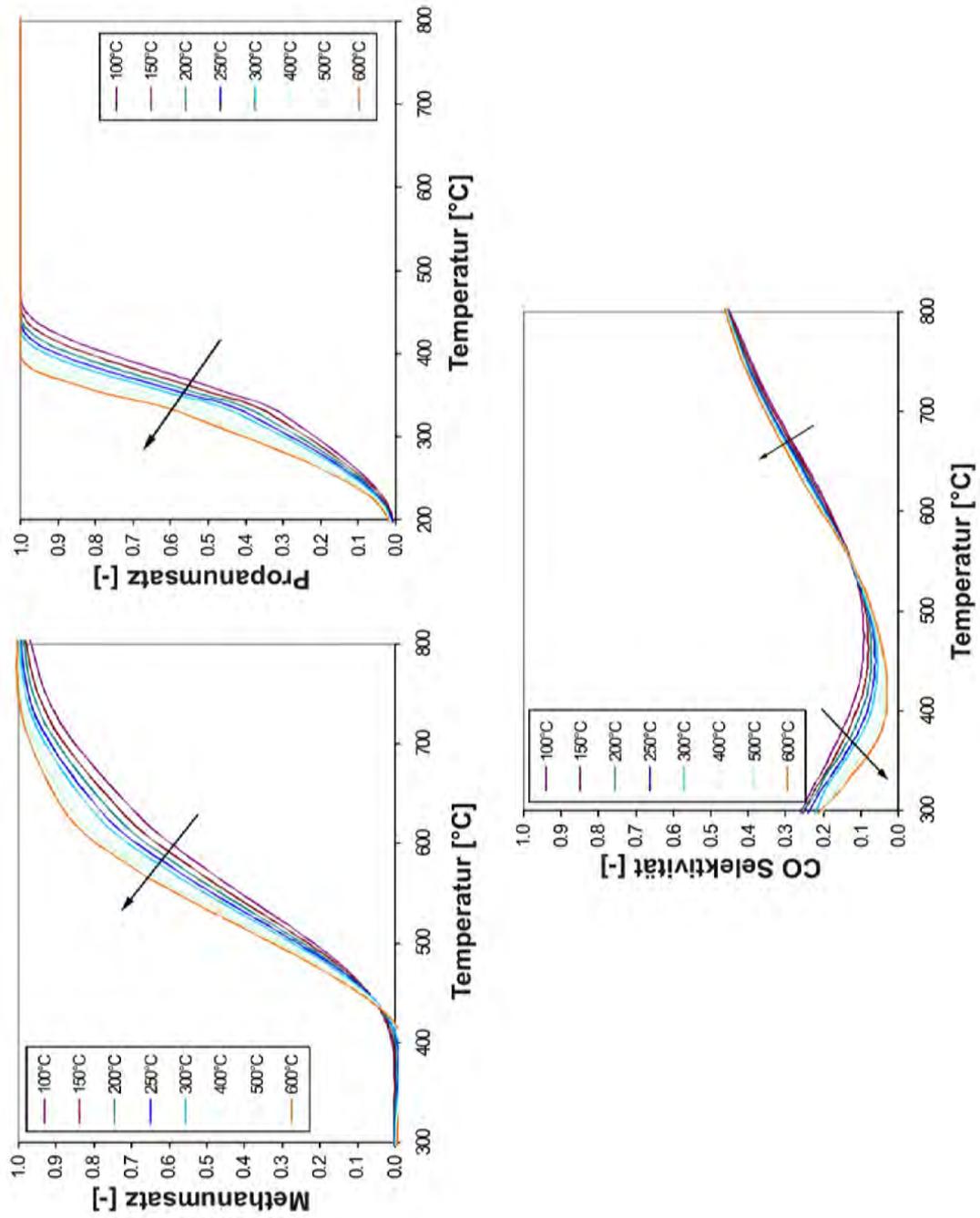


Abbildung 12.11: Vorhersage der Abhängigkeit des Methan- und Propanumsatzes und der CO-Selektivität von der Gastemperatur am Reaktoreingang. Simuliert ist das Intervall 100 °C bis 600 °C, Pfeile in Richtung steigender Temperatur des Zulaufs.

12 Verwendung des Mechanismus

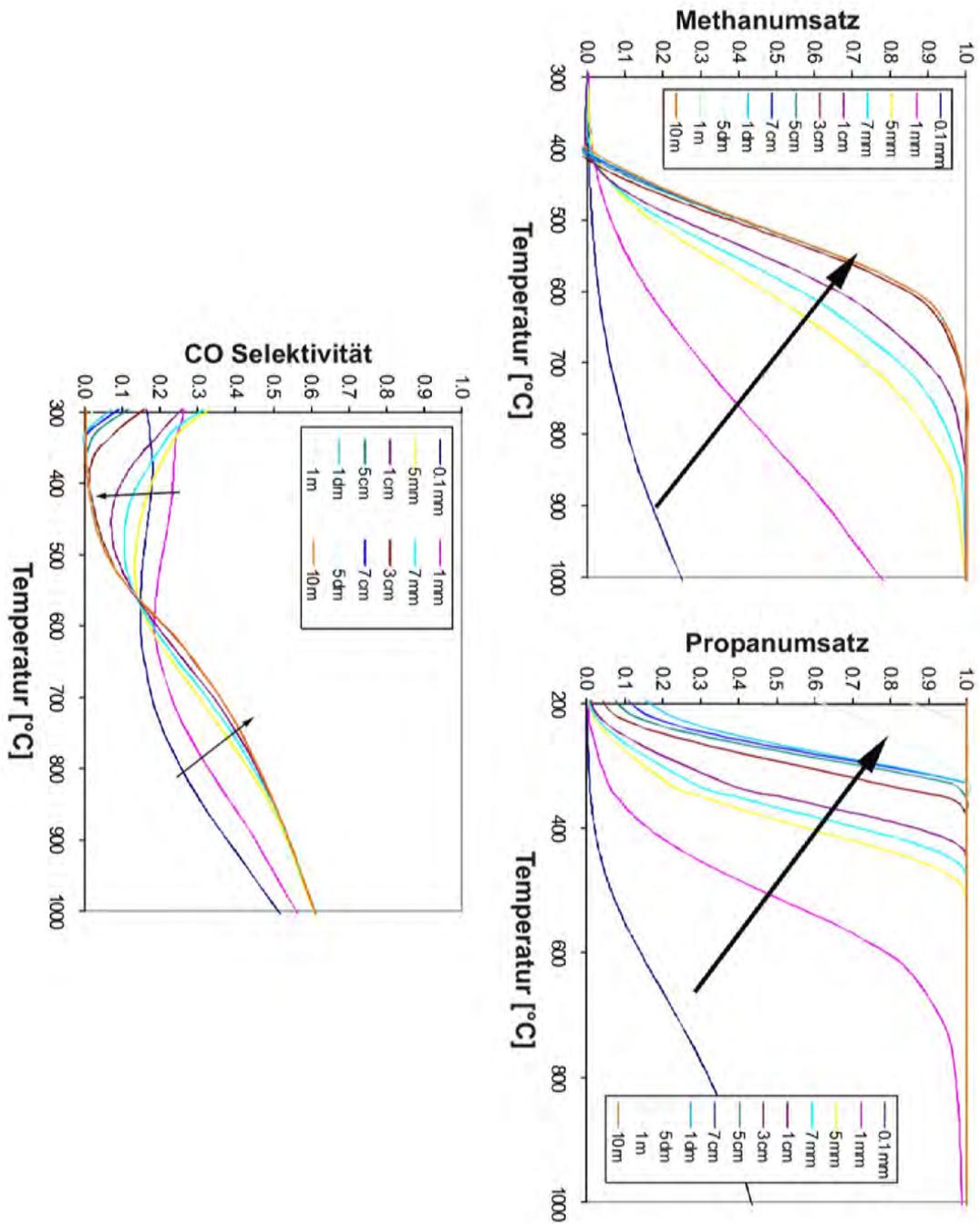


Abbildung 12.12: Vorhersage der Abhängigkeit des Methan- und Propanumsatzes und der CO-Selektivität von der Katalysatorlänge. Simuliert ist das Intervall 0.1 mm bis 10 m, Pfeile in Richtung steigender Katalysatorlänge.

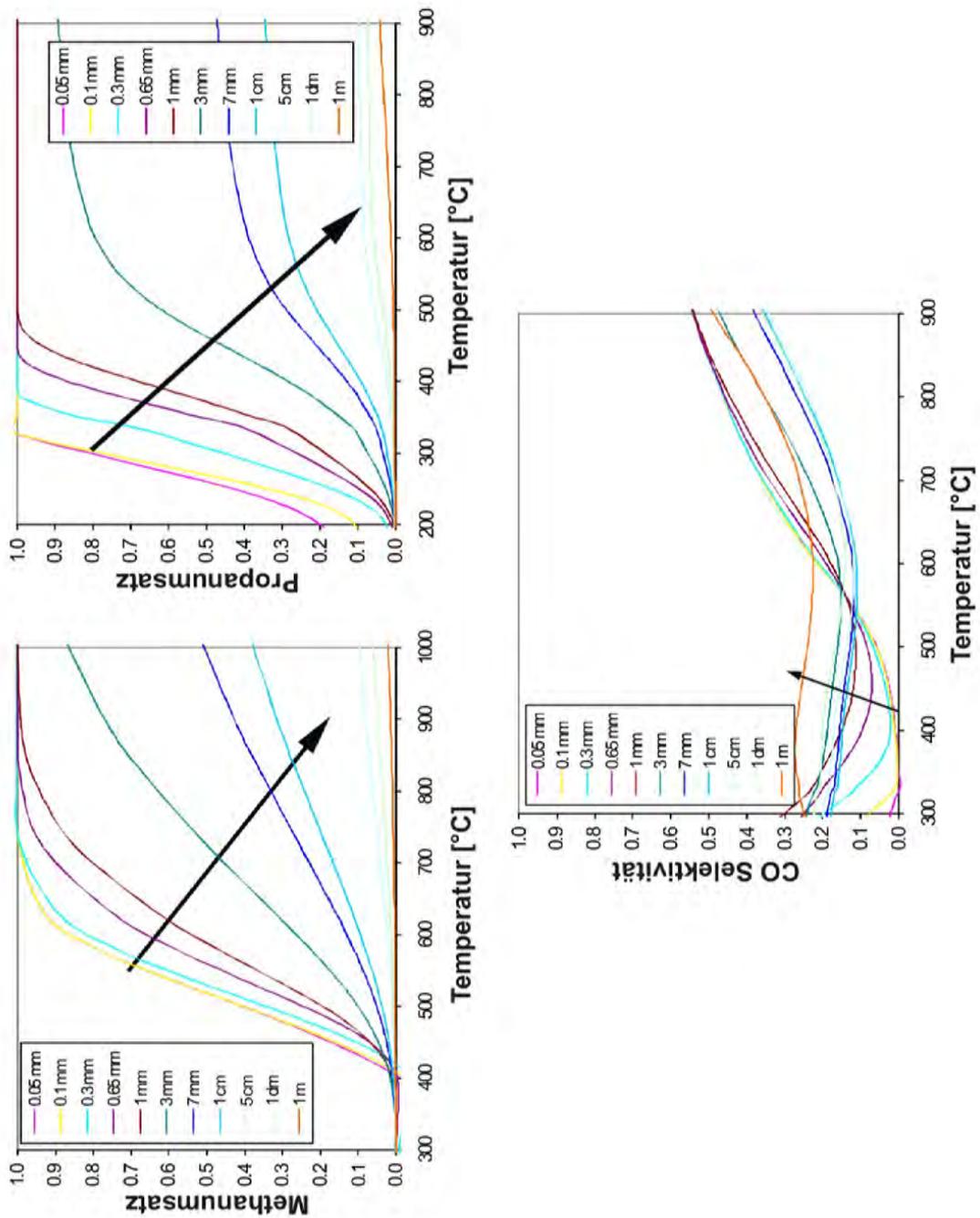


Abbildung 12.13: Vorhersage der Abhängigkeit des Methan- und Propanumsatzes und der CO-Selektivität vom Durchmesser der Kanäle des Katalysators. Simuliert ist das Intervall 0.05 mm bis 1 m, Pfeile in Richtung steigenden Kanaldurchmessers.

Absenkung der CO-Selektivität mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. Eine Verlängerung des Katalysators über $L = 5$ mm hinaus führt zu keiner nennenswerten Änderung der Selektivität, für $L < 5$ mm nimmt die CO-Selektivität deutlich ab, da die kürzere Verweilzeit für den Ablauf der Wassergaskonvertierungsreaktion, jedoch nicht für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts ausreicht.

12.4 Durch die Ergebnisse der Simulation angeregte Experimente

Durch die Auswertung der in Abschnitt 12.2 zusammengefassten simulierten Gasphasenprofile wurden Thesen zum Katalysatorverhalten aufgestellt, die im Folgenden verifiziert werden.

12.4.1 Variation der Katalysatorlänge

Abbildung 12.4 zeigt, dass bei höheren Temperaturen der gesamte Umsatz innerhalb der ersten Millimeter Lauflänge des Katalysators geschieht. Um dies zu überprüfen, wurde ein weiteres Experiment zur Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 4 mit einem auf 3.5 mm verkürzten Katalysator durchgeführt.

Abbildung 12.14 zeigt den Vergleich der simulierten und experimentellen Werte. Es ist zu sehen, dass Propan spätestens bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ vollständig umgesetzt wird, womit sich die Vorhersage der Simulation aus Abbildung 12.4 bestätigt. Verglichen mit den Ergebnissen der Wasserdampfreformierung von Propan mit einem 1 cm langen Katalysator (Abbildung 8.8) wird mit dem 3.5 mm langen Katalysator eine höhere CO-Selektivität erzielt. Dies stützt den im Abschnitt 12.3.3 formulierten Hinweis, dass sich das Gleichgewicht über die Wassergaskonvertierungsreaktion nicht vollständig einstellen kann. Die Kürze des Katalysators verkürzt die Verweilzeit und beschränkt den Einfluss der Wassergaskonvertierung.

12.4.2 Wassergaskonvertierung

Im Rahmen der Auswertung der zweidimensionalen Gasphasenprofile der Wasserdampfreformierung von Erdgas kann man in Abbildung 12.3 erkennen, dass die Umsetzung der Edukte zu CO_2 über die Wassergaskonvertierung (water-gas-shift) von intermediär gebildetem und im Verlauf des Kanals readsorbiertem CO abläuft. Dies ist besonders bei niedrigeren Temperaturen erkennbar. Das Verschwinden des lokalen Maximums der CO-Konzentration kann damit erklärt werden, dass die Wassergaskonvertierung sehr schnell abläuft und es nicht mehr zu einer Desorption des CO kommt, oder damit, dass die (Re-)Adsorptionsgeschwindigkeit des CO schneller ist als die Desorption.

12.4 Durch die Ergebnisse der Simulation angeregte Experimente

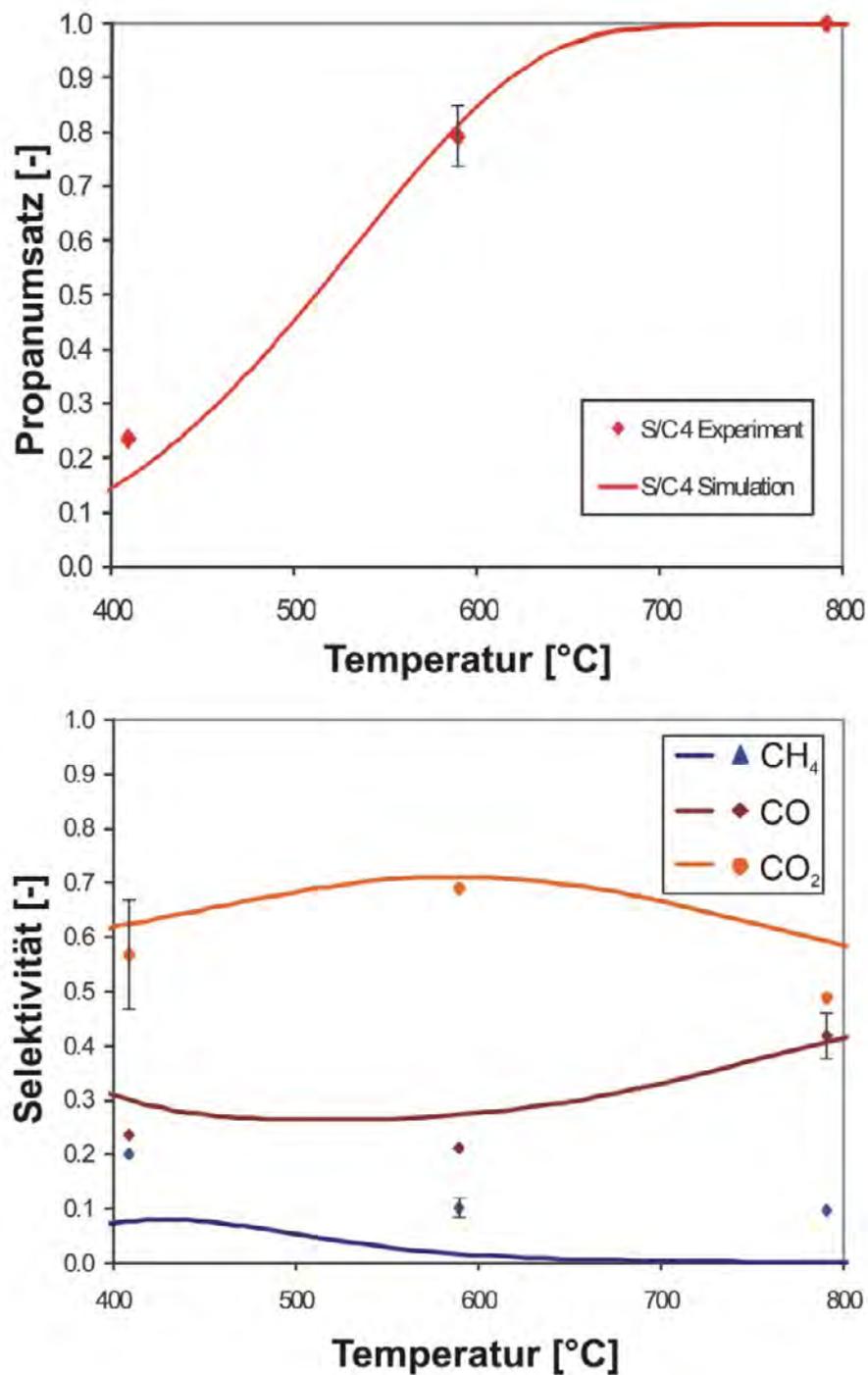


Abbildung 12.14: Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 4 mit Katalysator (Länge 3.5 mm, 900 cpsi); oben: Umsatz Propan; unten: CH₄- (blau), CO- (orange) und CO₂- (braun) Selektivität, Vergleich Experiment (◆) und Simulation (—).

12 Verwendung des Mechanismus

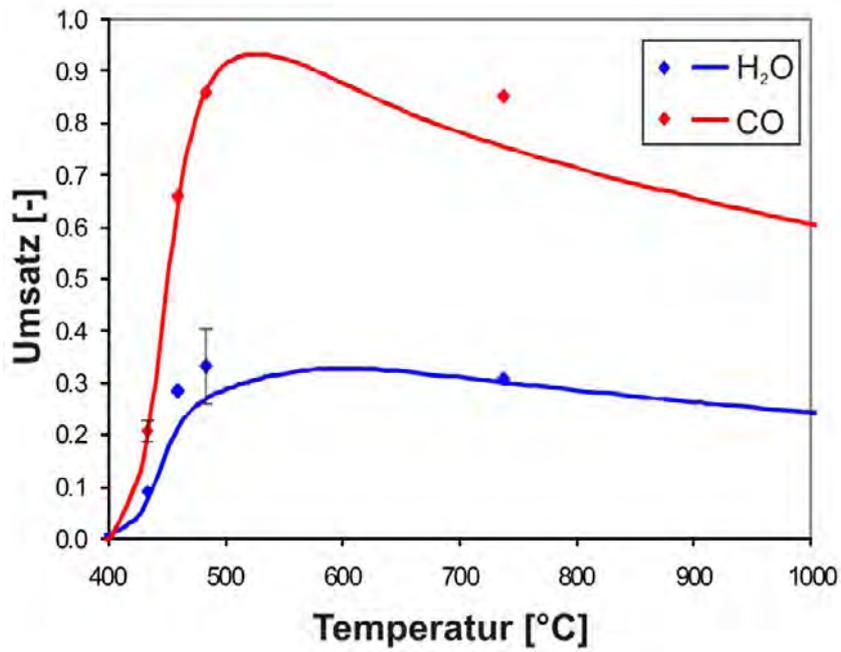


Abbildung 12.15: Wasser-Gas-Konvertierung (water-gas-shift): Reaktion von Wasser und CO (Verhältnis 2.5:1), Vergleich Umsatz Experiment (◆) und Simulation (—)

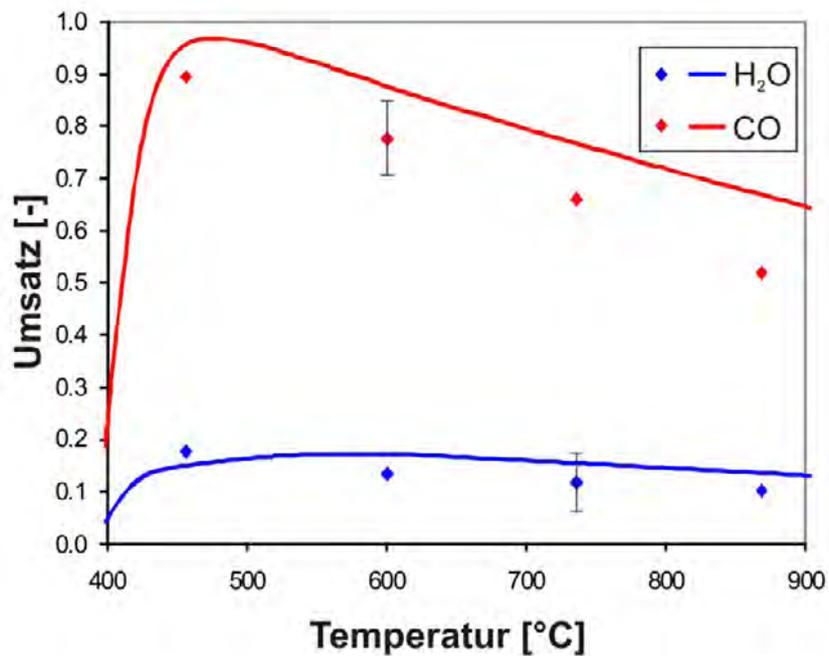


Abbildung 12.16: Wasser-Gas-Konvertierung (water-gas-shift): Reaktion von Wasser, CO und CO₂ (Verhältnis 5:1:1), Vergleich Umsatz Experiment (◆) und Simulation (—)

12.4 Durch die Ergebnisse der Simulation angeregte Experimente

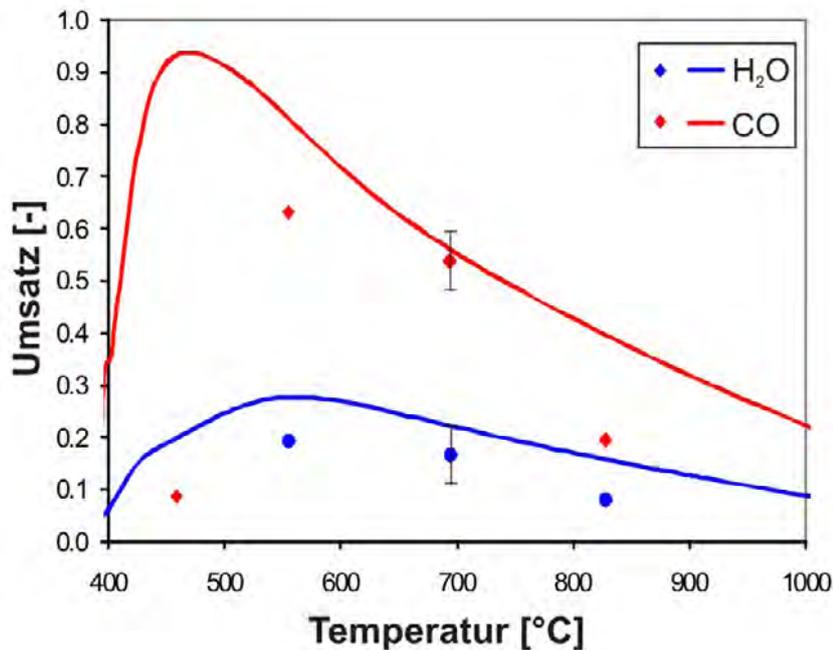


Abbildung 12.17: Wasser-Gas-Konvertierung (water-gas-shift): Reaktion von Wasser, Wasserstoff, CO und CO₂ (Verhältnis 2.5 : 1 : 1 : 1), Vergleich Umsatz Experiment (◆) und Simulation (—)

Um zu bestätigen, dass die vermutete Wassergaskonvertierung tatsächlich an dem verwendeten Katalysator ablaufen kann, wurden drei weitere Experimente mit Mischungen aus CO und H₂O (Abbildung 12.15), CO, CO₂ und H₂O (Abbildung 12.16) sowie CO, H₂, CO₂ und H₂O (Abbildung 12.17) bei 75%iger Verdünnung mit Argon durchgeführt:

Die Verwendung von Wasserdampf und CO (Abbildung 12.15) mit S/C 2.5 zeigte, dass CO bei 435 °C bereits zu 20.7% umgesetzt wird. Erhöht man die Temperatur, steigt der Umsatz bis 485 °C auf 85.8%. Bei weiter steigender Temperatur geht der Umsatz fast linear zurück und erreicht bei 738 °C 63.8%. Damit ist bestätigt, dass das bei der Umsetzung der höheren Alkane bereits bei niedriger Temperatur gebildete CO nach dem Einsetzen der Konvertierungsreaktion bei unwesentlich höherer Temperatur größtenteils weiter reagiert.

Abbildung 12.16 zeigt, dass sich bei Beimischung von CO₂ kein inhibierender Effekt beobachten lässt und der CO-Umsatz vergleichbar mit dem des ersten Experiments ist. Erst bei der Untersuchung des dritten Gemisches, wiedergegeben in Abbildung 12.17, bei dem auch die Rückreaktion (reverse water-gas-shift) möglich ist, wird eine deutliche Verschlechterung des Umsatzes von CO festgestellt. Jedoch lässt sich bei keiner Temperatur die Rückreaktion zu CO und Wasser beobachten.

12 Verwendung des Mechanismus

13 Katalysatordeaktivierung

Es sind mehrere Prozesse bekannt, die zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität bei Katalysatoren für heterogene Reaktionen führen. Diese können sowohl chemischer als auch mechanischer Natur sein. Die Schädigung kann makroskopisch durch mechanische Zerstörung durch Brechen des Katalysators aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Grundmaterial und Träger (z. B. im Autoabgaskatalysator) geschehen. Der Katalysator kann auch durch Abrieb oder Zerreiben (z. B. in einer Wirbelschicht) zerstört werden.

Mikroskopisch kann die Aktivität durch Sintern verringert werden. Dabei agglomerieren die Katalysatorpartikel zu größeren Partikeln, wodurch die Dispersion und damit die katalytisch-aktive Oberfläche sinkt. Dies tritt bei zu hoher Betriebstemperatur oder zu hoher lokaler Temperatur (Auftreten eines „Hot Spots“) auf und ist vom Schmelzpunkt T_{Smp} des Metalls abhängig. Als Mindesttemperatur für die Diffusion von Metallatomen gilt die Hüttigtemperatur $T_{Hüttig}$ (Gleichung 13.1) [133].

$$T_{Hüttig} = 0.3 \cdot T_{Smp}. \quad (13.1)$$

Das Sintern kann jedoch durch den Einsatz von Promotoren verhindert werden, die die Dispersion¹ (d. h. kleine Partikel) stabilisieren. Das Katalysatormetall kann bei hohen Temperaturen auch in den Washcoat diffundieren. Möglich ist auch ein Herauslösen des Metalls und ein Transport über die Gasphase durch die Bildung von Carbonylen (wie beim Mond-Prozess [3]), wodurch es entweder zu größeren Ansammlungen des Katalysatormetalls an einer kälteren Stelle des Reaktors kommen kann oder zu einem Abtransport mit dem Abgas aus dem Reaktor hinaus. Neben dem Sintern kann es auch bei einer temperaturabhängigen Phasenänderung des Trägers (z. B. von γ - Al_2O_3 zu α - Al_2O_3) zu einer Verkleinerung der Oberfläche und damit zu einer geänderten Reaktivität kommen.

Neben mechanischen existieren auch chemische Deaktivierungen. Von einer Vergiftung des Katalysators wird bei einer starken reversiblen oder einer irreversiblen Adsorption von sogenannten Kontaktgiften an den aktiven Zentren gesprochen. Wenn das Adsorbat als Verunreinigung in den Reaktanten enthalten ist, spricht man von Fremdvergiftung. Wird es in unerwünschten Nebenreaktionen aus den Reaktanten am Katalysator gebildet, liegt Selbstvergiftung vor.

Von einer Vergiftung können alle aktiven Zentren gleichermaßen betroffen sein,

¹Die Dispersion sagt aus, welcher Anteil der Atome sich auf der Partikeloberfläche befindet und damit tatsächlich verfügbar ist.

wodurch es zu einem Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt, nicht aber zu einer Veränderung der Selektivität kommt (unselektive Vergiftung) [134]. Die selektive Vergiftung ist u. a. von der Fischer-Tropsch-Reaktion bekannt, bei der sie gezielt zur Unterdrückung unerwünschter Reaktionen eingesetzt wird [19].

Eine Vergiftung kann im Falle der Wasserdampfreformierung von Alkanen durch Sulfidbildung oder Ablagerung von Kohlenstoff hervorgerufen werden. Da in der vorliegenden Arbeit schwefelfreie Alkane und schwefelfreies Erdgas verwendet wurden, kann eine Sulfidbildung als Ursache einer Vergiftung ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu Nickelkatalysatoren kommt es durch Sauerstoff zu keiner Selbstvergiftung, da Rhodium als Oxid genauso aktiv ist wie als Metall [78].

Damit ist die Ablagerung organischer Deposite (Verkokung) der wahrscheinlichste Grund für eine Deaktivierung. Diese können die aktiven Zentren blockieren oder – bei hohen Kohlenstoffbeladungen – den Zugang der Reaktanten zu den Poren ganz verhindern. Mit steigendem Wasserdampfgehalt sinkt die Gefahr der Verkokung. In der Wasserdampfreformierung von Methan bei einem Druck von 1 bar wird davon ausgegangen, dass es bei $S/C \geq 1.2$ zu keiner Verkokung des Katalysators mehr kommt [20].

13.1 Deaktivierung während Langzeitmessung

In dem Temperaturbereich, in dem in der in Abschnitt 12.1 beschriebenen Simulation eine relativ hohe Kohlenstoffbedeckung gefunden wird, wurde eine Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 1 als 17tägige Langzeitmessung bei 525 °C^2 durchgeführt. Der Verlauf des Propanumsatzes wird in Abbildung 13.1 gezeigt. Der Umsatz bleibt während der ersten drei Tage konstant bei $\sim 78\%$. Ab dem vierten Tag ist dann eine deutliche Abnahme des Umsatzes festzustellen. Die Abnahme über der Zeit wird umso kleiner, je tiefer der Propanumsatz gesunken ist. Er beträgt am siebten Tag 51% und 40% am 17. Tag.

Die Betrachtung der Selektivitäten (Abbildung 13.2) zeigt eine Zunahme der Selektivitäten für CO und CO₂ und eine Abnahme der Methanselektivität. Um nicht den irreführenden Schluss einer Zunahme der Wasserstoff-, CO- oder CO₂-Produktion zu ziehen, werden zusätzlich zu den Selektivitäten auch die Ausbeuten (Abbildung 13.3) betrachtet. Dabei fällt auf, dass die Ausbeute von Methan drastisch von 42% auf 9% abfällt. Auch die Ausbeuten von CO und CO₂ nehmen, wenn auch nur leicht, von 16% auf 14.5% bzw. von 19% auf 17% ab.

Das Verhältnis von CO zu CO₂ bleibt (im Rahmen der Messgenauigkeit) konstant. Damit wird deutlich, dass es sich bei der Verkokung nur in Bezug auf Methan um eine selektive Vergiftung handelt.

Nach Beendigung des Langzeitexperiments wurden vom Katalysator zwei Probenstücke entnommen, die mit TEM, EELS und REM in Bezug auf ihre Topogra-

²Bei dieser Temperatur werden aufgrund der in Kapitel 10 vorgestellten Ergebnisse keine homogenen Reaktionen erwartet.

13.1 Deaktivierung während Langzeitmessung

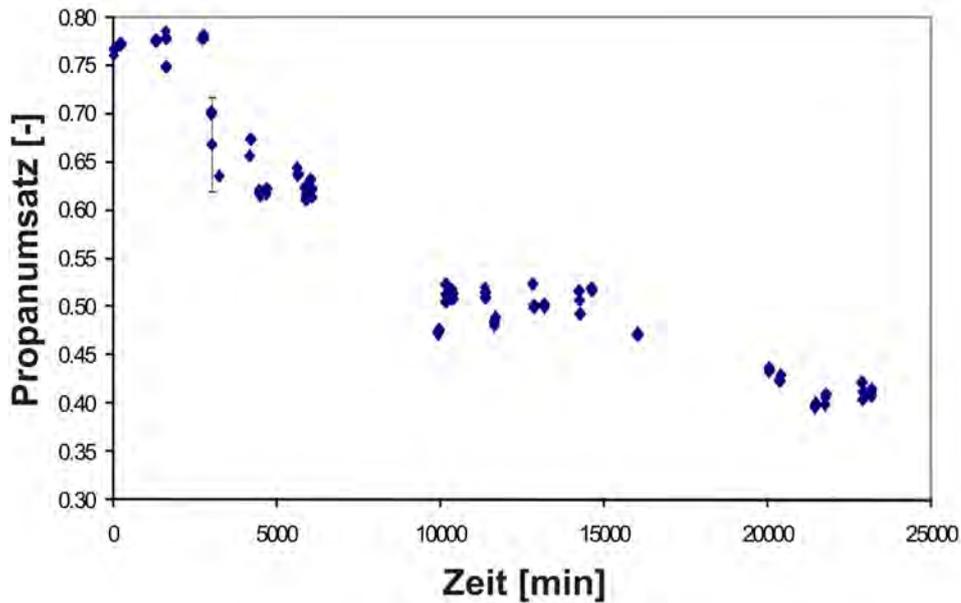


Abbildung 13.1: Katalysatordeaktivierung bei der Wasserdampfreformierung von Propan: zeit- bzw. verkokungsgradabhängiger Umsatzrückgang bei einer Ofentemperatur von 525 °C und S/C 1

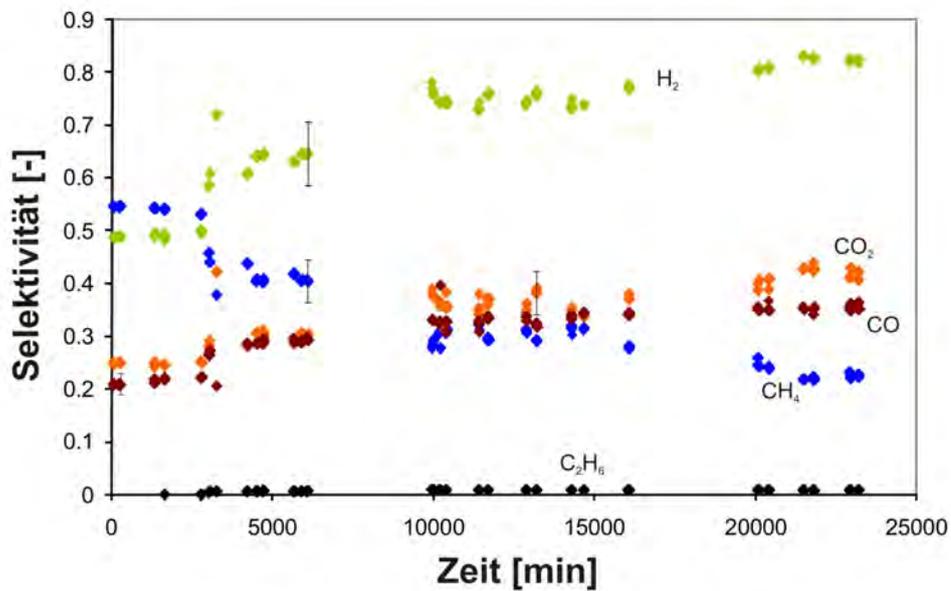


Abbildung 13.2: Katalysatordeaktivierung bei der Wasserdampfreformierung von Propan: zeit- bzw. verkokungsgradabhängige Selektivität bei einer Ofentemperatur von 525 °C und S/C 1

13 Katalysatordeaktivierung

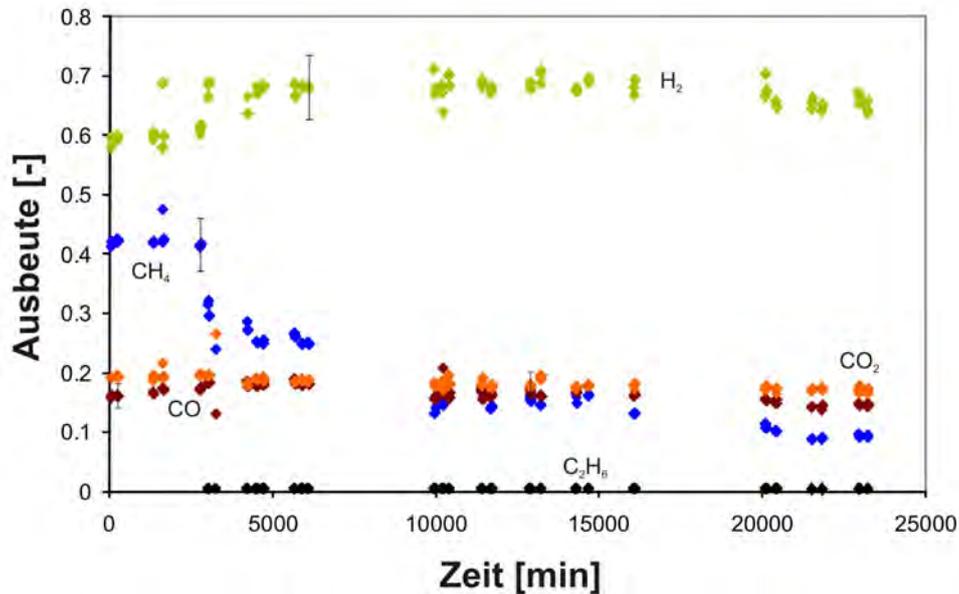


Abbildung 13.3: Katalysatordeaktivierung bei der Wasserdampfreformierung von Propan: zeit- bzw. verkokungsgradabhängige Ausbeute bei einer Ofentemperatur von 525 °C und S/C 1

phie und die Beschaffenheit des Kohlenstoffes untersucht wurden. Vom größten Teil des katalytischen Monolithen wurde nach dem im Abschnitt 13.2 beschriebenen Verfahren der Kohlenstoff abgebrannt und nach Umrechnung auf den gesamten Katalysator (incl. der beiden entnommenen Proben) zu 0.48 mmol abgeschiedenen Kohlenstoff bestimmt³.

13.2 Gezielte Verkokung des Katalysators

In weiteren Experimenten wurde die Möglichkeit der Einstellung eines gezielten Verkokungsgrades auf dem Katalysator untersucht. Hierfür wurde das Reaktorsystem (Abbildung 4.1) so eingestellt, dass die kleine Mischkammer durchströmt und das Abgas in das Massenspektrometer geleitet wurde. Der Ofen, in dem sich eine 3 cm lange Probe des Katalysators befand, wurde nun auf eine Temperatur unter Inertgasfluss vorgeheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde das verdünnte Alkan mit $\sim 4000 \text{ h}^{-1}$ GHSV⁴ für eine bestimmte Zeit⁵ durch den Reaktor geleitet. Eine Verdünnung (15 % Alkan in einem Inertgas) wurde gewählt, da die Alkane auch in den Experimenten zur Wasserdampfreformierung mit Inertgas verdünnt wurden.

³Zum Vergleich: die Kohlenstoffmenge im Zufluss beträgt 0.31 mol/h.

⁴Dies entspricht einem Durchsatz von 192 ml/min bei einer Katalysatorlänge von 3 cm.

⁵In der Regel für 30 Minuten.

13.2 Gezielte Verkokung des Katalysators

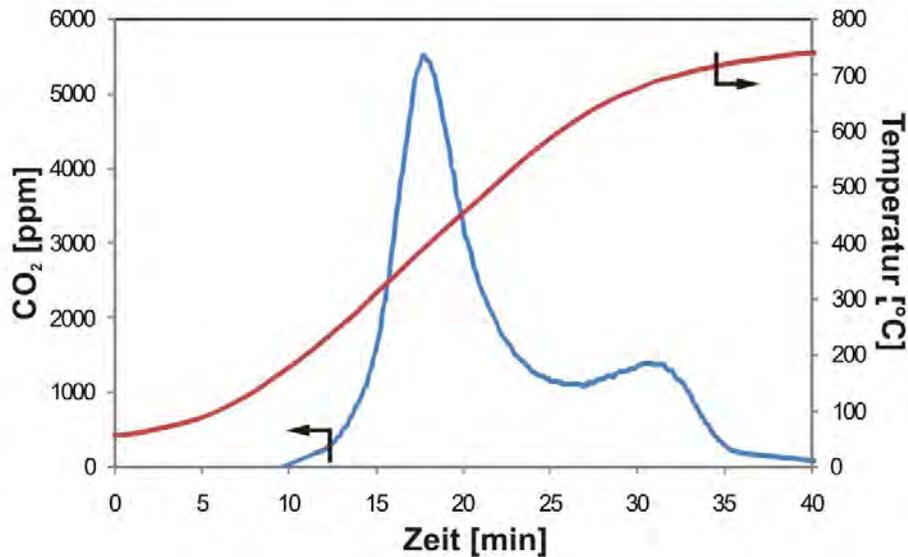


Abbildung 13.4: Verlauf der CO₂-Konzentration beim Abbrennen von Kohlenstoff vom Katalysator mit einer Temperaturrampe von ~ 20 K/min.

Anschließend wurde der verkokte Katalysator ausgebaut, um nur den im Reaktorraum und auf dem Katalysatorhalter abgeschiedenen Kohlenstoff bei 800 °C mit synthetischer Luft abzubrennen. Vom wieder eingebauten Katalysator wurde anschließend der Kohlenstoff mit einem Sauerstoff-Argon-Gemisch (mit 20 % O₂) abgebrannt. Dabei wurde die Temperatur langsam mit ~ 20 K/min bis auf 700 °C erhöht und die Konzentrationen des gebildeten CO und CO₂ mit dem Massenspektrometer aufgezeichnet. Abschließend wurde die Gesamtmenge des Kohlenstoffs durch Integrieren der Kurven bestimmt.

Der zeitliche Verlauf der CO₂-Konzentration beim Abbrennen ist in Abbildung 13.4 wiedergegeben. Deutlich weniger Kohlenstoff wird als CO entfernt, so dass er nur bei niedrigen Verkokungsgraden ins Gewicht fällt. Deshalb ist CO nicht in der Abbildung 13.4 berücksichtigt. Die Kurve für CO₂ hat zwei Maxima, ein größeres im Bereich 400 °C und ein kleineres bei 600 °C.

In der Literatur werden maximal drei solcher Maxima beobachtet und verschiedenen Kohlenstoffarten zugeordnet. So wird von Koerts et al. [120] abgelagerter Kohlenstoff temperaturprogrammiert mit Wasserstoff entfernt. Der bis 100 °C entfernte reaktive Kohlenstoff C_α wird dreifachgebundenem Oberflächenkohlenstoff zugeordnet, im Bereich 100 °C bis 300 °C wird mit C_β eine amorphe Kohlenstoffphase entfernt und im Temperaturbereich darüber mit C_γ ein graphitischer, der aus adsorbierten Sechsringen besteht.

Die Ablagerungen können auch anhand ihres Wasserstoffgehalts eingeteilt werden (siehe auch Abschnitt 13.4). So sind „weiße“ (da nicht sichtbarere) Ablagerungen, die auch als „weich“ bezeichnet werden, relativ reich an Wasserstoff

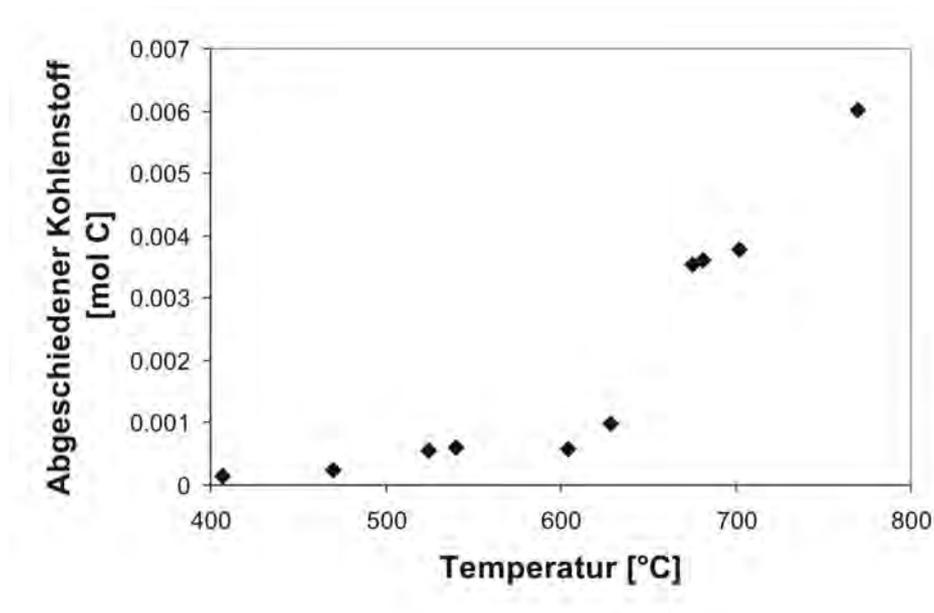


Abbildung 13.5: Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator durch 30minütige Pyrolyse von Propan

($n_{\text{H}}/n_{\text{C}} \approx 1.5-2$). Diese werden zumeist bei niedrigen Temperaturen gebildet und sind vergleichsweise leicht entfernbar. Im Gegensatz dazu enthalten „schwarze“ (bzw. „harte“) Ablagerungen wenig Wasserstoff ($n_{\text{H}}/n_{\text{C}} < 1$), werden zumeist bei hohen Temperaturen gebildet und sind schlecht entfernbar [133].

13.2.1 Verkokung mit Propan

Die Ergebnisse der Verkokung mit Propan sind in der Abbildung 13.5 wiedergegeben. Bei diesen ist die abgeschiedene Kohlenstoffmenge gegen die Verkokungstemperatur aufgetragen. Hierfür werden die Katalysatoren 15 % Propan in Inertgas mit einem Gesamtdurchsatz von 4000 GHSV für 30 Minuten ausgesetzt. Dabei können drei Abscheidungsgebiete identifiziert werden. Ab etwa 400 °C bis 500 °C ist ein Ansteigen der Kohlenstoffablagerung auf 0.55 mmol (0.35 % des zugeführten Kohlenstoffs), zwischen 500 °C und 620 °C eine einheitliche Kohlenstoffablagerung von 0.55 – 0.6 mmol und über 620 °C ein steiler Anstieg bis zu 6 mmol (3.8 % des zugeführten Kohlenstoffs) bei 770 °C erkennbar.

Um diesen Verlauf zu erklären, ist folgende Hypothese aufgestellt worden. Bei dieser Ablagerung laufen zwei verschiedene Prozesse nebeneinander ab. Der erste Prozess tritt ab etwa 400 °C auf und steigt bis zu einem maximalen Niveau an, das bei Temperaturen über 620 °C durch einen erst bei diesen Temperaturen ablaufenden Prozess signifikant übertroffen wird. Der erste Prozess bei niedrigen Temperaturen könnte eine Abscheidung von Kohlenstoff in den Poren bedeuten, da in diesen die Aufenthaltszeit länger ist. Diese würde nach der Blockade aller

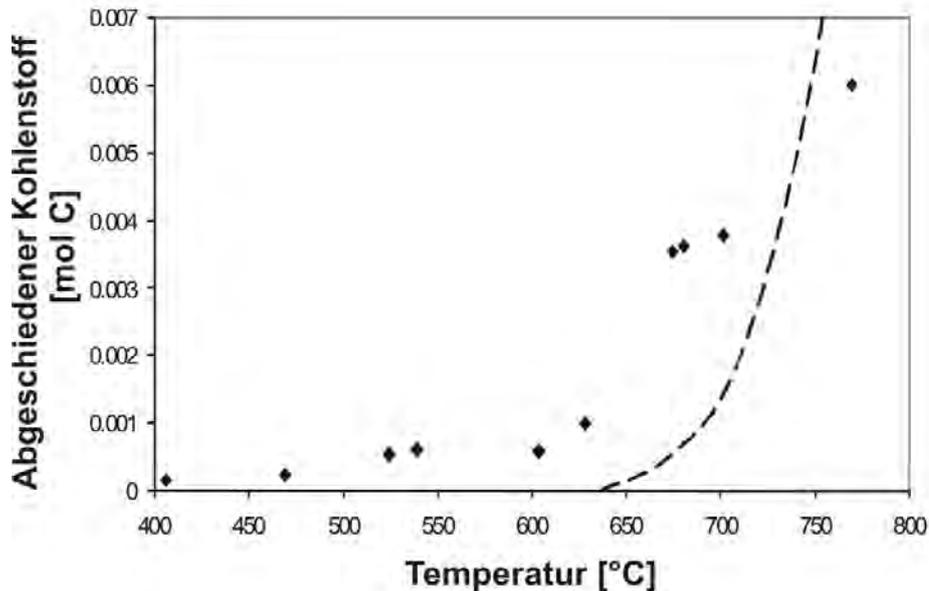


Abbildung 13.6: Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator durch 30minütige Pyrolyse von Propan: Vergleich Experiment (◆) und Simulation (---)

Poren bei einem charakteristischen Wert enden. Ab 620 °C könnte es sich um eine flächendeckende Abscheidung aus der Gasphase handeln.

In den folgenden Abschnitten wird dieser Ansatz überprüft.

13.2.1.1 Simulation der Kohlenstoffabscheidung

Zur Überprüfung der Hypothese der Gasphasenabscheidung bei hohen Temperaturen werden die Experimente unter Verwendung erprobter Mechanismen modelliert.

Die Kohlenstoffabscheidung über 620 °C kann durch die Kopplung zweier Simulationen modelliert werden: Der Zerfall des verdünnten Propan im Kanal wird mit DETCHEM^{CHANNEL} zweidimensional mit einem Mechanismus von Norinaga et al. [135] simuliert. Dieser Mechanismus besteht aus 227 Molekülartern in 827 Reaktionen, die zum großen Teil reversibel sind. Er ist für die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen bei 0,02 bis 0,15 bar und 900 °C entwickelt worden. Aus den Ergebnisdateien dieser Simulation werden die Konzentrationen von fünf Schlüsselintermediaten (Methan, Ethen, Ethin, Benzol und Wasserstoff) ausgelesen.

Die Kohlenstoffbildung auf der Oberfläche aus diesen Intermediaten wird nach den Ablagerungsgesetzen von Li et al. [136] in einer eindimensionalen Simulation mit DETCHEM^{BATCH} berechnet. In diesen Ablagerungsgesetzen fördern Methan, Ethen, Ethin und Benzol die Verkokung; Wasserstoff inhibiert sie. Die Ablage-

13 Katalysatordeaktivierung

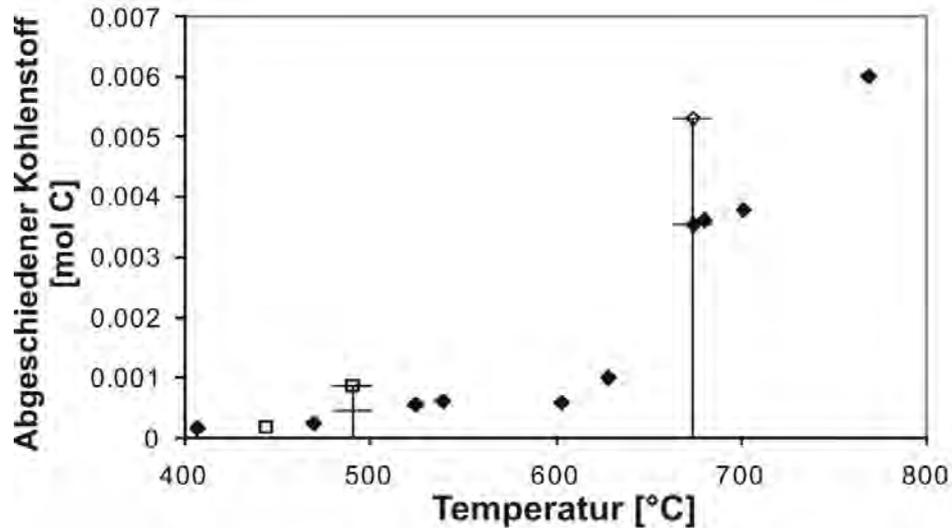


Abbildung 13.7: Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator durch Pyrolyse von Propan: Einfluss der Abscheidungszeit: \blacklozenge 30 Minuten, \diamond 45 Minuten, \square 1 Stunde

zungsgesetze wurden anhand von Experimenten zur Infiltration von Kohlenstoff-faserfilzen bei 0.2 bis 0.3 bar und 1095 °C entwickelt.

Der Vergleich der Ergebnisse der Experimente mit denen der Simulation ist in Abbildung 13.6 dargestellt. Die Tendenz der Abscheidung über 600 °C wird richtig wiedergegeben. Die Ablagerung unter 600 °C erfasst diese Modellierung jedoch nicht, so dass anzunehmen ist, dass er nicht aus Molekülen stammt, die durch Pyrolysereaktionen in der Gasphase gebildet werden.

13.2.1.2 Einfluss der Abscheidungszeit auf die Kohlenstoffmenge

Um zu überprüfen, ob es sich bei dem bei Temperaturen unter 620 °C erreichten Plateau um einen durch die Poren verursachten Grenzwert handelt, werden drei der Experimente mit Propan mit einer abweichenden Abscheidungsdauer durchgeführt. Abbildung 13.7 zeigt den Vergleich zwischen den Abscheidungen nach 30 Minuten mit den längeren Abscheidungsauern. Aufgrund der Kohlenstoffmenge, die innerhalb einer Stunde bei 444 °C abgeschieden wurde, kann noch kein Trend festgestellt werden. In diesem Temperaturbereich sind die abgeschiedenen Mengen für eine Aussage zu niedrig. Im mittleren Temperaturbereich (bei 490 °C) hingegen kann bei einer als linear angenommenen Zunahme der Verkokung mit der Zeit eine Verdoppelung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge bei Verdoppelung der Reaktionszeit abgeschätzt werden.

Damit handelt es sich bei der Kohlenstoffablagerung unter 620 °C nicht um eine Verstopfung der Poren.

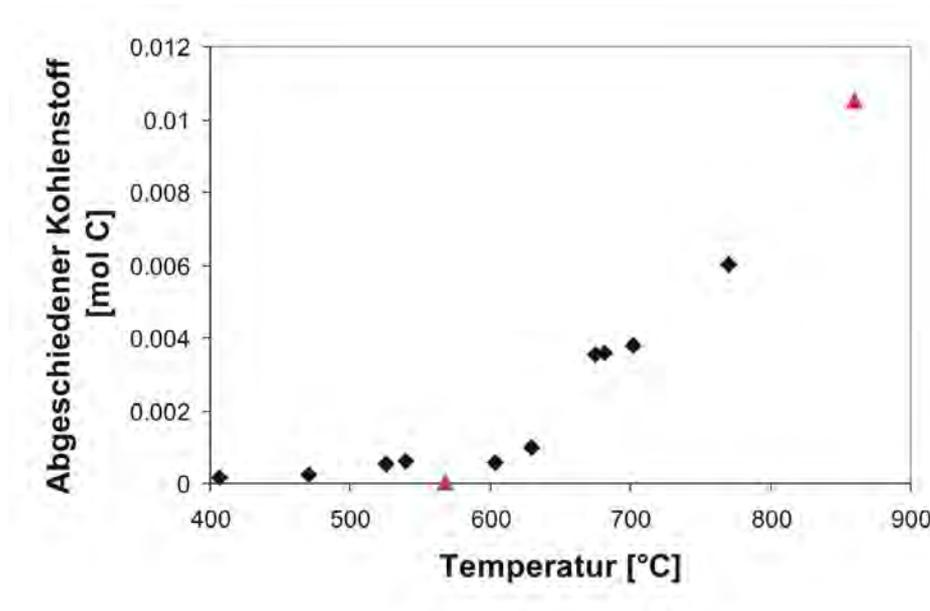


Abbildung 13.8: Kohlenstoffabscheidung auf dem Monolithen durch 30minütige Pyrolyse von Propan: Vergleich Washcoat mit (◆) und ohne (▲) Katalysator

Auch bei hohen Temperaturen um 675 °C ist eine lineare Steigerung mit der Zeit zu sehen – bei Verlängerung der Verkokungszeit auf 45 Minuten wird eine Steigerung um 50 % (von 3.5 mmol auf 5.3 mmol) beobachtet.

13.2.1.3 Einfluss des Trägers

In weiteren Versuchen wird untersucht, ob die Abscheidung durch den Katalysator Rhodium oder durch den Washcoat ausgelöst wird.

In Abbildung 13.8 wird die temperaturabhängige Ablagerung auf den Katalysatoren mit der auf einem nur mit Washcoat beschichteten Wabenkörper verglichen.

Ein möglicher Einfluss des Washcoats auf die Kohlenstoffablagerung unter 600 °C kann ausgeschlossen werden, da auf dem nur mit Washcoat beschichteten Monolithen zwar bei hohen Temperaturen die erwartete Menge Kohlenstoff gefunden wird (0.01 mol bei 860 °C), jedoch nicht im mittleren Temperaturbereich (0.00005 mol bei 568 °C). Daraus wird die Annahme abgeleitet, dass die Kohlenstoffablagerung bei hohen Temperaturen durch Reaktionen in der Gasphase und bei allen Temperaturen durch eine katalysierte Zersetzung an den Rhodiumatomen an der Oberfläche stattfindet.

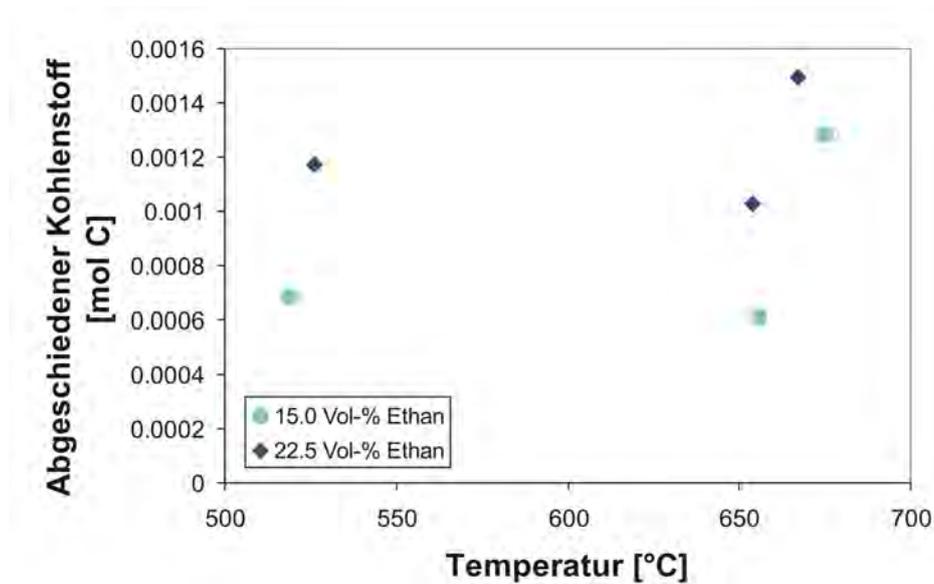


Abbildung 13.9: Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator durch 30minütige Pyrolyse von Ethan: Einfluss der Konzentration (● 15 Vol-% Ethan, ◆ 22.5 Vol-% Ethan)

13.2.2 Verkokung mit Ethan

Für die Verkokungsversuche mit Ethan wurden zwei verschiedene Eduktzusammensetzungen gewählt. Im Fall der ersten Zusammensetzung wurde dem Reaktor dieselbe molare Stoffmenge zugeführt wie im Fall der Verkokungsexperimente mit Propan (d. h. 15 % Ethan), die andere Zusammensetzung enthielt die gleiche Menge an Kohlenstoffatomen wie im Fall des Propans. Hier gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder wird der Gasdurchsatz konstant gehalten und die Ethankonzentration erhöht oder umgekehrt bei konstant gehaltener Konzentration der Durchsatz an Ethan um 50 % gegenüber den Versuchen mit Propan erhöht. Es wurde die Alternative mit der erhöhten Ethankonzentration gewählt. Die Zusammensetzung kann der Tabelle 13.1 entnommen werden. Abbildung 13.9 und Abbildung 13.11 zeigen, dass die Verkokung zwischen 500 °C und 650 °C bei gleicher Konzentration in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie bei Propan. Im Falle der höheren Konzentration wird mehr Kohlenstoff abgeschieden.

Bei Temperaturen über 660 °C laufen bei Ethan wie auch bei Propan Pyrolysereaktionen ab.

13.2.3 Verkokung mit Methan

Die Experimente zur Verkokung des Katalysators mit Methan sind, wie auch die Experimente mit Ethan, mit zwei verschiedenen Zusammensetzungen durchge-

Tabelle 13.1: Zusammensetzung der Gasmischungen für die Verkokungsexperimente; Durchsatz ϕ in mmol/min

Alkan	ϕ_{Inertgas}	ϕ_{Alkan}	ϕ_{C}	ϕ_{gesamt}	x_{Alkan}
Propan	7.23	1.28	3.83	8.51	0.150
Ethan	7.23	1.28	2.55	8.51	0.150
Ethan	6.57	1.92	3.83	8.49	0.225
Methan	7.23	1.28	1.28	8.51	0.150
Methan	7.23	3.83	3.83	11.06	0.346

führt worden, die in Tabelle 13.1 zusammengefasst sind. Zum einen wurde dieselbe molare Stoffmenge verwendet, zum anderen wurde der Inertgasfluss konstant gehalten und der Methandurchsatz im Vergleich zum Propandurchsatz verdreifacht.

Die Ergebnisse der Verkokungsversuche mit Methan werden in der Abbildung 13.10 gezeigt. Obwohl Methan aufgrund seiner höheren Bindungsenergie in den Wasserdampfreformierungsexperimenten mit und ohne Katalysator eine deutlich niedrigere Reaktivität sowohl auf der Oberfläche als auch in der Gasphase zeigte, erfolgt auch bei Methan überraschend eine Verkokung, deren Größenordnung ähnlich der ist, die in den Experimenten mit Ethan und Propan bei Temperaturen unter 620 °C erreicht wird (Abbildung 13.11). Die abgeschiedene Menge ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 530 °C - 680 °C mit Schwankungen konstant. Hier scheint die Konzentrationsabhängigkeit vernachlässigbar zu sein bzw. sie wird bei den Messungen mit 34.6 Vol-% Methan möglicherweise durch die kürzere Kontaktzeit ausgeglichen. Aufgrund der Reaktionsträgheit des Methans in der Gasphase bleibt die abgeschiedene Kohlenstoffmenge auch bei höheren Temperaturen konstant.

Während eines Verkokungsexperiments mit Methan sind dem Reaktorabgas mehrere Proben entnommen und mit dem Gaschromatographen analysiert worden, die einen (aufgrund des niedrigen Gehaltes) stark schwankenden Wasserstoffgehalt von im Mittel $\sim 0.65\%$ zeigen.

Simulationen mit DETCHEM^{SURFPROBE} [75], das die Oberflächenbedeckung unter Verwendung des entwickelten Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Methan für eine Umgebung ohne Stoffaustausch nach außen simuliert, zeigen, dass die Oberfläche zu mehr als 99% mit Kohlenstoff bedeckt sein kann und damit die Verkokung auch theoretisch möglich ist.

13.2.4 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen wird gefolgert und zusammenfassend angenommen, dass es sich bei der beobachteten Kohlenstoffabscheidung um zwei Prozesse handelt. Bei Verwendung von Propan und Ethan wird bei Temperaturen über 620 °C bzw.

13 Katalysatordeaktivierung

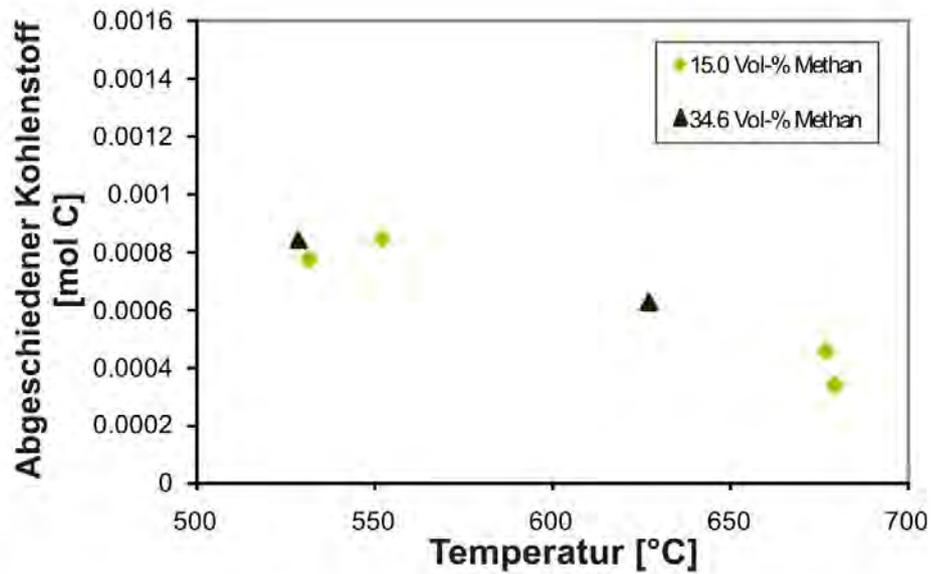


Abbildung 13.10: Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator durch 30minütige Pyrolyse von Methan: Einfluss der Konzentration (◆ 15 Vol-% Methan, ▲ 34.6 Vol-% Methan)

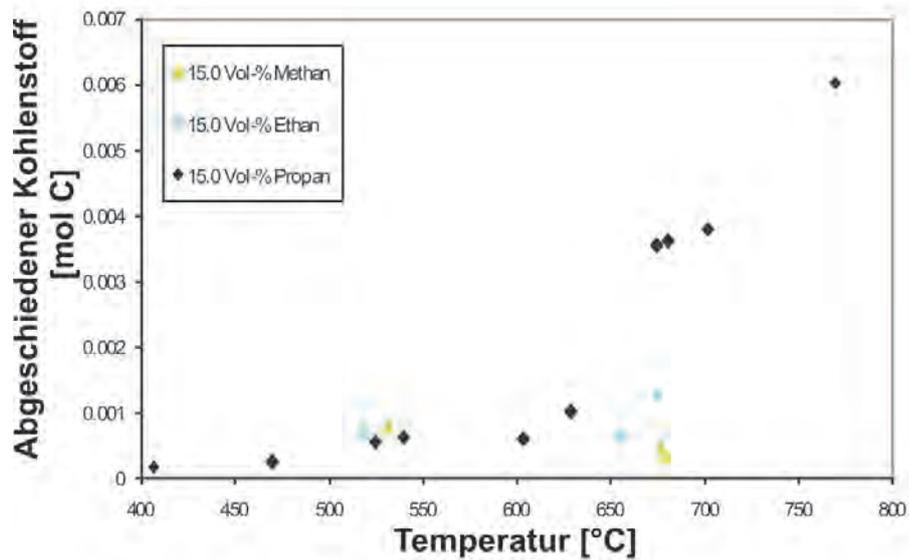


Abbildung 13.11: Vergleich der Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator durch 30minütige Pyrolyse von jeweils 15 Vol-% ▲ Methan, ● Ethan und ◆ Propan

13.3 Veränderung der Katalysatoraktivität

660 °C (für Ethan) Kohlenstoff aus in homogenen Reaktionen gebildeten Precursormolekülen abgeschieden.

Bei allen Alkanen und Temperaturen läuft ein zweiter Prozess ab, der mit der Zersetzung der Alkane an den katalytisch-aktiven Zentren beginnt. Diese katalysierte Kohlenstoffabscheidung ist abhängig von:

1. Verweilzeit
2. Konzentration der Alkane im Zulauf
3. Anzahl der aktiven Zentren

Die Abscheidung ist für Temperaturen über 500 °C nicht oder nur leicht von der Temperatur abhängig. Sobald ein anderer Reaktionspfad beschritten wird (z. B. Pyrolyse in der Gasphase) spielt dieser Prozess nur eine untergeordnete Rolle.

13.3 Veränderung der Katalysatoraktivität

Nachdem im Abschnitt 13.2 die gezielte Einstellung eines vorgegebenen Verkokungsgrades untersucht worden ist, werden im Folgenden die Ergebnisse der Messung der Aktivität während des Langzeitversuchs aus Abschnitt 13.1 und die Änderung der Aktivität durch die gezielte Verkokung verglichen.

13.3.1 Vergleich Langzeitmessung mit gezielter Verkokung

Mit einem Katalysator, der 30 Minuten lang in Propan bei 540 °C deaktiviert wurde, wurden Experimente zur Wasserdampfreformierung mit Propan bei S/C 1 und 525 °C durchgeführt, um einen Vergleich zwischen der gezielten Verkokung und der Verkokung während des Langzeitversuchs aus Abschnitt 13.1 anzustellen.

Nach der ersten Messung wurde bei diesem Versuch die Temperatur zwischenzeitlich für zwei Stunden auf 680 °C erhöht, um zu testen, ob dies zu einer Verbesserung oder einer weiteren Abnahme der katalytischen Aktivität führt. Abbildung 13.12 vergleicht diese Umsätze mit denen des Langzeitexperiments. Es zeigt sich, dass der Umsatz vor der Temperaturerhöhung in einer Größenordnung liegt, die im Langzeitexperiment etwa nach 342 h (~15 Tage) erreicht wird. Nach dem Abkühlen des Katalysators von 680 °C auf 525 °C ist die Aktivität weiter herabgesetzt worden und liegt noch leicht unter dem Wert, der beim letzten Messwert der Langzeitmessung erreicht wird.

Der analoge Vergleich für die Methanselektivität ist in der Abbildung 13.13 dargestellt. Die Methanselektivität, die mit dem verkokten Katalysator vor der Temperaturerhöhung erreicht wird, wird in der Langzeitmessung nach etwa 238 h (~10 Tage) erreicht. Die nach der Temperaturerhöhung gemessene Selektivität wird am Ende der Langzeitmessung (d. h. ~16 Tage) erreicht.

13 Katalysatordeaktivierung

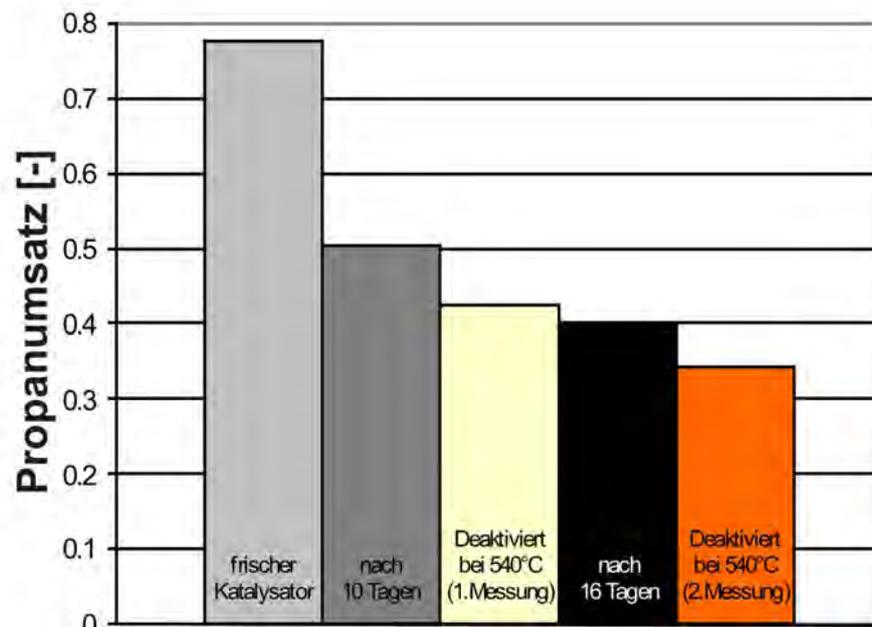


Abbildung 13.12: Gezielte Verkokung: Vergleich der Umsätze des Katalysators aus Abschnitt 13.1 nach unterschiedlichen Einsatzdauern mit denen eines bei 540°C in Propan verkokten Katalysators vor (1. Messung) und nach (2. Messung) einer zwischenzeitlichen Temperaturerhöhung bei der Wasserdampfpreformierung von Propan mit S/C 1 und 525°C.

13.3 Veränderung der Katalysatoraktivität

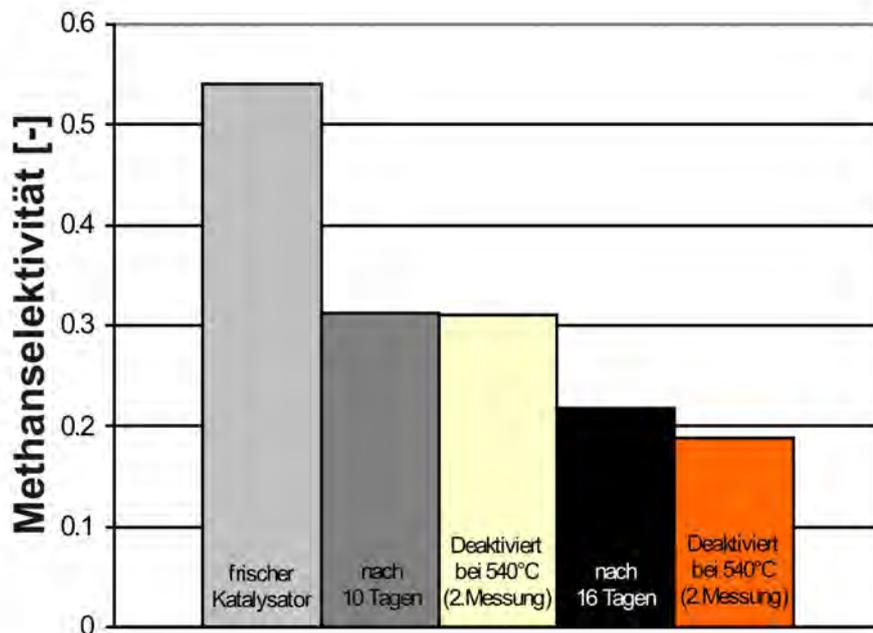


Abbildung 13.13: Gezielte Verkokung: Vergleich der Methanselectivitäten des Katalysators aus Abschnitt 13.1 nach unterschiedlichen Einsatzdauern mit denen eines bei 540 °C in Propan verkochten Katalysators vor (1. Messung) und nach (2. Messung) einer zwischenzeitlichen Temperaturerhöhung bei der Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 1 und 525 °C.

13 Katalysatordeaktivierung

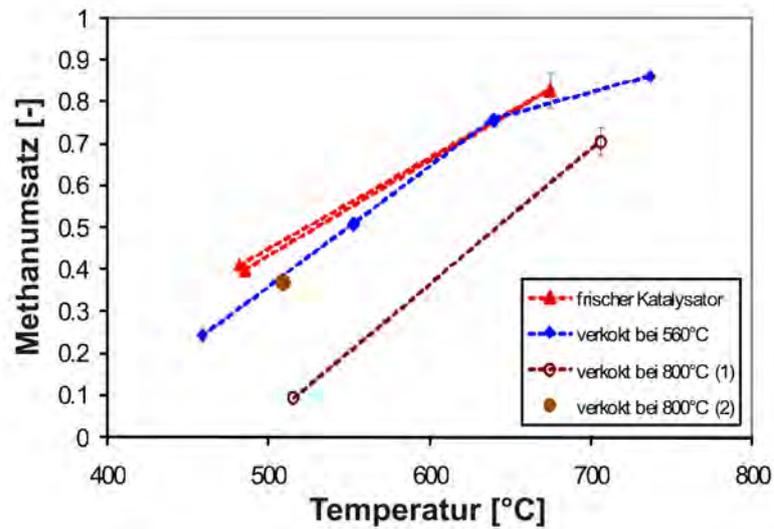


Abbildung 13.14: Wasserdampfreformierung von Methan mit S/C 2.5 und 3 cm Katalysatorlänge: Vergleich des Methanumsatzes zwischen einem frischen, einem jeweils bei 560 °C und einem bei 800 °C mit Propan verkokten Katalysator.

13.3.2 Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Verkokung

Um die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Grad der Verkokung zu untersuchen, wurde die Wasserdampfreformierung von Methan mit S/C 2.5 und 3 cm Katalysatorlänge gewählt, da unter diesen Bedingungen der Umsatz kontinuierlich über einen größeren Temperaturbereich ansteigt und Abweichungen so besser sichtbar sind. Verglichen mit dem frischen Katalysator ist die Aktivität zweier zuvor in Propan bei 560 °C bzw. 800 °C jeweils für 30 Minuten deaktivierten Katalysatoren in den ersten Messungen (im Temperaturbereich 450 - 520 °C), wie Abbildung 13.14 zeigt, deutlich erniedrigt, wobei der bei 800 °C verkokte nur noch eine sehr geringe Aktivität hat (in der Abbildung als 800 °C(1) bezeichnet). Mit steigenden Temperaturen nimmt der anfängliche Unterschied zwischen dem bei 560 °C verkokten und dem frischen Katalysator ab. Der Umsatz des bei 800 °C verkokten Katalysators steigt ebenfalls mit steigender Temperatur, erreicht aber nicht die Werte der anderen Messungen.

In Abbildung 13.15 ist zu erkennen, dass der Grad der Verkokung keinen Einfluss auf die Selektivität hat. Dies bestätigt die Beobachtung der Langzeitmessung, bei der das Verhältnis CO/CO₂ durch die Deaktivierung nicht geändert wird. Damit tritt bei der Verkokung nach der selektiven Deaktivierung, die die Methanbildung unterbindet, eine unselektive auf.

13.3 Veränderung der Katalysatoraktivität

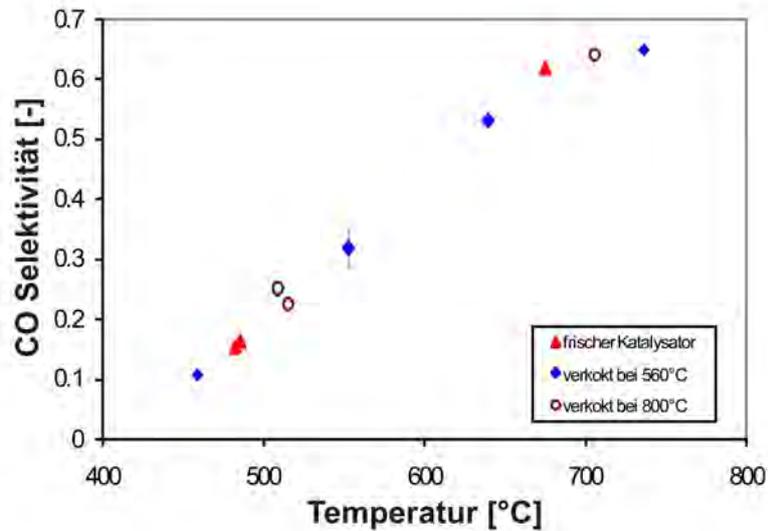


Abbildung 13.15: Wasserdampfreformierung von Methan mit S/C 2.5 und 3 cm Katalysatorlänge: Vergleich der CO-Selektivität zwischen einem frischen, einem jeweils bei 560 °C und einem bei 800 °C in Propan verkochten Katalysator.

13.3.3 Regenerationsfähigkeit des Katalysators

In Abbildung 13.14 im Abschnitt 13.3.2 ist zu erkennen, dass der Katalysator – sofern er nicht unter Verkokungsbedingungen betrieben wird – während des Prozesses bei hohen Temperaturen die Aktivität des frischen Katalysators erreichen kann.

Um zu testen, ob der Unterschied zwischen den Katalysatoren bei der Rückkehr zu niedrigeren Temperaturen wieder auftritt oder ob es sich um eine dauerhafte Regeneration handelt, wird bei der in Abschnitt 13.3.2 gezeigten Messung mit dem bei 800 °C verkochten Katalysator (Bezeichnung „verkokt bei 800 °C (1)“) die Temperatur bei der Wasserdampfreformierung von Methan für 90 Minuten auf 900 °C erhöht. Anschließend wird mit 510 °C erneut die Temperatur der ersten Messung eingestellt. Es zeigt sich, dass der Methanumsatz von 9.2 % auf 36.9 % steigt (Bezeichnung „verkokt bei 800 °C (2)“) und damit beinahe den Umsatzgrad des frischen Katalysators (40.9 %) erreicht (Abbildung 13.16). Die Selektivität ändert sich dabei erwartungsgemäß nicht, da im Gegensatz zu den Experimenten in Abschnitt 13.1 kein Methan produziert werden kann.

13 Katalysatordeaktivierung

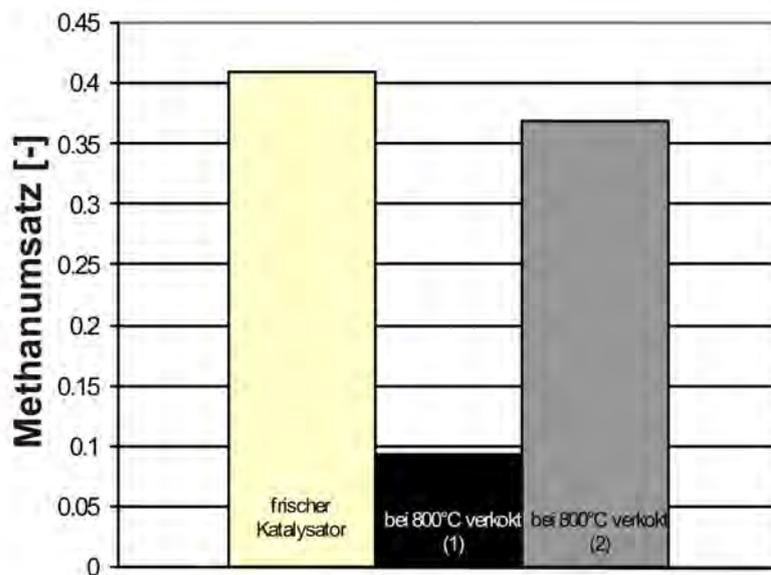


Abbildung 13.16: Wasserdampfreformierung von Methan mit S/C 2.5 und 3 cm Katalysatorlänge: Vergleich des Methanumsatzes zwischen einem frischen und einem bei 800 °C mit Propan verkochten Katalysator vor (bei 800°C verkocht (1)) und nach (bei 800°C verkocht (2)) einer Temperaturerhöhung auf 900 °C.

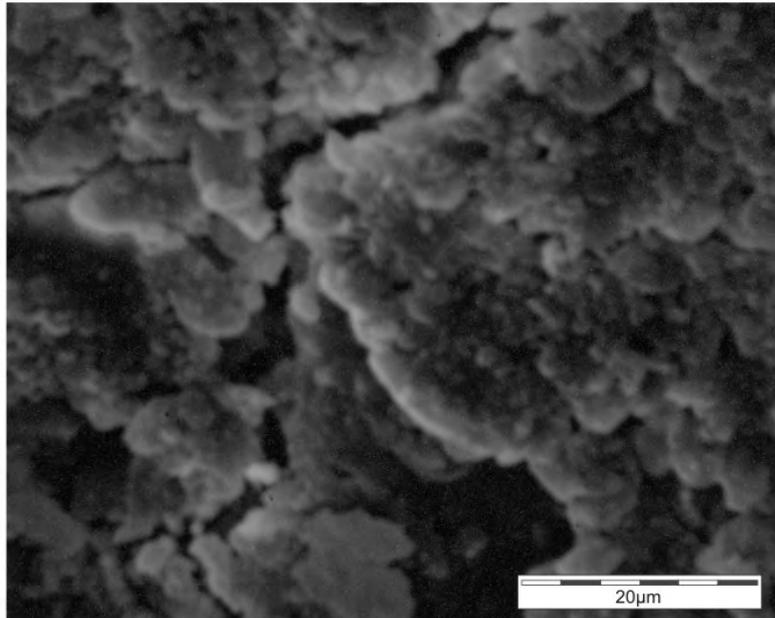


Abbildung 13.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines frischen Katalysators (1500fache Vergrößerung)

13.4 Untersuchung der Katalysatoren mit REM

Es wurden Aufnahmen des Katalysators in vier verschiedenen Zuständen gemacht:

- frisch (Abbildungen 13.17 und 13.18)
- mit Propan verkokt bei 570 °C (Abbildung 13.19)
- mit Propan verkokt bei 750 °C (Abbildungen 13.20 bis 13.22)
- aus 17tägigem Langzeitversuch (Abbildungen 13.23 und 13.24)

Sowohl die Aufnahmen des frischen als auch der verkokten Katalysatoren zeigen eine zerklüftete blumenkohlartige Oberfläche. Dies zeigt sehr deutlich die Oberflächenvergrößerung durch den Washcoat. Eine Ausnahme sind die Aufnahmen des bei 750 °C verkokten Katalysators. Hier werden zusätzlich spaghettiartige Fäden gefunden, die offen und verknäult auf der Oberfläche liegen. Deren Durchmesser beträgt etwa 100 bis 300 nm. Für den bei 570 °C verkokten Katalysator und den Katalysator der Langzeitmessung kann man die Ablagerung von sogenanntem „weißen Kohlenstoff“ (siehe Abschnitt 13.2) auf der Oberfläche annehmen.

Bei den Aufnahmen des Katalysators aus der Langzeitmessung entsteht der Eindruck, dass der Washcoat bei längerer Einsatzdauer glatter wird, d. h. es zu einer Verringerung der Oberfläche kommt.

13 Katalysatordeaktivierung

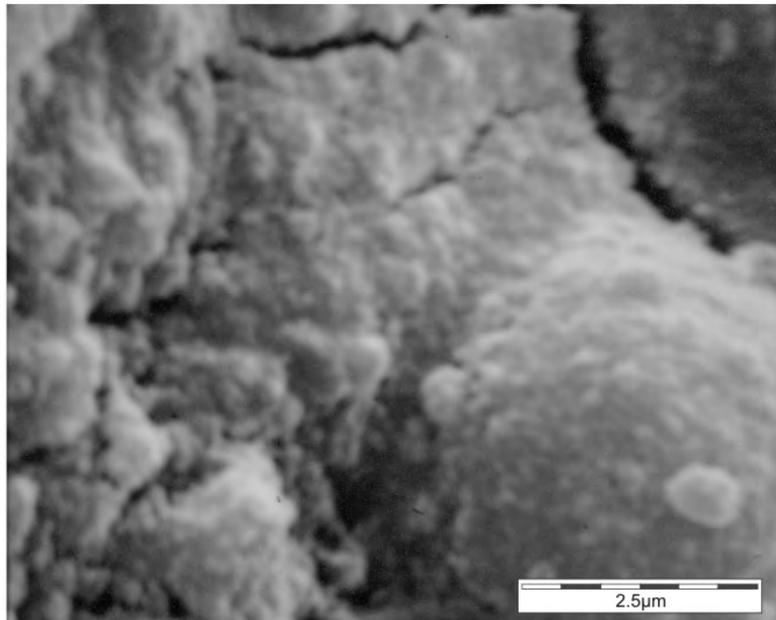


Abbildung 13.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines frischen Katalysators (12000fache Vergrößerung)

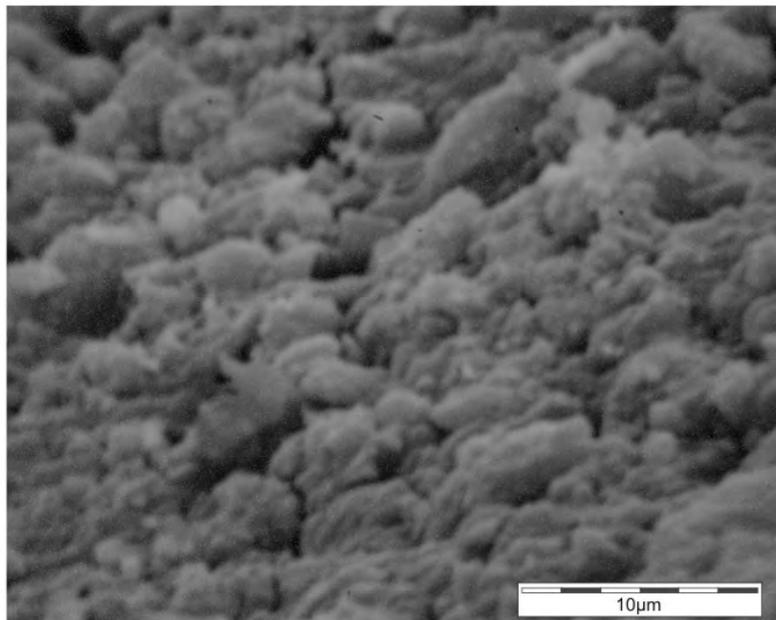


Abbildung 13.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines bei 570 °C mit Propan verkochten Katalysators (3000fache Vergrößerung)

13.4 Untersuchung der Katalysatoren mit REM

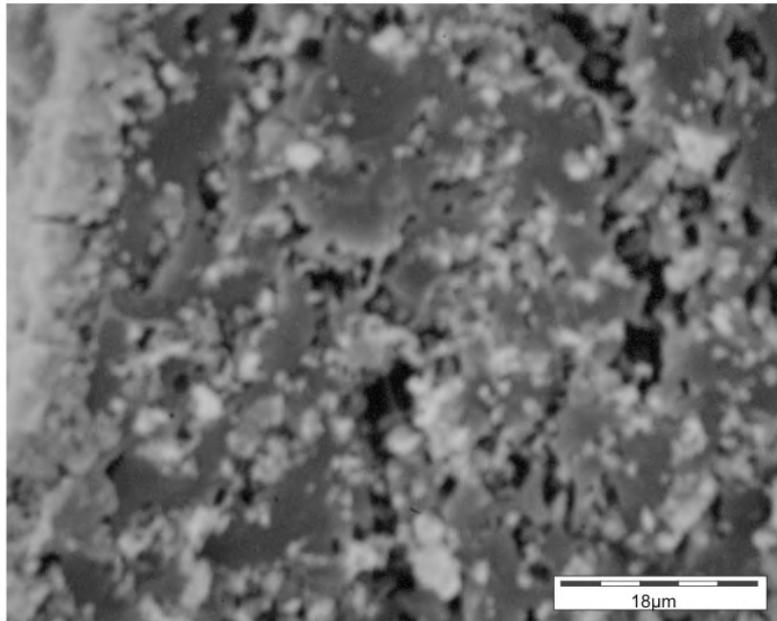


Abbildung 13.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines bei 750 °C mit Propan verkokten Katalysators (1500fache Vergrößerung)

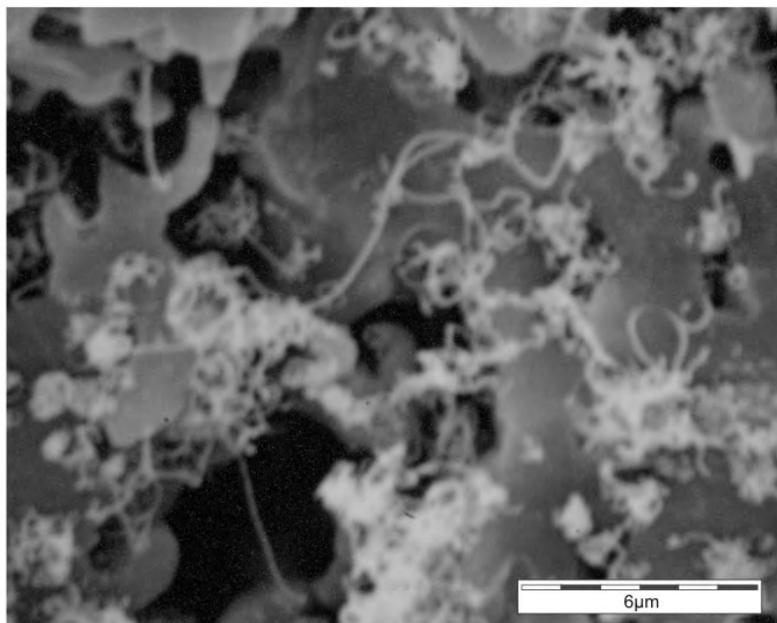


Abbildung 13.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines bei 750 °C mit Propan verkokten Katalysators (5000fache Vergrößerung)

13 Katalysatordeaktivierung

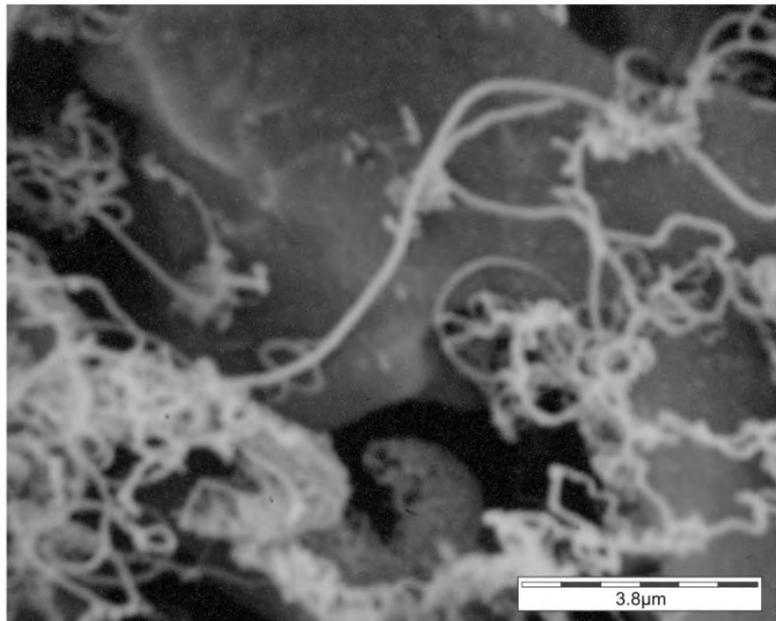


Abbildung 13.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines bei 750 °C mit Propan verkochten Katalysators (10000fache Vergrößerung)

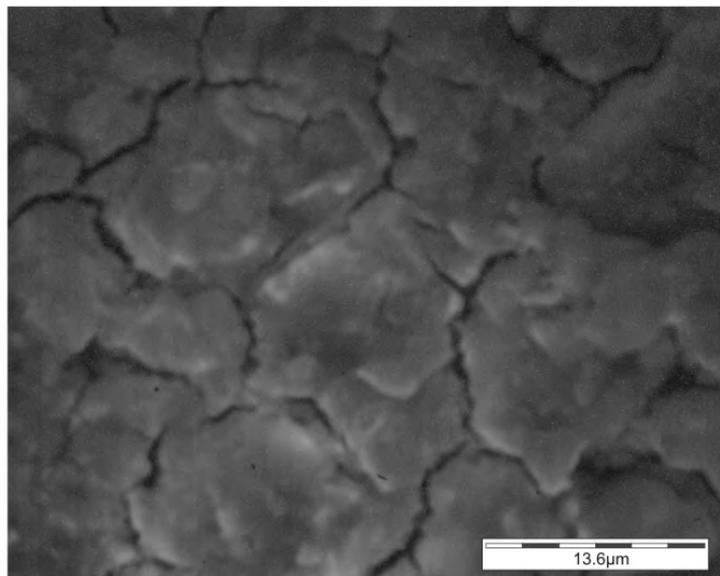


Abbildung 13.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines gebrauchten Katalysators (17 Tage Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 1) (2200fache Vergrößerung)

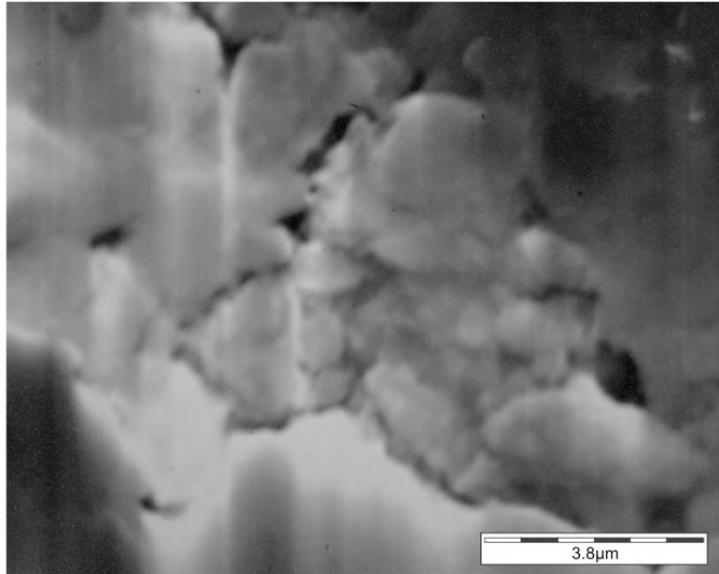


Abbildung 13.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines gebrauchten Katalysators (17 Tage Wasserdampfreformierung von Propan mit S/C 1) (8000fache Vergrößerung)

13.5 Untersuchung der Katalysatoren mit TEM/EELS/EDX

Für die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden folgende Katalysatoren (vergleichbar zu den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen) verwendet:

- frisch
- mit Propan verkocht bei 480 °C
- mit Propan verkocht bei 750 °C
- 17-tägiger Langzeitversuch

Für die TEM-Aufnahmen wird der Katalysator in einen Kunststoff eingegossen und so geschnitten, dass z. B. die Dicke des Washcoates und die Cordieritstege sichtbar sind (Abbildung 4.7). In der Abbildung 13.25 sind TEM-Aufnahmen der Schnitte des frischen Katalysators gezeigt. Auf ihnen sieht man die Struktur des Washcoates. Die unterschiedliche Helligkeit der beiden Aufnahmen liegt an der unterschiedlichen Dicke der geschnittenen Schichten. Rhodium ist auf keinem der Bilder identifizierbar und wird auch nicht mit EELS nachgewiesen. In EDX-Messungen, die bei der Firma Umicore durchgeführt wurden, wurde Rhodium nanodispers nachgewiesen [77].

13 Katalysatordeaktivierung

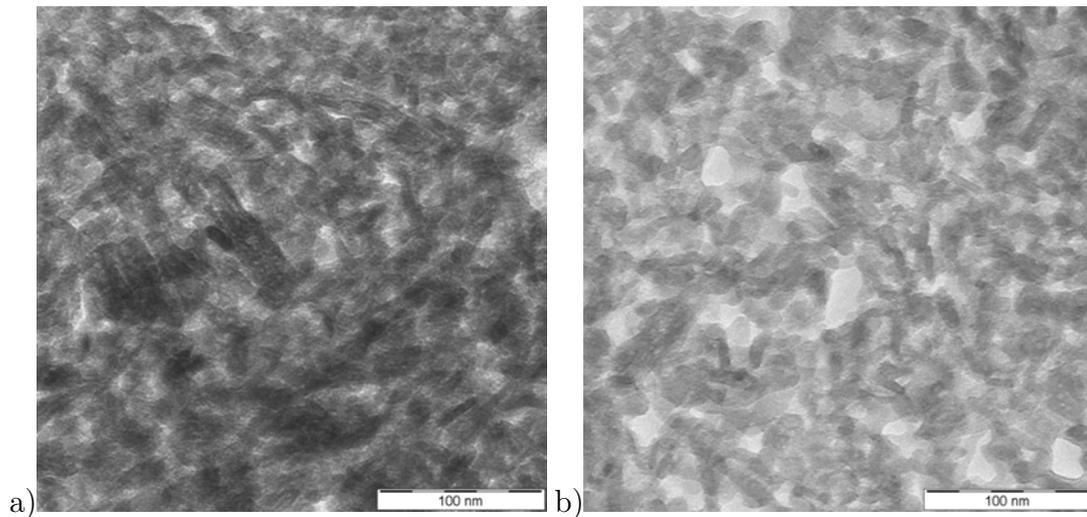


Abbildung 13.25: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Schnitte des Washcoats eines frischen Katalysators: a) dicke Scheibe b) dünne Scheibe (215000fache Vergrößerung)

Da auf diesen Aufnahmen der Katalysatoren keine Kohlenstoffstrukturen gefunden werden konnten, wurde ihre Präparation für die TEM-Analyse variiert. Mit dem bisher angewandten Präparationsverfahren wäre immer Kohlenstoff in den EELS-Messungen gefunden worden, da der verwendete Kunststoff ebenfalls Kohlenstoff enthält. Anstatt die makroskopische Katalysatorstruktur zu erhalten, wurde die Oberfläche der Kanäle nun vorsichtig entfernt, in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel aufgelöst und so auf einen perforierten Polymeruntergrund aufgetragen, dass der Kohlenstoff über den Löchern des Polymerfilms liegt. Bei der bei niedrigen Temperaturen verkokten Probe und bei der Probe aus dem Langzeitversuch wurde amorpher Kohlenstoff nachgewiesen, der auch im EELS bestätigt wurde (Abbildung 13.26). In der bei hohen Temperaturen verkokten Probe wurden filamentöse Ablagerungen gefunden (Abbildungen 13.27 und 13.28), die mittels EELS als graphitischer Kohlenstoff identifiziert wurden (Abbildung 13.29). Der Durchmesser der Filamente scheint jedoch mit mindestens 200 nm größer als der, der im REM gefundenen zu sein, zumal die Länge hier auf wenige μm begrenzt ist. Dies ist möglicherweise auf ein Zusammenfallen der Filamente durch das Auflösen und Trocknen zurückzuführen.

13.6 Diskussion

Aus Verkockungsexperimenten mit CO und im Vergleich zur Wasserdampfreformierung von Ethan schlossen Kneale et al. [137], dass vor allem die Boudouard-Reaktion (Gleichung 13.2) für die Kohlenstoffablagerung verantwortlich sei.

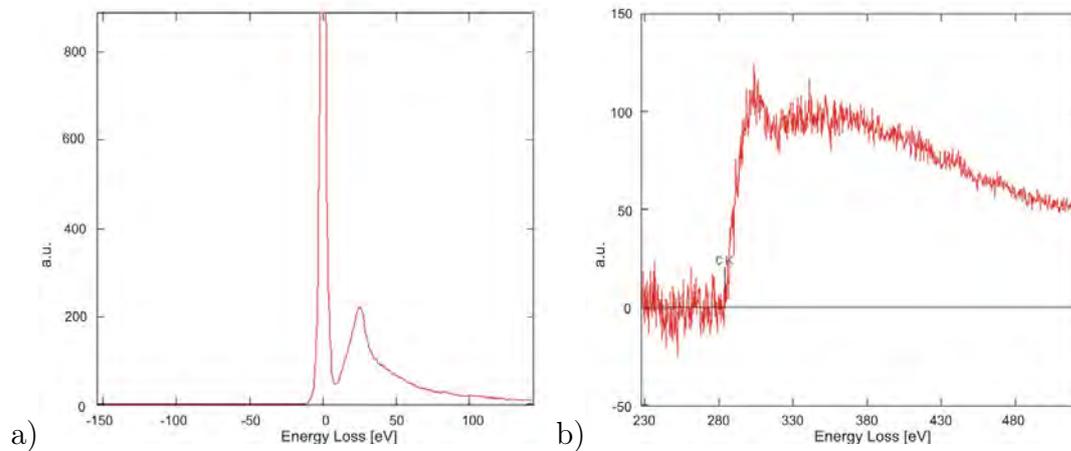
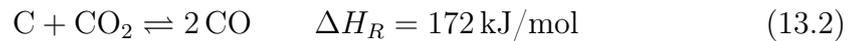


Abbildung 13.26: EELS des bei 480 °C in Propan verkokten Katalysators: amorpher Kohlenstoff (a) Niederverlustbereich, b) Anregung der kernnahen Elektronen)



Zwar widerspricht der Zerfall von CO nicht den hier vorgestellten Ergebnissen, jedoch ist CO nur eine von vielen kohlenstoffhaltigen Substanzen, die auf dem Katalysator zersetzt werden können. Alkane, Alkene etc. müssen ebenso berücksichtigt werden. Katalysatorgestützte Kohlenstoffablagerung durch Dissoziation des Alkans auf der Oberfläche eines Katalysators ist nicht unbekannt. Gemessen wurde sie für Propan und Butan an Rhodiumoberflächen bereits 1962 von Roberts [138]. McCarty et al. vermuteten dies für durch Promotoren stabilisierte Rhodiumkatalysatoren, jedoch zogen sie dafür nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Betracht [139].

Srimat et al. [140] berichten von Kohlenstoffablagerungen auf Rhodium durch CO₂-Reformierung bei 750 °C, wobei sie eine Zunahme der Kohlenstoffablagerung bei Erhöhung des Prozessdruckes beobachteten. Die Ergebnisse ihrer REM-Untersuchung ergaben für Nickel- und Rh/Na-Y-Katalysatoren Kohlenstofffilamente, wie sie auch in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten (Abbildungen 13.20 bis 13.22) nachgewiesen wurden. Für Rh/Al₂O₃ werden diese jedoch nicht gefunden. Dies lässt zum einen auf einen Einfluss des Trägers auf die Verkokung schließen. Im Prinzip steht dieses Resultat im Gegensatz zu den in Abschnitt 13.4 gezeigten Ergebnissen. Wenn man dagegen berücksichtigt, dass auch nach dem in Abschnitt 13.1 vorgestellten Langzeitversuch keine filamentösen Ablagerungen gefunden werden, ist dies ein weiterer Hinweis auf die bereits in Abschnitt 13.3.3 diskutierte Selbstreinigung des Katalysators während des Prozesses. Auch ohne Sauerstoff kann der Kohlenstoff entfernt werden. So berichten Kimura et al. von der Entfernung von Kohlenstoffablagerungen mit Wasserdampf

13 Katalysatordeaktivierung

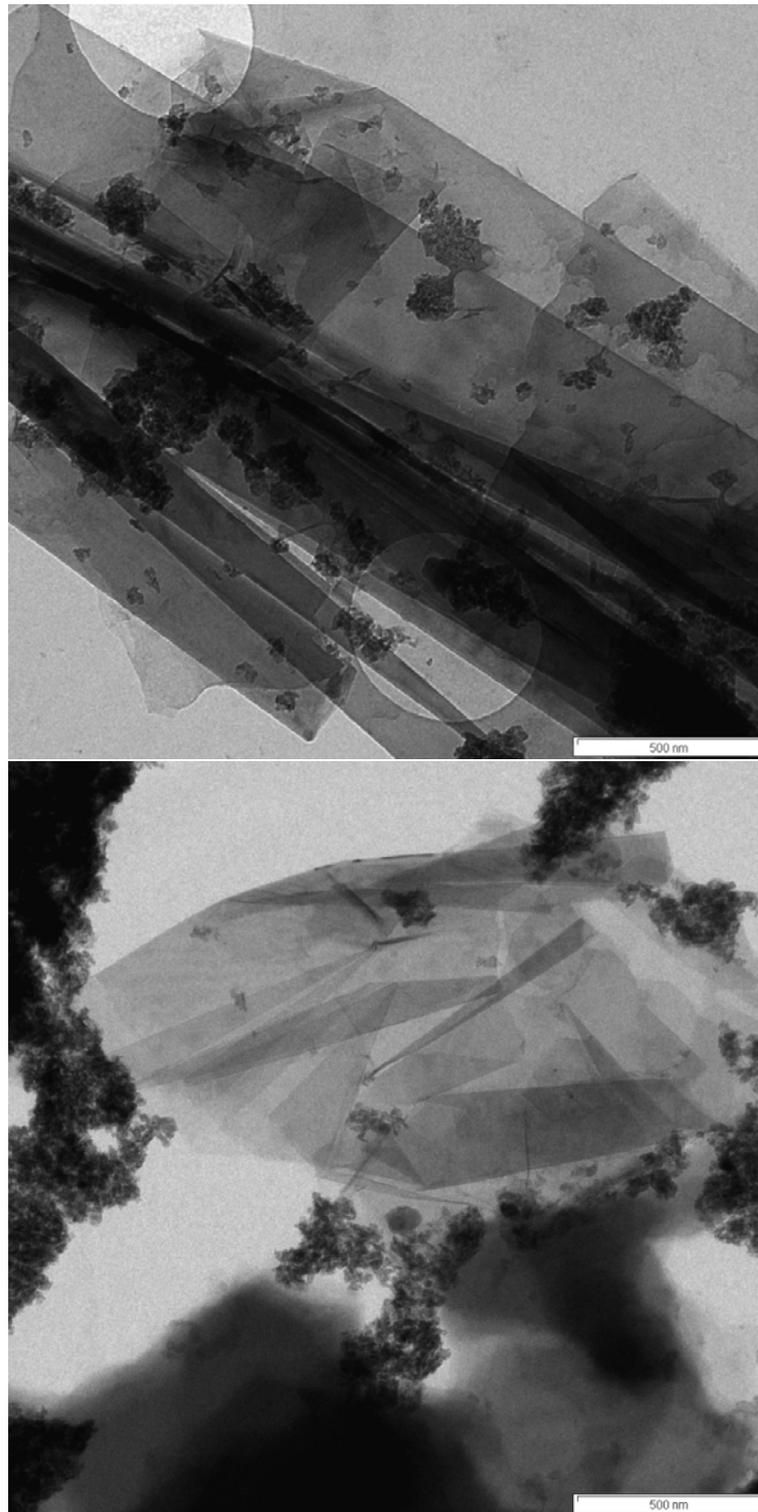


Abbildung 13.27: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von graphitischem und amorphem Kohlenstoff, der vom Katalysator gelöst und auf einem Polymerfilm abgeschieden wurde (46000fache Vergrößerung).

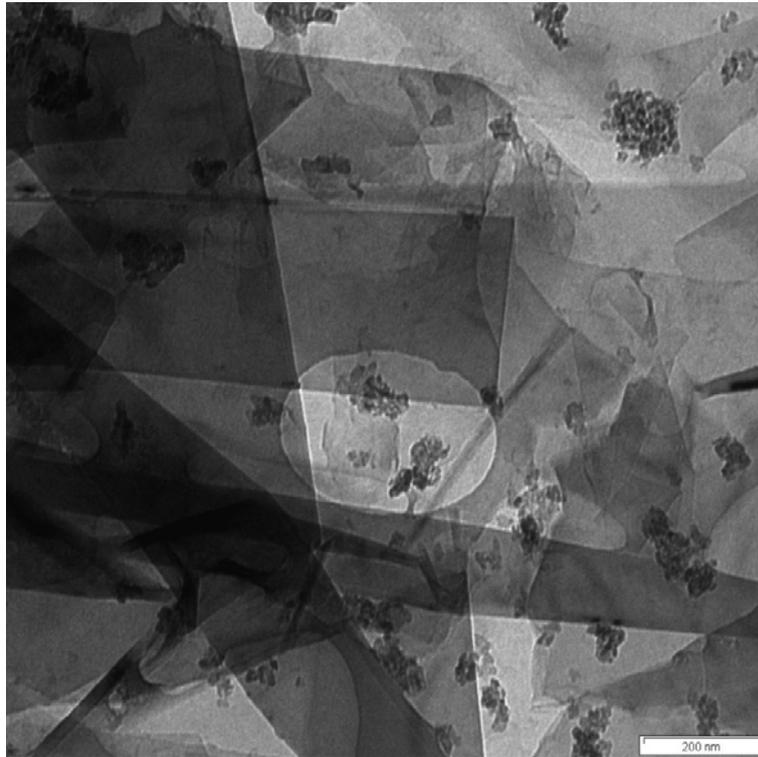


Abbildung 13.28: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von graphitischem und amorphem Kohlenstoff, der vom Katalysator gelöst und auf einem Polymerfilm abgeschieden wurde (72500fache Vergrößerung).

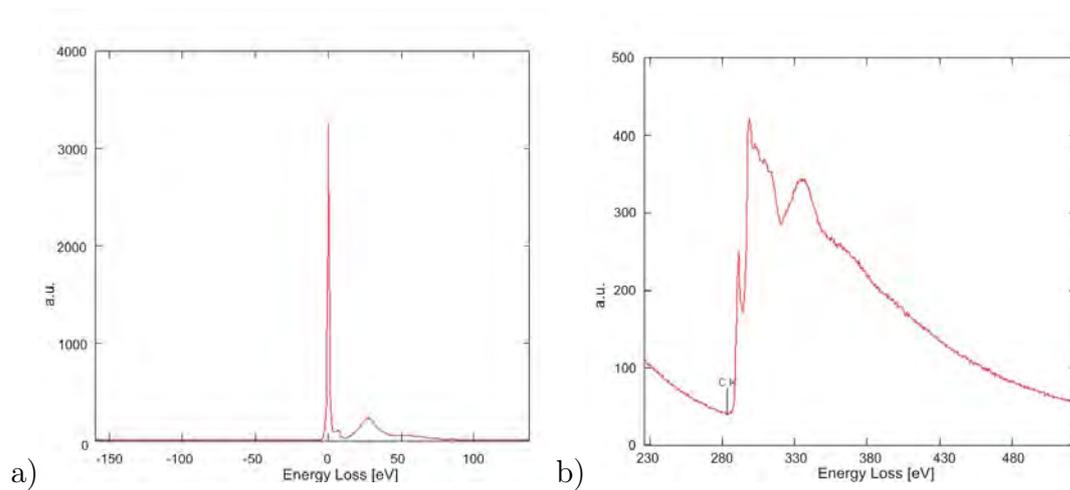


Abbildung 13.29: EELS des bei 750 °C in Propan verkochten Katalysators: graphitischer Kohlenstoff (a) Niederverlustbereich, b) Anregung der kernnahen Elektronen)

13 Katalysatordeaktivierung

bei 900 °C [141].

In der Literatur wird die Bildung von CNT (Kohlenstoffnanoröhren, *engl.* Carbon Nanotubes) an Nickel als katalytischer Mechanismus beschrieben [142]. Dieser Mechanismus besteht aus den reversiblen Schritten Adsorption von Methan, schrittweiser Methanzerfall in CH_x ($x = 0, 1, 2, 3$) und H , assoziativer Desorption von Wasserstoff, Diffusion des Kohlenstoffes ins Metall, Diffusion durchs Metall, Anreicherung in einer Grenzschicht und Bildung von Gitterkohlenstoff. Der gemessene Wasserstoff in Abschnitt 13.2.3 ist ein Hinweis auf ein mögliches Auftreten dieses Mechanismus. Helveg et al. [7] beobachten (bei Nickel), dass durch die Bildung der Kohlenstofffilamente Nickel abgelöst und beim weiteren Wachsen mittransportiert wird. In den TEM-Aufnahmen 13.27 und 13.28 wird jedoch kein Rhodium gefunden. Möglicherweise ist auch der unbekannt Promotor oder, wie bei Rostrup-Nielsen et al. [143], eine Verunreinigung der Ausgangspunkt für das Filamentwachstum.

Die Änderung der Aktivität während des Langzeitversuchs kann in erster Näherung mathematisch mit einem Ansatz beschrieben werden, der analog einer reversiblen Reaktion erster Ordnung ist.

Bei näherer Betrachtung von Abbildung 13.1 fällt auf, dass die Verkokung erst nach einer Induktionszeit beginnt. Dies kann auf zwei Arten erklärt werden: Entweder mit der Annahme, dass die Oberfläche anfänglich entlang der Strömung gleichmäßig verkocht wird, bis ein kritischer Verkokungsgrad überschritten ist; weitere Kohlenstoffablagerungen können nun den Umsatz erniedrigen. Wahrscheinlicher ist, dass die Verkokung durch ein zufälliges Ereignis induziert wird. Dies kann eine Druckschwankung sein, ein kurzzeitiges Absinken der Wasserdampfkonzentration, ein Abweichen der Temperatur oder eine spontane Kohlenstoffansammlung auf der Oberfläche.

14 Zusammenfassung und Ausblick

14.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung eines Reaktionsmechanismus für die Wasserdampfreformierung von Erdgas mit einem industriellen Rhodiumkatalysator der Firma Umicore.

Die Entwicklung und Validierung erfolgt anhand kinetischer Experimente. Dazu wurde ein Reaktorsystem im Labormaßstab geplant und aufgebaut, das sowohl den Anforderungen der Wasserdampfreformierung als auch denen der späteren Deaktivierungsexperimenten genügt. Entsprechend den Anforderungen des jeweiligen Prozesses kann in diesem System zwischen einem großen Verdampfer und einer kleinen Mischkammer geschaltet werden. Der Reaktor besteht komplett aus keramischen Materialien und wird von einem Schalenofen fast vollständig umschlossen. Damit in den Simulationen die experimentellen Bedingungen sinnvoll umgesetzt werden können, wurde eine Wabenform als Grundgerüst für den Katalysator gewählt. Die Zusammensetzung des Gases am Reaktorausgang wird entweder mit einem Gaschromatographen oder zeitaufgelöst mit einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert.

In den Experimenten zur Wasserdampfreformierung von Methan kommt es unter 350 °C zu den ersten Umsätzen. Methan wird bei etwa 600 °C zu 50 % und bei Temperaturen über 800 °C zu mehr als 90 % umgesetzt, wobei der Umsatz mit steigendem S/C und cpsi steigt.

Aus diesen Experimente und aus Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus entwickelt. Er besteht aus 44 Einzelschritten zwischen 6 Gasphasen- und 12 Oberflächenspezies.

Die ersten Umsätze bei der Wasserdampfreformierung der höheren Alkane finden bereits unter 300 °C statt. 50 % Umsatz wird bei etwa 450 °C und Umsätze >90 % werden bei 550 °C erreicht.

Aus Experimenten zur Wasserdampfreformierung mit Ethan, Propan und Butan sind den Methanmechanismus ergänzende Zerfallsschritte implementiert worden.

Neben den katalysierten Reaktionen wurde auch die Umsetzung der Alkane in der Gasphase mit einem unbeladenen Wabenkörper studiert. Es zeigte sich, dass Methan im untersuchten Temperaturbereich nicht durch homogene Reaktionen umgesetzt wird. Die Umsatzkurve der höheren Alkane ist, verglichen mit der ka-

talysierten Reaktion, um 300 K zu höheren Temperaturen verschoben. Produziert werden dabei vor allem ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Fünf detaillierte Mechanismen aus verschiedenen Literaturquellen wurden hierfür getestet. Für weitere Simulationen wurde der Mechanismus von Quiceno et al. [33] ausgewählt, da er die experimentellen Ergebnisse am besten wiedergibt. Bei der Untersuchung der Gasphase zeigt sich, dass das Vorhandensein eines Washcoats die Produktselektivität hin zu thermodynamisch stabileren Produkten verschiebt.

Die Kombination aus C₁-Mechanismus und Zerfallsschritten der höheren Alkane für die Oberflächenreaktionen mit einem Gasphasenmechanismus ermöglicht es, nicht nur die Ergebnisse der Wasserdampfreformierung der Einzelgase, sondern auch die Wasserdampfreformierung von Erdgas und erdgasähnlichen Alkanmischungen vorherzusagen.

In diesen Experimenten werden bei niedrigen Temperaturen nur die höheren Alkane umgesetzt, Methan wird erst bei Temperaturen über 400 °C umgesetzt.

Sowohl in den Experimenten als auch in thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen und in den Simulationen zeigen die Alkanumsätze und Produktselektivitäten eine starke Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserdampfgehalt. Neben der Vorhersage des Umsatzes und der Selektivitäten gegebener Gasmischungen wurde das Reaktorsystem mit Hilfe der Simulationswerkzeuge durch Variation der Reaktorparameter auch auf sinnvolle Optimierungsmöglichkeiten hin untersucht. So wurden die Länge und der Durchmesser der Kanäle, der Durchsatz, die Beladung mit katalytisch aktivem Material und die Temperatur des Zulaufs systematisch variiert. Exemplarisch wurden diese Vorhersagen durch zwei Experimente mit einem verkürzten Katalysator bzw. einer selbst zusammengestellten Alkanmischung belegt.

Ausgehend vom entwickelten Mechanismus sind Modellierungen unternommen worden, die Einblick in das molekulare Geschehen auf dem Katalysator geben.

Die orts aufgelösten Molenbrüche in der Gasphase lieferten einen Hinweis auf das Auftreten der Wassergaskonvertierung. Die Fähigkeit des Katalysators zu dieser Reaktion wurde experimentell bestätigt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche während der Reaktion stärker mit CO bedeckt ist als die Ergebnisse verschiedener publizierter TPD-Experimente bei entsprechenden Temperaturen vermuten lassen.

Die Modellierung der Katalysatoroberfläche ergab ein Potential für Verkokung durch Reaktionen auf der Oberfläche aufgrund des Hochpunktes des Grades der Bedeckung mit adsorbiertem Kohlenstoff. Eine Langzeitmessung (17 Tage) zur Wasserdampfreformierung von Propan belegte, dass aus diesem aktiven Kohlenstoff bei niedrigem Wasserdampfgehalt ($S/C \leq 1.2$) stabile Ablagerungen entstehen. Diese hemmen selektiv die Entstehung von Methan.

Zu Vergleichsmessungen wurden Katalysatoren in wasserfreien Alkanverdünungen für eine halbe Stunde verkocht. Diese zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Aktivität von der Verkokungstemperatur. Auch durch diese Verkokung wird die Methanbildung während der Wasserdampfreformierung von Propan unter-

bunden.

Die Auftragung der von den in Alkangemischen verkokten Katalysatoren entfernten Kohlenstoffmenge gegen die Temperatur zeigt, dass es zwei Prozesse gibt, durch die Kohlenstoff auf der Oberfläche abgeschieden wird. Zum einen die in der Simulation der Oberflächenbedeckung bereits angedeutete Ansammlung von Kohlenstoff an den katalytisch aktiven Zentren, die über einen weiten Temperaturbereich konstant ist. Diese ist vor allem von der Alkankonzentration in der Gasphase und der Einwirkdauer abhängig. Zum anderen die Abscheidung pyrolytisch gebildeten Kohlenstoffs aus der Gasphase. Diese ist stark von der Temperatur und vom Alkan abhängig, so dass es bei Methan bis 680 °C zu keiner der Gasphase zuschreibbaren und bei Propan ab 620 °C zu einer Ablagerung kommt, die eine Größenordnung stärker ist als die aus den Oberflächenprozessen.

Somit können die einzelnen Prozesse auf dem Katalysator beschrieben werden.

14.2 Ausblick

14.2.1 Potentielle weitere Untersuchungen

Es könnten Experimente zur Wasserdampfreformierung mit flüssigen Alkanen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden. Für die Entwicklung passender Reaktionsmechanismen kann der hier entwickelte Mechanismus in einer der Schritte für Ethan, Propan und Butan analogen Weise erweitert werden.

Ein Simulationswerkzeug, das Änderungen in der katalytischen Aktivität berücksichtigt, ist in der Entwicklung und kann nach seiner Fertigstellung dazu verwendet werden, die (ir)reversible Umwandlung von Oberflächenkohlenstoff in sogenannten α - bzw. β -Kohlenstoff (bzgl. Reaktivität) in den Reaktionsmechanismus zu implementieren.

Ebenfalls in der Entwicklung befindet sich ein Modul für DETCHEM, das die transiente Abscheidung von Kohlenstoff und deren Abbau während der katalysierten Reaktion berücksichtigen kann.

14.2.2 Mögliche Anknüpfungspunkte

Der Einfluss des Washcoats ist aufgrund vieler Wissenslücken noch nicht vollständig aufgeklärt. Vor allem müssen experimentelle Untersuchungen zur Adsorption verschiedener Spezies und Berechnungen für die Elementarschritte auf Aluminiumoxid durchgeführt werden. Ein resultierender Mechanismus für Aluminiumoxid kann aber nur als Ergänzung zu einem Mechanismus der Reaktionen in der Gasphase entstehen und verstanden werden. Ausgehend von diesem könnten dann Spill-over-Effekte zwischen Träger und Katalysator in der Simulation erforscht werden.

14 Zusammenfassung und Ausblick

Unbehandeltes Erdgas enthält neben Spuren flüchtiger aromatischer Moleküle auch für die Anwendung problematische Schwefelverbindungen. Die Reaktionen dieser zusätzlichen reaktiven Moleküle könnte auch ohne Ablagerung einen Einfluss auf die Selektivität nehmen durch Reduzierung der Konzentration bestimmter Intermediate. Verwendet werden könnte ein solcher erweiterter Mechanismus z. B. für die Entwicklung kleiner Reformiereinheiten für Ölfelder, auf denen weltweit pro Jahr mehr als $1.5 \cdot 10^{11} \text{ m}^3$ unbehandeltes Erdgas als Abfallprodukt verbrannt wird (siehe dazu auch [17]).

Ein weiterer Schritt dazu wäre die Wasserdampfreformierung ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe. Hierzu müssten in einem ersten Schritt mechanistische Details aufgeklärt werden. Zudem ist zu erwarten, dass durch sie eine stärkere Kohlenstoffablagerung eintritt. Durch die höhere Reaktivität der ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen sollten mehr Reaktionen in der Gasphase ablaufen als bei den gesättigten. Auch könnte die Verwendung von Aluminiumoxid zu einer Erhöhung des Umsatzes führen.

In Bezug auf die Kohlenstoffabscheidung gilt es zu bestimmen, wie stark die Auswirkung der Verkokung auf Umsatz und Selektivität verschiedener Reaktionen ist. Auch bei den bislang untersuchten Stoffen ist noch nicht der Einfluss aller Parameter untersucht worden. So ist z. B. die Auswirkung des Durchsatzes noch ungeklärt. Untersucht werden könnte, ob es mit steigender Alkankonzentration im mittleren Temperaturbereich einen oberen Grenzwert der Verkokung gibt.

Außerdem muss quantifiziert werden, in welcher Konzentration und in welchem Temperaturbereich durch verschiedene oxidierende Stoffe eine Regeneration des Katalysators eintritt. Getestet werden sollte, in welchem Umfang ein Zusatz verschiedener Stoffe (z. B. Wasser, Sauerstoff, Wasserstoff, CO oder CO₂) die Verkokung unterdrückt. Und falls ein Stoff dazu in der Lage sein sollte, ist zu klären, in welcher Konzentration dieser mindestens zugegeben werden muss.

Anhang A: Oberflächenreaktionsmechanismus

Wasserdampfreformierung von Methan

Reaktion	A (cm, mol, s)	β	E_a (kJ mol ⁻¹)
1. $\text{H}_2 + \text{Rh(s)} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{H(s)} + \text{H(s)}$	$1.000 \times 10^{-02} \ddagger$	0.0	0.00
2. $\text{H(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Rh(s)} + \text{Rh(s)}$	$3.000 \times 10^{+21}$	0.0	77.80
3. $\text{O}_2 + \text{Rh(s)} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{O(s)} + \text{O(s)}$	$1.000 \times 10^{-02} \ddagger$	0.0	0.00
4. $\text{O(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Rh(s)} + \text{Rh(s)}$	$1.300 \times 10^{+22}$	0.0	355.20
5. $\text{CH}_4 + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CH}_4(\text{s})$	$8.000 \times 10^{-03} \ddagger$	0.0	0.00
6. $\text{CH}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Rh(s)}$	$2.000 \times 10^{+14}$	0.0	25.10
7. $\text{H}_2\text{O} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(s)}$	$1.000 \times 10^{-01} \ddagger$	0.0	0.00
8. $\text{H}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Rh(s)}$	$6.000 \times 10^{+13}$	0.0	45.00
9. $\text{CO}_2 + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CO}_2(\text{s})$	$1.000 \times 10^{-05} \ddagger$	0.0	0.00
10. $\text{CO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Rh(s)}$	$3.000 \times 10^{+08}$	0.0	21.70
11. $\text{CO} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CO(s)}$	$5.000 \times 10^{-01} \ddagger$	0.0	0.00
12. $\text{CO(s)} \rightarrow \text{CO} + \text{Rh(s)}$	$1.000 \times 10^{+13}$	0.0	133.40
$\theta_{\text{CO(s)}}$			50.0 [‡]
13. $\text{H(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{OH(s)} + \text{Rh(s)}$	$5.000 \times 10^{+22}$	0.0	83.70
14. $\text{OH(s)} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{H(s)} + \text{O(s)}$	$3.000 \times 10^{+20}$	0.0	37.70
15. $\text{H(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(s)} + \text{Rh(s)}$	$3.000 \times 10^{+20}$	0.0	33.50
16. $\text{H}_2\text{O(s)} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{H(s)} + \text{OH(s)}$	$5.000 \times 10^{+22}$	0.0	110.90
17. $\text{OH(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(s)} + \text{O(s)}$	$3.000 \times 10^{+21}$	0.0	100.80
18. $\text{H}_2\text{O(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{OH(s)} + \text{OH(s)}$	$3.000 \times 10^{+21}$	0.0	171.80
19. $\text{C(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{CO(s)} + \text{Rh(s)}$	$5.000 \times 10^{+23}$	0.0	97.90
20. $\text{CO(s)} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{C(s)} + \text{O(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	169.00
$\theta_{\text{CO(s)}}$			50.0 [‡]
21. $\text{CO(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{CO}_2(\text{s}) + \text{Rh(s)}$	$1.000 \times 10^{+20}$	0.0	121.60
$\theta_{\text{CO(s)}}$			50.0 [‡]
22. $\text{CO}_2(\text{s}) + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CO(s)} + \text{O(s)}$	$5.000 \times 10^{+21}$	0.0	115.30
23. $\text{CO(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{C(s)} + \text{OH(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	142.76
$\theta_{\text{CO(s)}}$			50.0 [‡]
24. $\text{C(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{CO(s)} + \text{H(s)}$	$3.700 \times 10^{+20}$	0.0	25.54

Anhang A: Oberflächenreaktionsmechanismus

25.	$\text{CO(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{HCO(s)} + \text{Rh(s)}$	$5.000 \times 10^{+19}$	0.0	108.90
26.	$\text{HCO(s)} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CO(s)} + \text{H(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	0.00
	$\theta_{\text{CO(s)}}$			-50.0 [‡]
27.	$\text{HCO(s)} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{O(s)}$	$8.000 \times 10^{+23}$	0.0	59.50
28.	$\text{CH(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{HCO(s)} + \text{Rh(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	167.50
29.	$\text{CH}_4(\text{s}) + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{H(s)}$	$5.500 \times 10^{+20}$	0.0	61.00
30.	$\text{CH}_3(\text{s}) + \text{H(s)} \rightarrow \text{CH}_4(\text{s}) + \text{Rh(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	51.00
31.	$\text{CH}_3(\text{s}) + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H(s)}$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	103.00
32.	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H(s)} \rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{Rh(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	44.00
33.	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{H(s)}$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	100.00
34.	$\text{CH(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{Rh(s)}$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	68.00
35.	$\text{CH(s)} + \text{Rh(s)} \rightarrow \text{C(s)} + \text{H(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	21.00
36.	$\text{C(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{Rh(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	172.80
37.	$\text{CH}_4(\text{s}) + \text{O(s)} \rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{OH(s)}$	$1.700 \times 10^{+24}$	0.0	80.34
38.	$\text{CH}_3(\text{s}) + \text{OH(s)} \rightarrow \text{CH}_4(\text{s}) + \text{O(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	24.27
39.	$\text{CH}_3(\text{s}) + \text{O(s)} \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{OH(s)}$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	120.31
40.	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{OH(s)} \rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{O(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	15.06
41.	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{O(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{OH(s)}$	$3.700 \times 10^{+24}$	0.0	114.50
42.	$\text{CH(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{O(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	36.82
43.	$\text{CH(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{C(s)} + \text{OH(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	30.13
44.	$\text{C(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{CH(s)} + \text{O(s)}$	$3.700 \times 10^{+21}$	0.0	136.00

Tabelliert sind die Parameter der Arrheniusgleichung in der Form

$$k = AT^\beta \exp(-E_a/RT)$$

[†] Haftkoeffizient

[‡] Bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie

Oberflächenplatzdichte $\Gamma = 2.77 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$

Wasserdampfreformierung von Ethan, Propan und Butan

Reaktion	A^\dagger	β	E_a^{\ddagger}	a	b
$\text{C}_2\text{H}_6 + 8 \text{ Rh(s)} \rightarrow 6 \text{ H(s)} + 2 \text{ C(s)}$	1580	0.0	51.0	0.6	0.87
$\text{C}_3\text{H}_8 + 11 \text{ Rh(s)} \rightarrow 8 \text{ H(s)} + 3 \text{ C(s)}$	1306	0.0	50.0	0.63	0.85
$\text{C}_4\text{H}_{10} + 14 \text{ Rh(s)} \rightarrow 10 \text{ H(s)} + 4 \text{ C(s)}$	1138	0.0	49.0	0.495	0.94

Tabelliert sind die Parameter der Arrheniusgleichung in der Form

$$\dot{s} = AT^\beta \exp(-E_a/RT) \cdot c_{\text{Alkan}}^a \cdot c_{\text{freie Adsorptionsplätze}}^b$$

[†] Präexponentieller Faktor in (m, mol, s)

[‡] Aktivierungsenergie in (kJ mol⁻¹)

Oberflächenplatzdichte $\Gamma = 2.77 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$

Anhang B: Symbolverzeichnis

Für spezifische und molare Größen werden teilweise kontextabhängig identische Formelzeichen verwendet. Die Maßeinheit bezieht sich dann jeweils auf kg oder mol, was in folgender Tabelle durch die Einheit M ausgedrückt wird.

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	präexponentieller Faktor	(mol, m, s)
A	Flächeninhalt	m^2
A_P	Ausbeute	1
C	Wärmekapazität	J K^{-1}
c_i	Konzentration	mol m^{-3}
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	$\text{J M}^{-1} \text{K}^{-1}$
E_a	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	1
f	Frequenz	s^{-1}
G	Freie Enthalpie	J
g_i^0	spezifische Freie Enthalpie	J M^{-1}
H	Enthalpie	J
h	Plancksche Konstante	$h = 6.6260693 \cdot 10^{-34}$ J s
j_{si}	Diffusionsstrom	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K_i	Verteilungskoeffizient der Komponente i	1
K_p	Gleichgewichtskonstante (Druck)	1
k_B	Boltzmann-Konstante	$k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
k_i	Geschwindigkeitskonstante	(mol,m,s)
m	Masse	kg
M_i	molare Masse	kg mol^{-1}
N_A	Avogadro-Konstante	$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
n_i	Teilchenzahl	mol
p	Druck	Pa
Pe	Pécletzahl	1
q_i	Wärmestromdichte	W m^{-2}
R	allgemeine Gaskonstante	$R = 8.3145$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	radiale Koordinate	m

Anhang B: Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
Re	Reynoldszahl	1
S_i	Haftkoeffizient	1
S_P	Produktselektivität	1
\dot{s}_i	Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
Sc	Schmidtzahl	1
T	Temperatur	K
T_W	Wandtemperatur	K
t	Zeit	s
U	Spannung	V
u	axiale Geschwindigkeitskomponente	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
V_0	Amplitude	1
V_{Mono}	Volumen einer Monolage	m^3
v	radiale Geschwindigkeitskomponente	m s^{-1}
v_i	Geschwindigkeitsvektor	m s^{-1}
v_{St}	Stefan-Geschwindigkeit	m s^{-1}
X_i	Umsatz	1
x_i	Molenbruch	1
Y_i	Massenbruch	1
z	axiale Koordinate	m
β	Temperaturexponent	1
Γ_s	Oberflächenplatzdichte	mol m^{-2}
γ_s	Washcoat-Effektivitätsfaktor	1
ϵ_{ik}	bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
η	laminarer Viskositätskoeffizient	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
θ_i	Bedeckungsgrad	1
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
λ	Wellenlänge	m
μ_{ik}	Änderung der Reaktionsordnung	1
ν	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient	1
ξ	Reaktionskoordinate	1
ρ	Dichte	kg m^{-3}
τ	Anzahl der beteiligten freien Oberflächenplätze	1
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}
$\dot{\omega}_i$	Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

Literaturverzeichnis

- [1] M. Raney: *Hydrogenation: catalysts from alloys. Nickel catalysts*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 32 (1940) 1199.
- [2] M. C. Baird, D. N. Lawson, J. T. Mague, J. A. Osborn, G. Wilkinson: *Novel addition reactions of chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I)*. Chemical Communications 5 (1966) 129.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, New York, 101. Aufl., 1995.
- [4] P. Günther: *Fritz Haber - ein Mann der Jahrhundertwende*. Abhandlungen und Berichte des Deutschen Museums 37 (1969) 5.
- [5] A. Mittasch, E. Kuss: *Über die Ammoniaksynthese mit Katalysatoren, die aus komplexen Cyaniden des Eisens entstehen*. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie 34 (1928) 159.
- [6] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe: *Atom resolved imaging of gas induced structure and shape changes in supported copper nanocrystals*. Science 295 (2002) 2053.
- [7] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov: *Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth*. Nature 427 (2004) 426.
- [8] S. Hannemann, J.-D. Grunwaldt, N. van Vegren, A. Baiker, P. Boye, C. G. Schroer: *Distinct spacial changes of the catalyst structure inside a fixed-bed microreactor during the partial oxidation of methane over Rh/Al₂O₃*. Catalysis Today 126 (2007) 54.
- [9] A. Groß: *Introduction into the theory of catalytic processes on surfaces*. Vorlesungsunterlagen, Winterkurs Catalysis - Fundamental Aspects and Common Principles des South German Catalysis Institute, Ulm, 2005.
- [10] E. Shustorovich: *The bond-order conservation approach to chemisorption and heterogeneous catalysis: applications and implications*. Advances in Catalysis 37 (1990) 101.

Literaturverzeichnis

- [11] E. Shustorovich, H. Sellers: *The UBI-QEP method: a practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces*. Surface Science Reports 31 (1998) 1.
- [12] J. Sehested, J. A. P. Gelten, I. N. Remediakis, H. Bengaard, J. K. Nørskov: *Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures*. Journal of Catalysis 223 (2004) 432.
- [13] H. S. Bengaard, J. K. Nørskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, J. R. Rostrup-Nielsen: *Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts*. Journal of Catalysis 209 (2002) 365.
- [14] M. Mavrikakis, J. Rempel, J. Greeley, L. B. Hansen, J. K. Nørskov: *Atomic and molecular adsorption on Rh(111)*. Journal of Chemical Physics 117 (2002) 6737.
- [15] R. Horn, N. J. Degenstein, K. A. Williams, L. D. Schmidt: *Spatial and temporal profiles in millisecond partial oxidation processes*. Catalysis Letters 110 (2006) 169.
- [16] G. Ertl: *Heterogeneous Catalysis on the Atomic Scale*. Chemical record 1 (2001) 33.
- [17] ACIL Tasman: *National Hydrogen Study*. Australian Government, Department of Industry, Tourism and Resources (Hrsg.), 2003.
- [18] F. Fischer, H. Tropsch: *Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Brennstoff-Chemie 4 (1923) 276.
- [19] P. Piermartini: *Studio dell'avvelenamento da zolfo su catalizzatori Fischer-Tropsch*. Studienarbeit, Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali, Politecnico di Milano, Mailand, 2004.
- [20] J. R. Rostrup-Nielsen: *Catalytic Steam Reforming*. Catalytic Steam Reforming, Catalysis Science and Technology, Vol. 5, J. R. Anderson, M. Boudart (eds.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984.
- [21] B. T. Schädel: *Untersuchung von Reformierungsprozessen von Methan an Rhodium- und Nickelkatalysatoren*. Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [22] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash: *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [23] J. R. Rostrup-Nielsen: *Syngas in perspective*. Catalysis Communications 71 (2002) 243.

- [24] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J. K. Nørskov: *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂-reforming*. *Advances in Catalysis* 47 (2002) 65.
- [25] R. Pitchai, K. Klier: *Partial Oxidation of Methane*. *Catl. Rev.-Sci. Eng.* 28 (1986) 13.
- [26] D. A. Hickman, E. A. Hauptfear, L. D. Schmidt: *Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over rhodium monoliths*. *Catalysis Letters* 17 (1993) 223.
- [27] D. Qin, J. Lapszewicz: *Study of mixed steam and CO₂ reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals*. *Catalysis Today* 21 (1994) 551.
- [28] Sonderforschungsbereich 551, *Kohlenstoff aus der Gasphase: Elementarreaktionen, Strukturen und Werkstoffe*. Forschungsbericht 2004 - 2005 - 2006, Universität Karlsruhe (TH).
- [29] E. Kikuchi, S. Tanaka, Y. Yamazaki, Y. Morita: *Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 1). The Catalytic Activity in the Methane-Steam Reaction*. *Bulletin of the Japan Petroleum Institute* 16 (1974) 95.
- [30] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie: *Rhodium - Supplement Volume B1*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 8. Auflage, 1982.
- [31] E. Kikuchi, K. Ito, Y. Morita: *Steam reforming of hydrocarbons on noble metal catalysts (Part 5). The Relation between Catalytic Activity and Dispersion of Rhodium*. *Bulletin of the Japan Petroleum Institute* 19 (1977) 135.
- [32] E. Kikuchi, K. Ito, Y. Morita: *Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 2). n-Heptane Reforming on Rhodium Catalysts*. *Bulletin of the Japan Petroleum Institute* 17 (1975) 3.
- [33] R. Quiceno, J. Perez-Ramirez, J. Warnatz, O. Deutschmann: *Modeling the High-Temperature Catalytic Partial Oxidation of Methane over Platinum Gauze. Detailed Gas-Phase and Surface Chemistries Coupled With 3D Flow Field Simulations*. *Applied Catalysis, A: General* 303 (2006) 166.
- [34] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz: *Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst*. *Faraday Discussions* 119 (2001) 371.
- [35] D. Mantri, P. Aghalayam: *Detailed Surface Reaction Mechanism for Reduction of NO by CO*. *Catalysis Today* 119 (2007) 88.

Literaturverzeichnis

- [36] F. Donsi, K. A. Williams, L. D. Schmidt: *Multistep Mechanism for Ethane Oxidative Dehydrogenation on Pt and Pt-Sn coated Monoliths*. Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 3453.
- [37] A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos: *A thermodynamically consistent surface reaction mechanism for CO oxidation on Pt*. Combustion and Flame 142 (2005) 289.
- [38] A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos: *A Catalytic Reaction Mechanism for Methane Partial Oxidation at Short Contact Times, Reforming, and Combustion, and for Oxygenate Decomposition and Oxidation on Platinum*. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007) 5310.
- [39] L. Maier, B. Schädel, S. Tischer, O. Deutschmann: *Modeling of Steam Reforming of Methane over Nickel*. in Vorbereitung.
- [40] E. S. Hecht, G. K. Gupta, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee, L. Maier, O. Deutschmann. *Methane Reforming Kinetics within a Ni-YSZ SOFC Anode Support*. Applied Catalysis, A: General 295 (2005) 40.
- [41] L. M. Aparicio: *Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts*. Journal of Catalysis 165 (1997) 262.
- [42] V. M. Janardhanan, O. Deutschmann: *CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes*. Journal of Power Sources 162 (2006) 1192.
- [43] F. Baumann, O. Deutschmann, M. Duisberg, L. Maier, L. D. Schmidt, G. Sextl, S. Wieland: *ATR Catalyst for Natural Gas Conversion to Hydrogen: Performance, Modeling, and Simulation*. 13th International Congress on Catalysis, Paris, 2004.
- [44] A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos: *Hierarchical multiscale mechanism development for methane partial oxidation and reforming and for thermal decomposition of oxygenates on Rh*. Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 16819.
- [45] D. A. Hickman, L. D. Schmidt: *Steps in CH₄ Oxidation on Pt and Rh Surfaces: High-Temperature Reactor Simulations*. AIChE Journal 39 (1993) 1164.
- [46] O. Deutschmann, R. Schwiedernoch, L. I. Maier, D. Chatterjee: *Natural Gas Conversion in Monolithic Catalysts: Interaction of Chemical Reaction and Transport Phenomena*. in Natural Gas Conversion VI, Studies in Surface

- Science and Catalysis 136, E. Iglesia, J. J. Spivey, T. H. Fleisch (eds.), 215, Elsevier, 2001.
- [47] E. J. Klein: *Millisecond Catalytic Reactions on Rhodium: Partial Oxidation, Steam Reforming, and Water-Gas Shift*. Dissertation, Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota, Minneapolis, USA, 2002.
- [48] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann: *Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith*. Chemical Engineering Science 58 (2003) 633.
- [49] A. T. Bell, E. Shustorovich: *Analysis of the thermochemistry of C2 hydrocarbons on transition metal surfaces using a refined BOC-MP approach*. Surface Science 235 (1990) 343.
- [50] E. Shustorovich, A. V. Zeigarnik. *The UBI-QEP treatment of polyatomic molecules without bond-energy partitioning*. Surface Science 527 (2003) 137.
- [51] M. J. Hei, H. B. Chen, J. Yi, Y. J. Lin, Y. Z. Lin, G. Wei, D. W. Liao: *CO₂-reforming of methane on transition metal surfaces*. Surface Science 417 (1998) 82.
- [52] Y.-Z. Lin, J. Sun, J. Yi, J.-D. Lin, H.-B. Chen, D.-W. Liao: *Energetics of chemisorption and conversion of methane on transition metal surfaces*. Theochem 587 (2002) 63.
- [53] A. V. Zeigarnik, R. E. Valdes-Perez, J. Pesenti: *Comparative Properties of Transition Metal Catalysts Inferred from Activation Energies of Elementary Steps of Catalytic Reactions*. Journal of Physical Chemistry B 104 (2000) 997.
- [54] D. Flowers, S. Aceves, C. K. Westbrook, J. R. Smith, R. Dibble: *Detailed chemical kinetic simulation of natural gas HCCI combustion: Gas composition effects and investigation of control strategies*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 123 (2001) 433.
- [55] C. Cao, Y. Wang, R. T. Rozmiarek: *Heterogeneous reactor model for steam reforming of methane in a microchannel reactor with microstructured catalysts*. Catalysis Today 110 (2005) 92.
- [56] S. Eriksson, S. Rojas, M. Boutonnet, J. L. G. Fierro: *Effect of Ce-doping on Rh/ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane*. Applied Catalysis A: General 326 (2007) 8.

- [57] S. Kurungot, T. Yamaguchi: *Stability Improvement of Rh/ γ -Al₂O₃ Catalyst Layer by Ceria Doping for Steam Reforming in an Integrated Catalytic Membrane Reactor System*. Catalysis Letters 92 (2004) 181.
- [58] Y. Mukainakano, B. Li, S. Kado, T. Miyazawa, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, K. Kunimori, K. Tomishige: *Surface modification of Ni catalysts with trace Pd and Rh for oxidative steam reforming of methane*. Applied Catalysis, A: General 318 (2007) 252.
- [59] K. Venkataraman, E. C. Wanat, L. D. Schmidt: *Steam reforming of methane and water-gas shift in catalytic wall reactors*. AIChE Journal 49 (2003) 1277.
- [60] Y. Wang, Y. H. Chin, R. T. Rozmiarek, B. R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A. Y. L. Tonkovich, D. P. Vander Wiel: *Highly active and stable Rh/MgO-Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming*. Catalysis Today 98 (2004) 575.
- [61] B. I. Whittington, C. J. Jiang, D. L. Trimm: *Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions*. Catalysis Today 26 (1995) 41.
- [62] I. Aartun, H. J. Venvik, A. Holmen, P. Pfeifer, O. Goerke, K. Schubert: *Temperature profiles and residence time effects during catalytic partial oxidation and oxidative steam reforming of propane in metallic microchannel reactors*. Catalysis Today 110 (2005) 98.
- [63] G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Loewe: *Propane steam reforming in microchannels - results from catalyst screening and optimisation*. Applied Catalysis, A: General 277 (2004) 155.
- [64] T. Maillet, Y. Madier, R. Taha, J. Barbier, Jr., D. Duprez: *Spillover of oxygen species in the steam reforming of propane on ceria-containing catalysts*. Studies in Surface Science and Catalysis 112 (1997) 267.
- [65] B. Silberova, H. J. Venvik, J. C. Walmsley, A. Holmen: *Small-scale hydrogen production from propane*. Catalysis Today 100 (2005) 457.
- [66] A. Igarashi, T. Ohtaka, S. Motoki: *Low-temperature steam reforming of butane over rhodium and ruthenium catalysts supported on zirconia*. Catalysis Letters 13 (1992) 189.
- [67] M. Mbarawa, B. E. Milton, R. T. Casey: *Experiments and modelling of natural gas combustion ignited by a pilot diesel fuel spray*. International Journal of Thermal Sciences 40 (2001) 927.

- [68] Z. Yu, E. Cao, Y. Wang, Z. Zhou, Z. Dai: *Simulation of natural gas steam reforming furnace*. Fuel Processing Technology 87 (2006) 695.
- [69] M. Echigo, T. Tabata: *Simulation of the natural gas steam reforming process for PEFC systems*. Journal of Chemical Engineering of Japan 37 (2004) 723.
- [70] J. A. Lercher: *Types of catalytic reactions*. Vorlesungsunterlagen, Winterkurs *Catalysis - Fundamental Aspects and Common Principles* des South German Catalysis Institute, Ulm, 2005.
- [71] R. Schwiedernoch: *Partial and Total Oxidation of Methane in Monolithic Catalysts at Short Contact Times*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2005.
- [72] R. Behm: *Surfaces, Bonding and Elementary Reaction Steps*. Vorlesungsunterlagen, Winterkurs *Catalysis - Fundamental Aspects and Common Principles* des South German Catalysis Institute, Ulm, 2005.
- [73] Netherlands Institute for Catalysis Research: *Catalysis: An Integrated Approach*. R. A. van Santen, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Moulijn, B. A. Averill (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [74] R. Behm: *Model Catalysts - Model Conditions*. Vorlesungsunterlagen, Winterkurs *Catalysis - Fundamental Aspects and Common Principles* des South German Catalysis Institute, Ulm, 2005.
- [75] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V. M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H. D. Minh: *DETCHEM User Manual, version 2.1*. Karlsruhe, 2007.
- [76] S. Lichtenberg: *Konstruktionszeichnungen 2003*. Persönliche Mitteilung, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [77] M. Duisberg: *Persönliche Mitteilung*. Umicore AG & Co. KG, Hanau, 2006.
- [78] Z. Tian, O. Dewaele, G. B. Marin: *The state of Rh during the partial oxidation of methane into synthesis gas*. Catalysis Letters 57 (1999) 9.
- [79] M. I. Zaki, G. Kunzmann, B. C. Gates, H. Knoezinger: *Highly dispersed rhodium on alumina catalysts: influence of the atmosphere on the state and dispersion of rhodium*. Journal of Physical Chemistry 91 (1987) 1486.
- [80] S. Westenberger: *Schulungsunterlagen IMR Massenspektrometer AIRSENSE*. Rockenberg, 2003.

Literaturverzeichnis

- [81] <http://webbook.nist.gov/>¹
- [82] W. Paul: *Electromagnetic traps for charged and neutral particles*. Reviews of Modern Physics 62 (1990) 3.
- [83] M. Oehme: *Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen*. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1996.
- [84] R. Schwiedernoch: *Untersuchungen zur katalytischen Partialoxidation von Methan an mit Rhodium beladenen Monolithen*. Diplomarbeit, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [85] G. Schomburg: *Gaschromatographie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage, 1987.
- [86] T. T. Nam: *Catalytic oxidative dehydrogenation of propane*. Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe (TH), in Vorbereitung.
- [87] R. H. Lange, J. Blödorn: *Das Elektronenmikroskop: TEM + REM*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981.
- [88] A. Jalowiecki: *Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der Entmischung und der Kristallisation einphasiger, amorpher Polymer-Pyrolyse-Keramiken*. Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart, 1997.
- [89] H.-D. Bauer: *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*. Akademie-Verlag, Berlin, 1986.
- [90] L. Bergmann, C. Schäfer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Band 3 *Optik*. Walter de Gruyter, Berlin, 10. Auflage, 2004.
- [91] Hitachi: *Instruction Manual for MODEL S-570*. 1986.
- [92] J. Koop: *Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren*. Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [93] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage, 1996.

¹Alle zitierten Internetadressen wurden zuletzt am 16.3.2008 überprüft.

- [94] Porotec: *Advanced Data Processing for the SORPTOMATIC 1990*. Bedienungsanleitung, Frankfurt, 1995.
- [95] L. S. Brown, S. J. Sibener: *A molecular beam scattering investigation of the oxidation of carbon monoxide on rhodium(111). I. Kinetics and mechanism*. Journal of Chemical Physics 89 (1988) 1163.
- [96] D. Bonvin, D. W. T. Rippin: *Target factor analysis for the identification of stoichiometric models*. Chemical Engineering Science 45 (1990) 3417.
- [97] I. Nakamura, Y. Kobayashi, H. Hamada, T. Fujitani: *Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(111)*. Surface Science 600 (2006) 3235.
- [98] H. Bockhorn: *Chemische Technik - Einführung in die chemische Technik*. Vorlesungsskript, Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- [99] S. Tischer: *Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2004.
- [100] P. Deuffhardt, E. Hairer, J. Zugk: *One-step and extrapolation methods for differential-algebraic systems*. Numerische Mathematik 51 (1987) 501.
- [101] R. Ehrig, U. Nowak, L. Oeverdieck, P. Deuffhard: *Advanced extrapolation methods for large scale differential algebraic problems*. In: *High Performance Scientific and Engineering Computing*, H.-J. Bungartz, F. Durst, Ch. Zenger (Hrsg.), Lecture Notes in Computational Science and Engineering, Springer Vol. 8, 1999, 233.
- [102] O. Deutschmann: *Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors*. Habilitationsschrift, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [103] J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1964.
- [104] O. Deutschmann: *Computational Fluid Dynamics Simulation of Catalytic Reactors*. Chapter 6.6 in Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., 2008.
- [105] K. Kusakabe, H. Mizoguchi, T. Eda: *Methane Steam Reforming in a Zirconia Membrane Reactor*. Journal of Chemical Engineering of Japan 39 (2006) 444.

Literaturverzeichnis

- [106] Outokumpu Research Oy: *HSC Chemistry for Windows 2.03*. Pori, Finnland, 1994.
- [107] L. L. Raja, R. J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L. D. Schmidt: *A Critical Evaluation of Navier-Stokes, Boundary-Layer and Plug-Flow Models of the Flow and Chemistry in a Catalytic-Combustion Monolith*. *Catalysis Today* 59 (2000) 47.
- [108] FLUENT 6.0, Fluent Inc., Lebanon, New Hampshire, 2001.
- [109] Ch. Großmann, H.-G. Roos: *Numerik partieller Differentialgleichungen*. Teubner, Stuttgart, 2. Aufl., 1994.
- [110] D. Chatterjee: *Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2001.
- [111] Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie: *Versuchsanleitungen zu den praktischen Übungen zur physikalischen Chemie für Anfänger*. Universität Karlsruhe (TH), 8. Auflage, 2000.
- [112] Arbeitsblatt G 260, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), 2000.
- [113] E. Ranzi, T. Faravelli, P. Gaffuri, A. Sogaro: *A Wide Range Modeling Study of Iso-Octane Oxidation*. *Combustion and Flame* 108 (1997) 24.
- [114] Q. Yan, T. Wu, L. Yang, C. Luo, W. Weng, Z. Chao, H. Wan: *Mechanism study of methane partial oxidation to synthesis gas over a SiO₂-supported rhodium catalyst*. *Journal of Natural Gas Chemistry* 9 (2000) 1.
- [115] J. T. Yates jr., R. R. Cavanagh: *Search for the Chemisorbed HCO: The Interaction of Formaldehyde, Glyoxal, and Atomic Hydrogen + CO with Rh*. *Journal of Catalysis* 74 (1982) 97.
- [116] B. T. Schädel, O. Deutschmann: *Steam Reforming of Natural Gas on Noble-metal Based Catalysts: Predictive Modeling*. *Natural Gas Conversion VIII, Studies in Surface Science and Catalysis* 167, F. B. Noronha, M. Schmal, E. F. Sousa-Aguiar (eds.), 207, Elsevier, 2007.
- [117] L. Maier: *Persönliche Mitteilung*. Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [118] T. Koerts, R. A. van Santen: *A Low Temperature Reaction Sequence for Methane Conversion*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 18 (1991) 1281.

- [119] J. M. Cogen, W. F. Maier: *C-H Activation on Rhodium: Reaction Mechanism and the Role of Carbonaceous Residues*. Journal of the American Chemical Society 108 (1986) 7752.
- [120] T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, R. A. van Santen: *Hydrogen Formation from Methane by a Low-Temperature Two-Step Reaction Sequence*. Journal of Catalysis 138 (1992) 101.
- [121] P. Piermartini: *Production of CO/H₂ Mixtures from C₁-C₃ Hydrocarbons over Honeycomb Monoliths*. Diplomarbeit, Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali, Politecnico di Milano, Mailand (angefertigt an der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe (TH)), 2007.
- [122] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriyarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, Jr., V. V. Lissianski, Z. Qin. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html
- [123] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. M. Vincitore, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, C. F. Melius: *Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame*. Combustion and Flame 114 (1998) 192.
- [124] S. G. Davis, C. K. Law, H. Wang: *Propene Pyrolysis and Oxidation Kinetics in a Flow Reactor and Laminar Flames*. Combustion and Flame 119 (1999) 375.
- [125] C. Y. Sheng, A. M. Dean: *Importance of Gas-Phase Kinetics within the Anode Channel of a Solid-Oxide Fuel Cell*. J. Phys. Chem. A 108 (2004) 3772.
- [126] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni: *The Chemistry of Water on Alumina Surfaces: Reaction Dynamics from First Principles*. Science 282 (1998) 265.
- [127] IUPAC: *Compendium of Chemical Terminology*. 2nd Edition, 1997. <http://goldbook.iupac.org/>
- [128] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima: *Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 555.
- [129] J. Wei, E. Iglesia: *Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium*. Journal of Catalysis 225 (2004) 116.

Literaturverzeichnis

- [130] V. Nehasil, T. Hrnčir, S. Zafeiratos, S. Ladas, V. Matolin: *Study of CO adsorption on Rh/alumina model catalysts in dependence on substrate orientation*. Surface Science 454-456 (2000) 289.
- [131] G. Krenn, I. Bako, R. Schennach: *CO adsorption and CO and O coadsorption on Rh(111) studied by reflection absorption infrared spectroscopy and density functional theory*. Journal of Chemical Physics 124 (2006) 144703/1.
- [132] E.ON - Ruhrgas AG: *Erdgas-Durchschnittswerte 2005*. Technische Kundenberatung (2006).
- [133] J. Weitkamp: *Catalyst Deactivation*. Vorlesungsunterlagen, Winterkurs *Catalysis - Fundamental Aspects and Common Principles* des South German Catalysis Institute, Ulm, 2006.
- [134] K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technik: Band 1: Methodische Grundlagen*. R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 5. Aufl., 2003.
- [135] K. Norinaga, O. Deutschmann: *Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons*. Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 3547.
- [136] A. Li, O. Deutschmann: *Transient simulation of chemical vapor infiltration of methane using multi-step reaction and deposition models*. Chemical Engineering Science 62 (2007) 4976.
- [137] B. Kneale, J. R. H. Ross: *The Steam Reforming of Ethane over Nickel/Alumina Catalysts*. Faraday Discussions of the Chemical Society 72 (1981) 157.
- [138] R. W. Roberts: *Decomposition of n-Propane and n-Butane on clean Rhodium Films*. Journal of Physical Chemistry 66 (1962) 1742.
- [139] J. G. McCarty, B. J. Wood, H. Wise: *A Study of Carbon Formation on Noble-Metal Steam Reforming Catalysts*. Extended Abstracts and Program - 17th Biennial Conference on Carbon, 1985, 476.
- [140] S. T. Srimat, C. Song, W. Pan, L. Sun: *Characterization of Carbon Deposits on Supported Ni and Rh Catalysts used for High-Pressure CO₂ Reforming of CH₄*. 219th National Meeting, American Chemical Society, 2000, 348.

- [141] T. Kimura, N. Nakabayashi, H. Kubota, E. Kikuchi, Y. Morita: *Steam Reforming of Hydrocarbons on Alkali Polyaluminate Catalysts (Part 2). Reactivity of Deposited Carbon*. Bulletin of the Japan Petroleum Institute 19 (1977) 46.
- [142] D. Chen, K. O. Christensen, E. Ochoa-Fernández, Z. Yu, B. Totdal, N. Latorre, A. Monzón, A. Holmen: *Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition*. Journal of Catalysis 229 (2005) 82.
- [143] J. R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen: *CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals*. Journal of Catalysis 155 (1993) 38.

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich all denen danken, die mich bei ihrem Zustandekommen hilfreich begleitet haben. Besonderer Dank gilt

- Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Aufgabenstellung und Betreuung der Arbeit
- Dr. Renate Schwiedernoch, Sven Lichtenberg, Nam Tran Thanh, der Werkstatt des TCP und Paolo Piermartini für die gute Zusammenarbeit bei der experimentellen Arbeit.
- Dr. Steffen Tischer, Dr. Vinod Janardhanan und Nikolay Mladenov für Trouble-Shooting, Diskussionen und Programmieren von DETCHEM.
- Nicole Hebben, Dr. Dan Zhang, Dr. Aijun Li, Prof. Dr. Koyo Norinaga, Claudia Eßmann, Prof. Dr. Hans-Heinrich Carstensen und Dr. Günther Schoch für die fruchtbaren Diskussionen.
- der Firma Umicore AG & Co KG für die Bereitstellung der Katalysatoren und der Finanzierung des Projekts.
- Dr. Matthias Duisberg für die exzellente Zusammenarbeit.
- vielen aktuellen und ehemaligen Kollegen und Mitarbeitern der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der Universität Karlsruhe (TH).
- dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Finanzierung von zwei insgesamt sechswöchigen Aufenthalten an der University of Minnesota.
- Prof. Dr. Lanny D. Schmidt und sein Arbeitskreis an der University of Minnesota, für den guten Ideenaustausch.
- allen noch nicht erwähnten Kolleginnen und Kollegen des AKD die freundschaftliche Zusammenarbeit, die lustigen Mittagessen, Betriebsausflüge, . . .
- meiner Frau, meinen Eltern, meinen Großeltern, Bruder und sonstigen Verwandten für die von ihnen entgegengebrachte liebevolle Unterstützung in der zurückliegenden Zeit.
- sowie meinen Freunden für das Verständnis, dass ich mich in den letzten Monaten rar gemacht habe.
- Kollegen an den Universitäten Oldenburg, Clausthal-Zellerfeld, Ulm, München, Lille, . . . und dem Forschungszentrum Karlsruhe für Diskussionen auf Konferenzen und Fortbildungen.

Dieses Buch befasst sich mit der Wasserdampfreformierung von Methan, Ethan, Propan und Butan an einem mit Rhodium beladenen Wabenkatalysator (sowohl einzeln als auch in Mischungen), der schrittweisen Entwicklung eines mehrstufigen Reaktionsmechanismus dazu und dessen Validierung unter Verwendung numerischer Modelle für die Beschreibung des Reaktors. Zusätzlich zu den katalysierten werden auch die homogenen Reaktionen untersucht. Die Verwendung des Mechanismus in numerischen Simulationen erlaubt es, Einblicke in das Geschehen im Reaktor auf molekularer Ebene zu nehmen und Vorhersagen für ähnliche Reaktionssysteme abzugeben (predictive modeling).

Ergänzend wird die Deaktivierung des Katalysators untersucht. Hier wurden zwei Prozesse gefunden, die zu unterschiedlichen Kohlenstoffablagerungen führen.