

Untersuchung der Wassergas-Shift-Reaktion über Ptund Rh-Katalysatoren

Diplomarbeit von

Robin Otterstätter

Am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE

Erstgutachter: Betreuender Mitarbeiter: Prof. Dr. O. Deutschmann Dipl.-Chem. T. Kaltschmitt

Bearbeitungszeit: 7. November 2011 – 6. Mai 2012

Diplomarbeit



Untersuchung der Wassergas-Shift Reaktion über Platin- und Rhodiumkatalysatoren

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den _

Datum, Unterschrift

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die diese Arbeit ermöglicht haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann für das Vertrauen in meine Arbeit, für das sehr interessante Thema und die empfehlenswerten Rahmenbedingungen im Arbeitskreis.

Dipl.-Chem. Torsten Kaltschmitt für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit. Er wusste bei der Bedienung der Anlage einfach immer Rat.

Dipl.-Chem. Alexander Zellner, der mir das Laser-Setup erklärte und immer für wertvolle Anregungen und Diskussionen da war.

Außerdem möchte ich M.S. Canan Karakaya danken, die mir mit ihren Ergebnissen zur Wassergas-Shift Reaktion und dem Rh-Mechanismus jederzeit helfen konnte. Ebenso gilt Dr. Luba Maier und Dipl.-Chem. Lea Burger mein Dank, die mir immer mit DET-CHEM helfen konnten, besonders Lea für den Pt-Mechanismus.

Vielen Dank auch an Kathrin Schäfer, die für mich die Chemisorption der Katalysatoren gemessen hat.

Dankbar bin ich für die freundliche Aufnahme im Arbeitskreis, hier insbesondere Dipl.-Chem. Claudia Diehm und Dipl.-Chem. Denise Chan für jede Hilfe und die Diskussionen der CPOX-Gruppe allgemein.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern des IKET für die herzliche Atmosphäre bei einigen Kaffeerunden.

Der größte Dank gilt meiner lieben Frau Lea, die mich in der ganzen Zeit unterstützte und Geduld mit mir hatte.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung *english*

deutsch

APU	auxiliary power unit	Hilfsaggregat zur Stromerzeugung	
BET	STEPHEN BRUNAUER, PAUL HUGH EMMETT und Edward Teller		
CPOX	catalytic partial oxidation	katalytische Partialoxidation	
CPSI	channels per square inch	Kanäle pro Quadratzoll	
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer	
GC-MS	$gas\ chromatography\ mass\ spectrometry$	Gas Chromatographie-Massenspektrometer	
GHSV	gas hourly space velocity	Raumgeschwindigkeit	
HTS	high temperature shift	Hochtemperatur-Austausch	
IGCC	$integrated \ gasification \ combined \ cycle$	Kombi-Prozess mit integrieter Vergasung	
IR	infrared	Infrarot	
LFC	liquid flow controller	Flüssigkeits-Mengenregler	
LTS	low temperature shift	Tieftemperatur-Austausch	
MFC	mass flow controller	Massenflussregler	
MS	mass spectrometry	Massenspektrometer	
NASA	National Aeronautics and Space Association	Nationale Luft- und Raumfahrtbehörde	
PEMFC	proton exchange membrane fuel cell	Protonen-Austausch-Membran Brennstoffzelle	
(R)WGS	(reverse) watergas-shift	Wagaargaarlaich gowicht	
S/C	(wassergasgieicngewicht	
5/6	steam/gas	Wasserdampf/Kohlenmonoxid-Verhältnis	
SLPM	steam/gas standard liter per minute	Wasserdampf/Kohlenmonoxid-Verhältnis Standardliter pro Minute	
SLPM SMSI	steam/gas standard liter per minute strong metal surface interaction	Wassergasgielengewicht Wasserdampf/Kohlenmonoxid-Verhältnis Standardliter pro Minute starke Metall-Oberflächen-Wechselwirkung	
SLPM SMSI SOFC	steam/gas standard liter per minute strong metal surface interaction solid oxide fuel cell	Wassergasgielengewicht Wasserdampf/Kohlenmonoxid-Verhältnis Standardliter pro Minute starke Metall-Oberflächen-Wechselwirkung Oxidkeramik-Brennstoffzelle	
SLPM SMSI SOFC TOF	steam/gas standard liter per minute strong metal surface interaction solid oxide fuel cell turn over frequency	Wassergasgielengewicht Wasserdampf/Kohlenmonoxid-Verhältnis Standardliter pro Minute starke Metall-Oberflächen-Wechselwirkung Oxidkeramik-Brennstoffzelle Wechselzahl pro Zeiteinheit	
SLPM SMSI SOFC TOF TPD	steam/gas standard liter per minute strong metal surface interaction solid oxide fuel cell turn over frequency temperature programmed desorption	Wassergasgielengewicht Wasserdampf/Kohlenmonoxid-Verhältnis Standardliter pro Minute starke Metall-Oberflächen-Wechselwirkung Oxidkeramik-Brennstoffzelle Wechselzahl pro Zeiteinheit temperaturkontrollierte Desorption	
SLPM SMSI SOFC TOF TPD TPO	steam/gas standard liter per minute strong metal surface interaction solid oxide fuel cell turn over frequency temperature programmed desorption temperature programmed oxidation	Wassergasgielengewicht Wasserdampf/Kohlenmonoxid-Verhältnis Standardliter pro Minute starke Metall-Oberflächen-Wechselwirkung Oxidkeramik-Brennstoffzelle Wechselzahl pro Zeiteinheit temperaturkontrollierte Desorption temperaturkontrollierte Oxidation	
SLPM SMSI SOFC TOF TPD TPO UV	steam/gas standard liter per minute strong metal surface interaction solid oxide fuel cell turn over frequency temperature programmed desorption temperature programmed oxidation ultraviolet	Wassergasgielengewicht Wasserdampf/Kohlenmonoxid-Verhältnis Standardliter pro Minute starke Metall-Oberflächen-Wechselwirkung Oxidkeramik-Brennstoffzelle Wechselzahl pro Zeiteinheit temperaturkontrollierte Desorption temperaturkontrollierte Oxidation Ultraviolett	

Kurzfassung

$$\begin{array}{c} \operatorname{CO} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \longrightarrow \operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2 & \operatorname{WGS} \\ \operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2 \longrightarrow \operatorname{CO} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} & \operatorname{RWGS} \end{array} \end{array} \right\} \underbrace{ \begin{array}{c} \operatorname{CO} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \rightleftharpoons \operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2 \\ \end{array}}_{\operatorname{Wassergasgleichgewicht}}$$

Die WGS-Reaktion dient der Entfernung von CO aus Gasgemischen. Eingesetzt werden soll sie zur Entfernung von CO aus H_2 -reichen Gemischen, die sich zur Nutzung in Brennstoffzellen eignen. Sie kann auch den H_2 -Anteil in CO-haltigen Gemischen (Synthesegas) steigern. Die WGS-Reaktion ist eine exotherme Reaktion, die mit verschiedenen Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktoren genutzt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Katalysatoren von Industriepartnern, einer mit Platin, der andere mit Rhodium beladen, untersucht. Die Katalysatoren, monolithische Wabenkörper, wurden hierzu in einem Strömungs-Reaktor (bestehend aus einem Quarzglasrohr) eingebaut. Da die Kinetik auch mit dem Softwareprogramm DETCHEM^{CHANNEL} modelliert werden sollte, war bei der experimentellen Durchführung eine thermodynamische Limitierung der Reaktion zu vermeiden. Hierfür wurden optimale Betriebsbedingungen durch Vorversuche festgelegt (5 SLPM, 80Vol.-% N₂-Verdünnung).

Unter diesen Bedingungen wurden für unterschiedliche Eduktkonzentrationen sowohl die WGS-Reaktion (S/G^{*}= 10/1, 1/1, 1/10), als auch die RWGS-Reaktion (H₂/CO₂= 10/1, 1/1, 1/10) untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss einer Beimischung von Produkten zum Eduktstrom gemessen. Im Falle der WGS-Reaktion wurden (mit S/G = 1/1) 2 und 20Vol.-% H₂ oder CO₂ beigefügt. Entsprechend wurden bei der RWGS (mit H₂/CO₂ = 1/1) 2 und 20 Vol.-% H₂O oder CO beigemischt.

Abschließend konnten erste Simulationen der Kinetik mit den Experimenten verglichen werden.

*steam/gas - ratio: $\frac{p_{\rm H_2O}}{p_{\rm CO}}$

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung	
	1.1	Geschichte	1
	1.2	Stand der Forschung	5
	1.3	Problemstellung der Diplomarbeit	7
2	The	orie	
	2.1	Beteiligte Moleküle	9
	2.2	Thermodynamik	12
	2.3	Kinetik und Katalyse	15
3	Ехр	eriment	
-	3.1	Messaufbau	19
	3.2	Messmethodik	23
	3.3	Auswertung	25
Λ	F	enine entelle. Enceleriere	
4	Ехр 4 1	Wassergas-Shift Reaktion	20
	4.2	Reverse-Wassergas-Shift Reaktion	33
	4.3	Methanbildung	35
5	Disl	kussion	
	5.1	Vergleich zwischen Platin und Rhodium	39
	5.2	Einfluss der Reaktortemperatur	43
	5.3	Einfluss der Mischung	44
6	Ver	gleich mit DETCHEM ^{CHANNEL} -Simulationen	47
7	Zus	ammenfassung und Ausblick	53
8	Anh	lang	
	8.1	Termsymbole von Molekülen	55
	8.2	Näherungen	56
	8.3	DETCHEM Inputfiles	59
	8.4	Aufnahme Lichtmikroskop	62
	8.5	Oberflächenreaktionsmechanismen	63
9	Lite	raturverzeichnis	71

Einleitung

1.1 Geschichte

Die Benennung des Gasgemisches H_2/CO als Wassergas geht auf FELICE FONTANA im 18. Jahrhundert zurück [1]. Heutzutage wird es allgemein als Synthesegas bezeichnet, da mit diesem Gemisch vielerlei Verbindungen synthetisiert werden können (Methanolsynthese, Oxosynthese, Fischer-Tropsch-Synthese). Synthesegas selbst ist auf unterschiedlichen Wegen darstellbar. FONTANA leitete hierfür Wasserdampf über rotglühende Kohle (bei 500-800°C):

$$H_2O + C_{(s)}^* \xrightarrow{\geq 500^{\circ}C} \underbrace{CO + H_2}_{Wassergas} \qquad \Delta H_R^{\circ} = 131, 2_{mol}^{kJ}$$
(1.1)

und fing das entstandene Gasgemisch in einer Glasglocke auf. Er bemerkte die Brennbarkeit seines Erzeugnisses, welche knapp 100 Jahre später (1880) in der Stadtbeleuchtung durch THADDEUS S. C. LOWE ihre Anwendung fand. Dieser entwickelte die Stadtgas-Versorgung weiter. In seinen Anfängen diente Wassergas als Energieträger.

Jedoch führten Untersuchungen auf anderem Gebiet zur Entdeckung der Wassergas-Shift Reaktion. Es waren LUDWIG MOND und CARL LANGER, die als erste im Jahre 1888 CO über fein verteiltes und zuvor reduziertes Ni strömen ließen und dabei zunächst eine starke Rußbildung, sowie CO_2 im Produktstrom feststellten. Dieser und weitere Versuche führten zur Entdeckung von Ni(CO)₄ und der späteren Entwicklung des Mond-Verfahrens zur Reinigung von Metallen. Allerdings beschrieben sie in ihrer Veröffentlichung von 1890 erstmals die Wassergas-Shift Reaktion über Nickel:

"The carbon contained in this substance is very readily attacked by steam; at the comparatively low temperature of 350°C, hydrogen and carbon dioxide are obtained without a trace of carbon monoxide." [2]

^{*}abweichender Aggregatzustand, sonst: (g)

1 Einleitung

$$CO + H_2O \Longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_R^\circ = -41.1 \frac{kJ}{mol}$$
 (1.2)

Bedeutung erlangte die Reaktion wenig später im Zusammenhang mit der Ammoniaksynthese. Anfang des 20. Jahrhunderts war die Nachfrage nach Ammoniak, zur Herstellung von Düngern und Explosivstoffen, gestiegen und ließ eine weitere Zunahme erwarten. Das HABER-BOSCH-Verfahren nutzt hierzu den mehr als ausreichend vorhandenen N₂ aus der Luft sowie H₂, der beispielsweise aus Erdgas mittels Wasserdampf-Reformierung gewonnen wird:

$$CH_4 + H_2O \Longrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H_R^\circ = 206.3 \frac{kJ}{mol}$$
(1.3)

Da die Mischung von Reaktanden (CO/ H_2/N_2) an einem Eisenkatalysator unter hohem Druck und hoher Temperatur umgesetzt werden sollte, hätte die Nebenreaktion von N_2 mit CO zu festen Carbamaten, den Reaktor und die Leitungen zugesetzt. Also musste zuvor das CO aus dem Eduktstrom entfernt werden.



Dafür eignet sich die Wassergas-Shift Reaktion und wurde als Prozessschritt der Ammoniaksynthese vorangestellt. BOSCH und WILD enwickelten die ersten Wassergas-Shift Reaktoren für den industriellen Maßstab um 1915. Das durch die Wassergas-Shift Reaktion entstandene CO_2 konnte anschließend mittels einer Gaswäsche in Wasser (häufiger tertiären organischen Aminen) entfernt werden, da sich CO nur zu einem geringen Teil physikalisch in Wasser löst [3].

Im Laufe der darauffolgenden Jahre wurden optimale Bedinungen zur Entfernung von CO aus einem geeigneten Rohgas (ca. 10Vol.-% CO) gefunden. Ein typisches Beispiel eines industriellen Reaktors mit Katalysatoren und Prozessbedingungen ist in Abbildung 1.1 zu sehen. Hierbei entspringt die Reaktorgestaltung mit zwei Stufen den thermodynamischen Grenzen der Wassergas-Shift Reaktion. Die Reaktionswärme, welche durch die Exothermie der Reaktion freigesetzt wird, wird zwischen den Stufen abgeführt (siehe Abbildung 1.2). Meist werden Fe_2O_3/Cr_2O_3 in der High-Temperature-Shift (HTS)

Stufe, sowie Cu/ZnO in der Low-Temperature-Shift (LTS) Stufe verwendet. Der Druck in beiden Stufen ist niedrig gehalten (3-40bar [4]), da es bei höheren Drücken in der zweiten Stufe zur Bildung von Methanol kommen kann.

Mit der Wassergas-Shift Reaktion lässt sich nicht nur CO aus einem Gasgemisch entfernen, sondern auch H_2 gewinnen. Das Interesse an H_2 , zur Nutzung als sauberen Energieträger, ist in der jüngeren Vergangenheit immens gestiegen. Er soll nicht ausschließlich zur Ammoniak- oder Fischer-Tropsch-Synthese verwendet werden, sondern als Brennstoff.

Auch wenn die Lagerung und Bereitstellung von H_2 noch ein Problem aktueller Forschung ist, so ist die Nutzbarkeit je nach Anforderung bei tiefen Temperaturen mit einer proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) oder bei hohen Temperaturen mit einer solid oxide fuel cell (SOFC) technisch möglich.



Abbildung 1.3: Auxiliary power unit (schemat.)

Im industriellen Maßstab finden Wassergas-Shift Reaktoren als stationäre Großanlagen zur Bereitstellung von H_2 aus Kohle bzw. Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf Anwendung. Diese Art H_2 zu erzeugen, wird auch direkt zur Stromgewinnung in sogenannten *integrated gasification combined cycle* Kraftwerken (IGCC) genutzt [5]. Es ist jedoch ein jüngeres Ziel der Forschung diese Technologie auch mobil, also *on-board*, für Brennstoffzellen zur Verfügung zu stellen. An anderer Stelle [6] wurde beispielsweise die Nutzung von H_2 in sogenannten *auxiliary power units* (APUs), als Ersatz der klassischen Lichtmaschine, beschrieben. Hierbei nutzt man die exotherme Reaktion der partiellen Oxidation (CPOX) höherer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe eines geeigneten Katalysators in authothermer Betriebsweise zur Erzeugung des Synthesegases:

$$C_x H_v + x/2O_2 \Longrightarrow xCO + y/2H_2 \qquad \Delta H_R^\circ \ll 0 \frac{kJ}{mol}$$
 (1.4)

Wird in einer APU eine PEMFC zur Stromerzeugung eingesetzt, stellt diese einen besonders hohen Anspruch an die Reinheit des zugeführten H_2 . In diesem Fall "vergiftet" zuviel CO die Membran durch das Blockieren von Platinzentren (höherer Haftkoeffizient von CO als H_2 auf Pt). Weitere Herausforderungen sind:

1. die klassischen Katalysatorvolumina zu verkleinern, bei dennoch gleichbleibend hohem Umsatz (downscaling) \rightarrow höhere Aktivität des Katalysators

1 Einleitung

- 2. schnelles dynamisches Ansprechverhalten bei Start und Stopp/ Laständerung
- 3. Katalysatoren zu entwickeln, die bei geringerem S/G-Verhältnis betrieben werden können (um die erforderliche Wasserverdampfung zu verringern, Verdampfungsenthalpie von H₂O bei 100°C und 1014,2 mbar: 2256,4 $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ [7])
- 4. den Katalysator gegenüber $\mathrm{H_2S}$ beständiger zu machen $\rightarrow sour \ shift$
- 5. den Katalysator ohne Vorbehandlung betreiben zu können.

Es werden andere Metallkatalysatoren, als die herkömmlich industriell genutzten, diskutiert, um diesen Schwierigkeiten zu begegnen. Es ist ein großes Interesse an den Platinmetallen (v.a. Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) zu verzeichnen, außerdem erscheinen Gold und Cobalt als vielversprechende Kandidaten.

Man nutzt hoch poröse Strukturen als Träger, um die aktive Komponente fein zu dispergieren. Klassisch nutzt man γ -Al₂O₃ als Träger. Gestützt durch kinetische Studien, ist bekannt, dass diese Trägermaterialien eine große Rolle spielen. So werden auch andere Oxid-Träger favorisiert. Gängige Methode ist es, die typischen Aluminium-Oxid Träger mit Ce^{IV}-Oxid zu dotieren, da dieses durch seine Fehlstellen, die Sauerstoffmobilität auf der Oberfläche erhöht. Hinzu kommt jedoch, dass man auch unvorteilhafte Phänomene mitberücksichtigen muss, wie beispielsweise den SMSI-Effekt (*strong metal surface interaction*). Dieser kann bei reduzierenden Bedingungen und hohen Temperaturen auftreten. Da die WGS-Reaktion H₂ liefert, kann dieser beispielsweise TiO₂-Träger partiell zu Ti^{III} reduzieren, wodurch das Edelmetall überdeckt wird [8, 9]. Dies ist nachteilig für die Aktivität des Katalysators. Abbildung 1.4 zeigt die verwendeten Elemente, welche im Zusammenhang mit der Wassergas-Shift Reaktion als Katalysa-



Abbildung 1.4: Ausschnitt des Periodensystems

toren genutzt werden.

In näherer Zukunft werden Erdöl und seine Produkte eine Verknappung erfahren, wodurch sich die Hinwendung zu Alternativen nicht mehr nur auf Forschungsinteressen beschränkt. Hiermit rückt die WGS-Reaktion in den Fokus gesellschaftsrelevanter Fragen. Synthesegas ist also von Neuem durch die Energiewirtschaft ein Forschungsgegenstand geworden. Dort soll die Wassergas-Shift Reaktion zur Entfernung von CO aus Wasserstoff-Gasgemischen genutzt werden.

1.2 Stand der Forschung

Die Untersuchungen im Umfeld der Wassergas-Shift Reaktion sind vielfältig und können in verschiedene Kategorien untergliedert werden. Im Folgenden soll das Forschungsfeld lediglich qualitativ umrissen werden. Die Auflistung nähert sich immer mehr den Themen an, die für diese Diplomarbeit relevant sind.

- Wassergas-Shift bei Bakterien: *Citrobacter* sp. Y19 war 1999 das erste beschriebene Bakterium, das CO und H₂O mit der Wassergas-Shift Reaktion zu CO₂ und H₂ umsetzen kann [10].
- 2. Anwendungen der RWGS-Reaktion:
 - Einerseits untersuchte die NASA schon für eine Mars-Mission die RWGS Reaktion zur Bereitstellung von Raketentreibstoff in der CO_2 -reichen Atmosphäre des Nachbarplaneten, der für die Rückreise genutzt werden soll [11].

$$CO_2 + H_2 \Longrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H_R^\circ = 41.1 \frac{kJ}{mol}$$
 (1.5)

Auf der anderen Seite untersucht ein koreanisches Forscherteam schon seit den 90ern mit einer der RWGS Reaktion ähnlichen Reaktion aus CO_2 , im sogenannten CAMERE-Prozess, Methanol darzustellen [12], gemäß:

$$CO_2 + 3H_2 \Longrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H_R^\circ = -49,43\frac{kJ}{mol}$$
(1.6)

3. Katalysatorentwicklung:

Um die Herausforderungen, die an WGS-Katalysatoren gestellt werden (siehe Kapitel 1.1), zu bewältigen, gibt es verschiedene Ansätze. Neben den erforschten $(Pt,Rh,Ru,Au)/(CeO_2,Al_2O_3)$ -Systemen gibt es noch andere Entwicklungen, die in Tabelle 1.1 kurz zusammengefasst sind. Außerdem gibt es die Bestrebung durch höhere Porosität des Trägers, das Reaktorvolumen bei gleichbleibendem Umsatz zu verringern [13].

1 Einleitung

Katalysator	Besonderheit	Quelle	
Raney Cu^1		Mellor <i>et al.</i>	[14]
$\rm Pt/HfO_2$		Ribeiro <i>et al.</i>	[15]
La_2O_2S und Pr_2O_2S	$\rm H_2S\text{-}Toleranz$	Valsamakis <i>et al.</i>	[16]
Co–MnO und $\mathrm{CoCr}_2\mathrm{O}_4$	$\rm H_2S\text{-}Toleranz$	Mellor <i>et al.</i>	[17]
$\rm Au/TiO_2, Au/CeO_2$		Mendes et al.	[18]
$\rm Pt/CeO_2,Au/CeO_2$ und $\rm Au/Fe_2O_3$		Luengnaruemitchai et al.	[19]
$Ce_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-\delta}, Ce_{0.65}Fe_{0.33}Pt_{0.02}O_{2-\delta}$		Mahadevaiah et al.	[20]
$\mathrm{Cu}_{0.1}\mathrm{Ce}_{0.9}\mathrm{O}_{2-\delta}$ und $\mathrm{Cu}_{0.2}\mathrm{Ce}_{0.8}\mathrm{O}_{2-\delta}$	nicht pyrophor	Kŭsar <i>et al.</i>	[21]
Supported Ionic Liquid Phase Catalysts ²	ultra-LTS	Werner <i>et al.</i>	[22]
Alkalimetall-Dotierung (Na, K, Rb, Cs)	höhere Aktivität	Basińska et al. ³	[23]

Tabelle 1.1: Übersicht von Ansätzen zur Katalysatorentwicklung

¹ fein verteilte Cu-Zn-Al Legierung

 2 Katalysator in Flüssig
phase

³ hier Alkalimetall/Ru = 1/1

4. Reaktorentwicklung:

Bei der Gestaltung des Reaktorlayouts wird in der Literatur hauptsächlich die Ausführung als Membran-Reaktor diskutiert. Dieser eignet sich deshalb so gut, da sich H_2 sehr stark von den anderen beteiligten Spezies durch sein hohes Diffusionsvermögen unterscheidet und mit dieser Technik dem reaktiven Strom entzogen werden kann. Durch die Triebkraft des Gleichgewichts lassen sich die Umsätze erhöhen, wobei gleichzeitig auch die Reinheit des Wasserstoffs steigt. Es gibt hauptsächlich zwei Arten von Membranen für diesen Einsatz:

- dichte, reine oder legierte Metallmembranen
- poröse Membranen

Bei den legierten Metallmembranen geht man hauptäschlich von Pd aus und legiert verschiedene andere Metalle zu. Ein sehr guter Überblick findet sich im Übersichtsartikel von Mendes *et al.* von 2009 [24]. Für die porösen Membranen werden Zeolithe diskutiert, allerdings kann auch Pd auf poröse keramische Träger als Membran aufgebracht werden [25]. Als etwas ausgefallener für die Wassergas-Shift Reaktion kann der Ansatz einer Cobalt Membran auf porösem SiO₂ gelten [26].

5. Simulation:

Die computergestützte Modellierung der heterogen katalysierten Wassergas-Shift Reaktion ist eng verknüpft mit der Entwicklung eines geeigneten Reaktionsme-



Abbildung 1.5: Membran-Reaktorlayout (nach Boutikos *et al.* [27])

chanismus. Die folgende Auflistung gibt einen Überblick zu theoretischen Publikationen:

- Eine grundlegende Arbeit zu den Trends bei der Tieftemperatur-Katalyse der WGS-Reaktion durch Übergangsmetalle bietet Schumacher *et al.* [28].
- Zur Katalyse durch Kupfer wurden einige Arbeiten veröffentlicht [29–31].
- Da Platin ein vielversprechender Katalysator ist, lassen sich hierzu viele Veröffentlichungen finden [32–34].
- eine Gegenüberstellung zweier diskutierter Mechanismen bei der Katalyse ("redox" und "formate") ist zu finden bei Kalamaras *et al.* [35].
- Einen breiten Datensatz zur WGS-Reaktion auf Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au jeweils mit ihrer fcc(111) Oberfläche publizierten Lin *et al.* [36].

Die Simulation eines kompletten WGS-Reaktors publizierten Adams *et al.* [37]. Diese Arbeit ist vor dem Hintergrund der aktuellen Forschungen in experimentelle Untersuchungen der WGS- und RWGS-Reaktion zur Validierung von im Arbeitskreis entwickelten Mechanismen einzuordnen. Es wurden weder neue Katalysatoren entwickelt oder synthetisiert, noch das Reaktorlayout verändert.

1.3 Problemstellung der Diplomarbeit

Es ist ein grundlegendes Konzept guter Wissenschaft, eine aufgestellte Hypothese durch Experimente zu überprüfen. Die Theorie grenzt einen Bereich, den es zu untersuchen gilt, ein. Im Idealfall dienen die experimentellen Ergebnisse dann der Verbesserung der Annahmen. Es entsteht eine Feedback-Schleife. Hierzu kann diese Diplomarbeit beispielsweise dienen.

Zur WGS-Reaktion gibt es viele theoretische Bemühungen und für die Problemstellung dieser Arbeit sollen diese auf die Katalyse durch Rh und Pt in einem Temperaturbereich von 150 bis ca. 900°C beschränkt werden. Hierfür liegen schon mit anderen Experimenten erprobte Mechanismusstudien im Arbeitskreis vor. Diese gilt es mit den, in dieser Arbeit angefertigten, WGS-Experimenten weiter zu überprüfen.

1 Einleitung

Zu diesem Ziel gliedert sich die Arbeit in drei Aufgaben:

Zum einen sollen die postulierten Gleichgewichtszusammensetzungen mit dem Software-Paket DETCHEM^{EQUIL} berechnet werden, um die zu erwartenden Umsätze abzuschätzen. Als weiteren Schritt gilt es einen experimentellen Arbeitsbereich abzustecken, der es erlaubt auf die Kinetik der Reaktion Rückschlüsse zu ziehen, um nicht nur den Temperaturverlauf der Gleichgewichtslage zu verfolgen.

In diesem Bereich soll anschließend die WGS-Reaktion unter Variation der Zusammensetzung des Reaktantenstroms über einem Pt- und einem Rh-Katalysator untersucht werden.

Als Letztes sollen die gewonnen Ergebnisse mit den Simulationen des Software-Pakets DETCHEM^{CHANNEL} verglichen werden.

So kann man die Problemstellung der vorliegenden Arbeit zusammenfassend skizzieren: Es soll durch den Abgleich von Simulationen mit geeigneten Experimenten die Kinetik der, für viele Prozesse wichtigen, Wassergas-Shift Reaktion besser verstanden werden.

/ Theorie

2.1 Beteiligte Moleküle

In die Wassergas-Shift Reaktion sind mindestens vier Moleküle involviert, je nach Hinoder Rückreaktion als Reaktanten oder Produkte. Diese Spezies sollen mit Tabelle 2.1 etwas näher beleuchtet werden. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass für die reine Gasphasenreaktion die hohe Bindungsenergie des H₂O-Moleküls eine große Hürde darstellt. Das Sauerstoffatom des Wassers muss letztlich mit dem CO-Molekül zu CO₂ rekombinieren. Für den Bruch beider Bindungen der Wasserstoffatome zum Sauerstoff müssen 927,01 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (= 497,1 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ + 429,91 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) aufgebracht werden. Demgegenüber steht die Energie, die durch Knüpfung neuer Bindungen, frei wird (H–H, C=O).

Abbildung 2.1 zeichnet diesen Reaktionspfad vereinfacht nach, um in einer ersten Näherung zu verdeutlichen, wie die Bindungsenergie den Verlauf der Reaktion prägt. Hierbei muss unterschieden werden zwischen der Reaktionsenthalpie, die sich allein thermodynamisch nach dem Satz von HESS exakt mit den Standardbildungsenthalpien errechnen lässt^{*} und der Aktivierungsenergie, die rein kinetischen Ursprungs ist. So ist mit der Größe E_a die Mindestenergie gemeint, die in der für den Reaktionsverlauf kritischen Schwingungsmode vorhanden sein muss. Jedoch zeichnet schon diese grobe Abschätzung den Weg einer geeigneten



Abbildung 2.1: Reaktionspfad

Katalyse über den Bruch dieser (O–H)-Bindungen als wichtigen Schritt vor, was

 ${}^{*}\Sigma\Delta H_{f,prod}^{\circ} - \Sigma\Delta H_{f,eduk}^{\circ} = 0, 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 393, 4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left[-241, 8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 110, 5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right] = -41, 1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} [38]$

					D: 1 · /	
		Mole	ekuleigen	ischaften		Einheit
	$ \overset{\oplus}{\underset{112,8 \text{ pm}}{\textcircled{\odot}}} \overset{\odot}{\underset{112,8 \text{ pm}}{\textcircled{\odot}}} $	$+ \underbrace{\begin{array}{c} 53^{34} \\ H \end{array}}^{53^{34}} \underbrace{\begin{array}{c} \odot \\ O \\ H \end{array}}_{104,4^{\circ}} \underbrace{\oplus}_{H}$	\rightarrow	O - C - O +	H - H $_{74 \text{ pm}}$	
Masse $[38]$	$28,\!01$	18,015		44,01	2,016	$\left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}\right]$
permanentes Dipolmoment [39]	0,1098	1,8546		0	0	$[D]^{1}$
Dissoziations- energie	1076,38 [40 (C≡O)	1. 497,10 [41] 2. 429,91 [41] (O-H)		1. 525,8 [42] (C=O)	435,78 [41] (H–H)	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
$Symmetriezahl^2$	1	2		2	2	[-]
Rotations- konstanten ³ [43]	B = 1,92	A = 27,88 B = 14,52 C = -9,28 1505		B = 0.39	B = 60.8	$\left[\frac{1}{\mathrm{cm}}\right]$
Schwingungs- frequenzen ⁴ [44]	$\omega = 2170$	$\omega_1 = 1595$ $\omega_2 = 3657$ $\omega_3 = 3756$		$\omega_1 = 1333$ $\omega_2 = 667$ $\omega_3 = 2349$	$\omega = 4401,\!21$	$\left[\frac{1}{\mathrm{cm}}\right]$
${ m elektronischer}$ ${ m Grundzustand}^5$	${}^{1}\Sigma^{+}$ [45]			${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$ [45]	$^{1}\Sigma_{g}^{+}$	[-]

Tabelle 2.1: Daten der Reaktanten (Gasphase)

¹ 1 Debye = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ Cm

 $^2~\sigma:$ Anzahl gleichwertiger, also ununterscheidbarer Molekülori
entierungen

 3 z.B. B = $\frac{h}{8\pi^2 c I_B}$ mit I_B dem Trägheitsmoment der AchseB

⁴ bei H₂O ω_1 : sym. Biegeschw., ω_2 : sym. Streckschw., ω_3 : asym. Streckschw. bei CO₂ ω_1 : sym. Streckschw., ω_2 : sym. Biegeschw., ω_3 : asym. Streckschw.

 5 siehe Anhang 8.1

im Zuge der kinetischen Betrachtung noch ausführlicher in Kapitel 2.3 beschrieben wird.

Des Weiteren lassen sich die Daten in Tabelle 2.1 mit den zusammengestellten Moleküleigenschaften (Schwingungsfrequenzen, Massen) für bestimmte Analysemethoden nutzen. Experimentelle Ausführungen werden genauer in Kapitel 3.2 erklärt. Hier soll lediglich deren Einsatz begründet werden.

Zum Beispiel sind die Schwingungsfrequenzen angegeben, welche für CO im IR Wel-

lenlängenbereich liegen. Zusätzlich ergibt sich bei einer Anregung eine Änderung des Dipolmoments des CO-Moleküls, was die Vorraussetzung zur Absorption bildet. CO ist also für die Analyse mit Infrarot-Spektroskopie ge
eignet. Das $\mathrm{H_2O}\text{-}\mathrm{Molekül}$ besitzt drei anregbare Schwingungsmoden, die alle eine Änderung des Dipolmoments zur Folge haben. Für CO₂ ist die Lage etwas komplizierter, denn nicht alle Schwingungen induzieren ein Dipolmoment im Molekül. Da es ein Inversionszentrum besitzt, gilt das sogenannte Alternativverbot, daher ist jede der Schwingungen entweder IR- oder Raman-aktiv. Für CO₂ resultiert aus der symmetrischen Biegeschwingung und der asymmetrischen Streckschwingung die Induktion eines Dipolmoments, die symmetrische Streckschwingung ist die Raman-aktive. Die Schwingungsfrequenz von H₂ liegt mit $4401,21\frac{1}{cm}$ zwar noch im IR-Wellenlängenbereich, ist jedoch spektroskopisch nicht auswertbar, da sich durch eine Schwingung des H₂-Moleküls aufgrund dessen Symmetrie keine Änderung des Dipolmoments ergibt. Dafür ist H_2 aber um mindestens eine oder mehrere Größenodnungen leichter als die übrigen Moleküle. Er lässt sich dadurch einfach von den anderen trennen. H₂ eignet sich beispielsweise für einen massenspektrometrischen Nachweis. CO und H₂O sind aufgrund ihres permanenten Dipolmoments mittels Mikrowellen rotationsspektroskopisch verfolgbar.

Ferner lassen sich die elektronischen Zustände etwas diskutieren. So kann CO aus seinem elektronischen Grundzustand $X^{-1}\Sigma^+$ heraus in den $A^{-1}\Pi$ -Zustand mit einer Übergangsfrequenz von $1,9 \cdot 10^{15}$ Hz (nach $\lambda = \frac{c}{f}$, $\lambda = 157,78$ nm [45]) angeregt werden, was im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt. Dieser Übergang bietet sich zur Untersuchung mit einem geeigneten Laser durch induzierte Fluoreszenz an. Ebenso fällt das, intermediär entstehende OH-Radikal, in diesen Wellenlängenbereich $(X^{-2}\Pi \leftarrow A^{-2}\Sigma, \lambda = 306, 4$ nm [46]).

2.2 Thermodynamik

Die Wassergas-Shift Reaktion ist eine leicht exotherme ($\Delta H_{\rm R}^{\circ} = -41, 1 \frac{\rm kJ}{\rm mol}$) und reversible Reaktion. Dadurch ist der Umsatz von CO und $\rm H_2O$ in der Hinreaktion zu CO_2 und ${\rm H}_2$ bei hohen Temperaturen durch das Gleichgewicht begrenzt. Bei niedrigen Temperaturen liegt das thermodynamische Gleichgewicht zwar auf Produktseite, jedoch stellen sich diese Konzentrationen aufgrund der Kinetik nicht nach endlicher Dauer ein. Mit der WGS-Reaktion sind also hohe Umsätze bei moderaten Temperaturen nur mit geeigneten Katalysatoren zu erzielen. Das Gleichgewicht wird thermodynamisch mit der Gibbs-Energie beschrieben [47]:

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$$

$$1 \operatorname{CO} + 1 \operatorname{H}_2 O \rightleftharpoons 1 \operatorname{CO}_2 + 1 \operatorname{H}_2$$

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i = 0 \qquad (2.1) \qquad \text{differentielle} \qquad \text{Änderung} \qquad \text{der}$$

$$Gibbs-Energie$$

$$dn_x = \pm \nu_x d\xi \qquad (2.2) \qquad \text{Einführen einer Umsatzvariable } \xi$$

$$mit$$

$$x = \operatorname{CO}, \operatorname{H}_2 O, \operatorname{CO}_2, \operatorname{H}_2$$

$$+/-: \operatorname{Produkt/Edukt}$$

(2.3)

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \mu_i = 0 \qquad (2)$$
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right) \qquad (2)$$

.3) Gleichgewichtsbedingung
.4) chemisches Potential für Gase mit
Partialdruck:
$$\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$$

 $\Delta G^0 = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0 = \underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i}_{i=1} - RT \ln \left(\prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right) \quad (2.5)$

Die Gibbs-Energie lässt sich mit der Gleichgewichtskonstante gemäß $\Delta G^0 = -RT \ln(K_p)$ in Verbindung bringen.

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{\nu_i} = p_{\rm CO_2}^{\nu_{\rm CO_2}} \cdot p_{\rm H_2}^{\nu_{\rm H_2}} \cdot p_{\rm CO}^{\nu_{\rm CO}} \cdot p_{\rm H_2O}^{\nu_{\rm H_2O}} = \frac{p_{\rm CO_2} p_{\rm H_2}}{p_{\rm CO} p_{\rm H_2O}}$$
(2.6)

In dieser Gleichung wird deutlich, dass die Gleichgewichtslage nicht durch den Gesamtdruck p° beeinflusst wird. Dies ist gemäß dem Prinzip von LECHATELIER bei einer

*mit
$$\underbrace{\left(\frac{1}{p^{\circ}}\right)^{\nu_{\rm CO}+\nu_{\rm H_2O}+\nu_{\rm CO_2}+\nu_{\rm H_2}}}_{\text{da }\nu_{\rm CO}+\nu_{\rm H_2O}+\nu_{\rm CO_2}+\nu_{\rm H_2}=2-2=0} = 1$$

äquimolaren Reaktion auch zu erwarten. Wohingegen die Partialdrücke Einfluss auf die Gleichgewichtslage haben, was auch in der Membranreaktor-Technik genutzt wird (Kapitel 1.2).

Für die quantitative Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts kann die allseits anerkannte [24] Beschreibung der Gleichgewichtskonstante $K_p(T)$ angeführt werden:

$$K_p(T) = \frac{p_{\rm CO_2} p_{\rm H_2}}{p_{\rm CO} p_{\rm H_2O}} = e^{\left(\frac{4577,8}{\rm T}\right) - 4,22} \qquad ({\rm T~in~K})$$
(2.7)

Diese zeigt die oben erwähnte thermodynamische Limitierung (siehe Abbildung 2.2). So ist erkennbar, dass bei 200°C der Umsatz um ca. einen Faktor 200 größer ist im Vergleich zu 500°C. Dies geht auch aus den rein thermodynamischen Kalkulationen mit DETCHEM^{EQUIL} hervor, siehe Abbildung 2.3. Der Unterschied zwischen Abbildung 2.3 (a) und (b) liegt darin, dass in (a) die leichten Kohlenwasserstoffe in die Berechnung miteinbezogen wurden und in (b) nicht. Es wurden Berechnungen durchgeführt, die alle leichteren Kohlenwasserstoffe (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈und C₃H₆) erfassten, als auch Berechnungen, die ausschließlich CH_4 von den leichten Kohlenwasserstoffen berücksichtigten. Es konnte festgestellt werden, dass die anderen leichten Kohlenwasserstoffe auf die Gleichgewichtsberechnung keinen Einfluss haben. Deshalb wird in allen weiteren berechneten Zusammensetzungen im Gleichgewicht CH_4 berücksichtigt.



Zu sehen ist das Plateau höchsten Umsatzes bis zu einer maximalen Temperatur von (a) 300°C und (b) 200°C. Der Vollumsatz bleibt nur bei einem Überschuss von Wasserdampf erhalten bis hinab zu S/G $\geq 0,5$ (a) bzw. ≥ 1 (b). Bei höheren Temperaturen oder niedrigeren S/G-Verhältnissen nimmt der Umsatz ab.

Um trotz thermodynamischer Limitierung die Wassergas-Shift Reaktion bestmöglich zu nutzen, ist ein zweistufiger Aufbau entwickelt worden (Abbildung 1.2). Zwischen beiden Stufen wird die Reaktionswärme mittels Wärmetauscher abgeführt. Dadurch ist eine Verringerung des CO-Gehalts von anfangs ca. 10Vol.-% bis auf ca. 0,3Vol.-% möglich.

Nach dem Prinzip von LECHATELIER spielt neben der Zusammensetzung des Eduktstroms und der Temperatur rein thermodynamisch der Gesamtdruck dann eine Rolle, wenn Nebenreaktionen, wie die Methan- und Rußbildung, nicht mehr zu vernachlässigen sind. Tabelle 2.2 zeigt die wichtigsten Nebenreaktionen, die auftreten können. Hier2 Theorie



Abbildung 2.3: Mit DETCHEM^{EQUIL} berechnter Umsatz von 10% CO mit verschiedenen Mengen H_2O und Temperaturen zwischen 0-1000°C.

zu gehört die Rückreaktion der Kohlevergasung (führt zur Rußbildung), sowie die Rückreaktionen von Trockenreformierung, partieller Oxidation und Wasserdampfreformierung (führt zur Methanbildung). Im Zusammenhang der Gleichungen aus Tabelle 2.2, ergibt sich auch das große Interesse an der WGS-Reaktion, da für alle diese Reaktionen die WGS-Reaktion umgekehrt eine Nebenreaktion ist. Somit bildet eine umfassende Datenlage und Interpretation der WGS-Reaktion eine Grundlage für ein besseres Verständnis z.B. von Trockenreformierung oder Wasserdampfreformierung.

Tabelle 2.2: Übersicht der wichtigsten Reaktionen im Zshg. der WGS-Reaktion

Name	Reaktionsgleichung	$\Delta H^{\circ}_{\mathrm{R}}\left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	H_2/CO
Kohlevergasung	$\mathrm{C} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \Longrightarrow \mathrm{CO} + \mathrm{H}_2$	131,2	1
Trockenreformierung	$\operatorname{CH}_4 + \operatorname{CO}_2 \rightleftharpoons 2\operatorname{CO} + 2\operatorname{H}_2$	247,4	1
part. Oxidation	$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-35,6	2
Wasserdampfreformierung	$\mathrm{CH}_4 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \Longrightarrow \mathrm{CO} + 3\mathrm{H}_2$	206,3	3
WGS-Reaktion	$\mathrm{CO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \Longrightarrow \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2$	-41,1	-

2.3 Kinetik und Katalyse

Für die WGS-Reaktion in der Gasphase ist ein Umsatz aufgrund der kleinen Geschwindigkeitskonstante k gering. Eine Abschätzung hierfür soll kurz skizziert werden, ausgehend von der ARRHENIUS-Gleichung und der minimalen Aktivierungsenergie von $310,58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, die Hu *et al.* mit *ab initio* Berechnungen ermittelten [48].

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$
(2.8) ARRHENIUS-Gleichung

$$k = \underbrace{\sigma}_{\text{Stoßquerschnitt}} \cdot \underbrace{\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}}_{\text{Stoßquerschnitt}} \cdot N_A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$
(2.9) Ansatz der einfachen
Stoßtheorie für A

$$k = \pi (r_{\rm H_2O} + r_{\rm CO})^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \frac{m_{\rm H_2O} \cdot m_{\rm CO}}{m_{\rm H_2O} + m_{\rm CO}}} \right)^{\frac{1}{2}} N_A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$
(2.10) betrachte Hinreaktion

$$k = 1,37 \cdot 10^{-19} \text{m}^2 \underbrace{\left(\frac{8k_B \cdot 1170\text{K}}{\pi 10,96\frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right)^{\frac{1}{2}}_{=1,50 \cdot 10^{-23}\frac{\text{m}}{\text{s}}}}_{\text{s}} \underbrace{N_A e^{\left(-\frac{310,58\frac{\text{Mol}}{\text{mol}}}{R \cdot 1170\text{K}}\right)}}_{=8,21 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{mol}}} (2.11) \quad \text{für eine Temperatur von}}_{1170 \text{ K}} (\approx 900^{\circ}\text{C})$$

$$k = 1,69 \cdot 10^{-32} \frac{\text{m}^3}{\text{mol s}} (2.12)$$

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, muss dieser Ausdruck noch mit $\frac{n}{V}$, der Teilchendichte, multipliziert werden $(\frac{n}{V} = \frac{p}{RT})$:

$$k = 1,69 \cdot 10^{-32} \frac{\text{m}^3}{\text{mol s}} \cdot \frac{1,013\text{bar}}{R \cdot 1170K} = 1,75 \cdot 10^{-36} \frac{1}{\text{s}}$$
(2.13)

Allein die Größenordnung dieser Abschätzung zeigt, wie wenig Umsatz durch die reine Gasphasenreaktion selbst bei hohen Temperaturen kinetisch zu erwarten ist. Folgerichtig ist die Katalyse der Schlüssel zum Einsatz der WGS-Reaktion. Hierbei wird ausschließlich die heterogene Katalyse über Feststoffen in Betracht gezogen, da sich CO beispielsweise in Wasser physikalisch kaum löst und auch eine homogene Katalyse zumindest für diese Reaktion untypisch ist (typische homogene Gasphasenkatalyse: Radikalchemie).

Bei der Beschreibung der Kinetik kann man zwei Regime, die Mikro- und die Makrokinetik, unterscheiden. Hierbei charakterisiert die Makrokinetik die Kopplung aus Stoffund Wärmetransport, sowie den chemischen Umsatz der Katalyse. Die Mikrokinetik konzentriert sich einzig auf den zeitlichen Verlauf der chemischen Reaktion in Elementarschritten.

Für die makrokinetische Beschreibung sind die NAVIER-STOKES-Gleichungen zu lösen.

2 Theorie

Dies wird meist nur durch eine Näherung möglich. In dieser Arbeit wurde ein Wabenkatalysator verwendet. Für diese ist es eine sinnvolle Vereinfachung die sogenannte *boundary-layer*-Näherung (Kapitel 8.2) für die Kanalströmung zu nutzen. Dieser Näherung liegen folgende Annahmen zugrunde:

- die axiale Diffusion ist vernachlässigbar.
 Zulässig, wenn diese gegenüber der konvektiven Strömung klein ist (laminare Strömung).
- durch Symmetrie ist eine Raumdimension weniger zu betrachten.
 Zulässig, wenn die Geometrie des Systems geeignet ist (für den Einzelkanal: Zylindersymmetrie). Es folgt eine Koordinatentransformation.

Hieraus ergeben sich vier Gleichungen (siehe Tabelle 6.1), welche lediglich auf Basis des Massenerhalts, der Impulserhaltung, der Teilchenmassenerhaltung, sowie der Energieerhaltung die physikalisch-chemischen Vorgänge makrokinetisch abbilden können.

Für die Mikrokinetik, im Größenbereich einzelner Moleküle, werden die Diffusion, der Wärmetransport und der Massenstrom nicht berücksichtigt. Lediglich die einzelnen Reaktionsschritte sollen hier nachvollzogen werden.

Heterogen katalysierte Gasreaktionen werden entlang ihrer Teilschritte klassifiziert. Grundsätzlich unterscheidet man den ELEY-RIDEAL- und den LANGMUIR-HINSHEL-WOOD-Typ. Beide beinhalten Schritte der Adsorption und Desorption. Der ELEY-RIDEAL-Typ geht von einer direkten Reaktion einer adsorbierten Spezies mit Gasmolekülen aus, der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ hingegen beschreibt die Reaktion zweier adsorbierter Reaktanten auf der Oberfläche. Hierbei können sich adsorbierte Intermediate bilden. Erst im letzten Schritt desorbieren die Produkte (siehe Abbildung 2.4).



Abbildung 2.4: Zwei Grundformen für heterogen katalysierte Reaktionsmechanismen

Durch Schritt A und C wird deutlich, dass die Mikrokinetik immer über Adsorption der Reaktantenmoleküle und Desorption der Produkte beschrieben wird. Folglich sind wichtige Größen die Oberflächenplatzdichte (Γ) und der Bedeckungsgrad (θ_x).

In der Beschreibung der Katalyse durch die *mean-field*-Näherung werden für diese Größen zwei wichtige Annahmen getroffen:

- Alle adsorbierten Spezies sind zufällig über die Oberfläche verteilt.
- Es gibt keine lokale Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Spezies.

Dadurch wird zwar die Bildungsgeschwindigkeit (\dot{s}_x) einer Spezies nur noch in Abhängigkeit der Oberflächenplatzdichte und der zeitlichen Veränderung des Bedeckungsgrades möglich, allerdings ist damit noch nicht definiert, wie die Katalyse in ihren Elemtarschritten tatsächlich vonstattengeht.

Hierfür kann eine endliche Zahl verschiedener Teilschritte, die von den Edukten zu den Produkten führt, theoretisch formuliert werden.

Für die heterogene Katalyse der WGS-Reaktion wird im Allgemeinen von einer LANG-MUIR-HINSHELWOOD-Kinetik ausgegangen, folglich läuft der Umsatz über die Bildung von adsorbierten Intermediaten, die durch Oberflächendiffusion der Adsorbate entstehen (Schritt B in Abbildung 2.4). Ein Blick auf diese Oberflächenintermediate, die zur Produktbildung führen, zeigt mögliche Wege der Reaktion auf.

Die verschiedenen Reaktionspfade werden für die Kinetik dann nur noch, je nach verwendetem Edelmetall, durch die Haftkoeffizienten der Reaktanten auf dem Metall, sowie die Aktivierungsenergien, die zur Bildung einer Oberflächenspezies gehören, gewichtet.



Abbildung 2.5: Theoretische Teilschritte der heterogenen Katalyse [36]

Die wichtigsten Wege der WGS-Reaktion sind in Abbildung 2.5 ohne eine solche Gewichtung des einzelnen Edelmetalls dargestellt. Diese Abbildung zeigt zwar nur die Hinreaktion, jedoch ist eine Rückreaktion durch die konsequente Umkehrung aller Teilschritte denkbar.

Die Dissoziation des Wassermoleküls ist etwas hervorgehoben, um die Schlüsselrolle dieser Einzelschritte zu verdeutlichen.

Um von der Strömung im Kanal zur aktiven Komponente zu gelangen, müssen die Moleküle in die Poren der Schicht aus γ -Al₂O₃ diffundieren. Zur adäquaten Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Mikro- und der Makrokinetik gibt es den THIELE-Modul. Mit dieser dimensionlosen Kennzahl kann entschieden werden, ob makrokinetische Einflüsse (Diffusion, Strömung) oder mikrokinetische (Reaktionsgeschwindigkeit) bestimmend für den Ablauf der Katalyse sind. Hierbei ist der THIELE-Modul definiert als:

$$\phi = L \sqrt{\frac{kc_s}{D_e}} \tag{2.14}$$

L : Katalysatorlänge

k: Reaktionsgeschwindigkeit

 c_s : Konzentration an der Oberfläche

 D_e : effektiver Diffusionskoeffizient

Wobei es sich bei einem großen THIELE-Modul um eine diffusionslimitierte Reaktion handelt (da D_e klein ist) und bei einem kleinen THIELE-Modul folglich um eine durch die Mikrokinetik limitierte Reaktion (da k klein ist).

Zur kinetischen Beschreibung des Gesamtprozesses der Katalyse wird vielfach ein Potenzansatz gewählt [51]. Dieser wird so formuliert, dass auf einfache Art Aussagen über den Einfluss der einzelnen Komponenten (durch die Reaktionsordnung a,b,c,d) auf die Reaktionsgeschwindigkeit gemacht werden können.

$$r = k_f \cdot p_{CO}^a \cdot p_{H_2O}^b \cdot p_{CO_2}^c \cdot p_{H_2}^d \cdot (1 - \alpha)$$

$$(2.15)$$

$$k_f = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{2.16}$$

$$\alpha = \frac{p_{\rm CO_2} \cdot p_{\rm H_2}}{K_{eq} \cdot p_{\rm CO} \cdot p_{\rm H_2O}} \tag{2.17}$$

- r: gemessene Reaktionsgeschwindigkeit
- k_f : Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
- $p_{\rm x}^a$: Partialdruck der Spezies
x mit Reaktionsordnung a
- α : Annäherung an das Gleichgewicht

 K_{eq} : Gleichgewichtskonstante

Experiment

3.1 Messaufbau

Die zur experimentellen Untersuchung der WGS-Reaktion verwendete Anlage lässt sich hauptsächlich in drei Teile gliedern. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, gibt es einen Abschnitt, der die gewünschte Reaktantgaszusammensetzung sowohl dosiert, als auch vorheizt und dem zweiten Bestandteil, einem beheizbaren Reaktor, zuführt. Zuletzt wird das Produktgasgemisch nach dem Katalysator mit einer geeigneten Analytik detektiert.

Die Gasströme von N_2 , CO_2 , CO und H_2 werden mit thermischen Massenflussreglern (mass flow controller der Firma Bronkhorst) reguliert. Die Zufuhr des Wassers, gelagert in einen Edelstahltank unter leichtem Helium-Überdruck (> 1bar), wird mittels Flüssigkeits-Mengenregler (liquid flow controller der Firma Wagner) einem Verdampfer zugeführt. Dieser steht mittels Wasserkühlung unter einem stabilen Temperaturgradienten zwischen 20 und 180°C. Verdampft werden typischerweise Mengen zwischen 0,15 - 0,73 $\frac{g}{min}$.



Abbildung 3.1: links γ -Al₂O₃-Schaum, mittig der Wabenkörper mit Edelmetall und rechts ohne Edelmetall

Die Reinheit der Gase ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst, wobei für das verdampfte Wasser keine Verunreinigungen anzunehmen sind.

Die Zuleitungen zum Reaktor sind elektrisch beheizt und wärmen die Gase auf 190°C vor, bevor sie in den Reaktor geleitet werden. Dieser besteht aus einem Quarzglasrohr (Ilmasil PN, Quarzschmelze Illmenau GmbH) mit einer Wandstärke von 1,5mm, einem Innendurchmesser von 20mm und einer Länge von 60cm. In dieses Quarzglasrohr ist

der eigentliche Katalysator eingebettet. Der monolithische Wabenkörper liegt zwischen einem vorderen Hitzeschild (1cm Länge, aus γ -Al₂O₃-Schaum) und einem hinteren Hitzeschild (1cm Länge, aus einem gleichartigen Wabenkörper ohne Beschichtung). Diese dienen unter anderem dazu, zwei Thermoelemente mittig zu fixieren, womit die Temperatur direkt vor und hinter dem Katalysator gemessen werden kann. Das vordere Thermoelement ist vom Typ K (Ni-Cr/Ni) und das hintere vom Typ N (Ni-Cr-Si/Ni-Si). Außerdem dient der Schaum vor dem Katalysator dazu, die Gasmischung zu homogenisieren und für eine gleichmäßige Verteilung über den Katalysatorquerschnitt zu sorgen. Um ein Vorbeiströmen der Gase zu vermeiden, sind beide Hitzeschilde und der Katalysator in *fiberfrax* (keramisches Faserpapier) eingewickelt.

Reinheit der zugeführten Gase			
Reinheit			
5.0			
4.5			
4.7			
5.0			

Der Katalysator selbst besteht aus einem 1cm langen monolithischen Wabenkörper aus Cordierit, gekennzeichnet durch Wandstärke und Zelldichte. An den Innenwänden ist dieser mit porösem γ -Al₂O₃ (*washcoat*) beschichtet, welches eine charakteristische BET-Oberfläche^{*}, sowie einen mittleren Porendurchmesser aufweist. Je nach verwendetem Katalysator variiert das aufgebrachte Edelmetall qualitativ (Platin, Rhodium) und dessen Menge quantitativ. Für einen Katalysator kann mittels Chemisorptionsmessung die Anzahl belegbarer ak-

tiver Oberflächenplätze ermittelt und im Verhältnis zur geometrischen Fläche in einer gängigen Kennzahl ausgedrückt werden:

$$F_{cat/geo} = \frac{A_{cat}}{A_{geo}} \tag{3.1}$$

Alle diese Größen sind für die verwendeten Katalysatoren Tabelle 3.2 zu entnehmen. Nach dem Durchströmen des Wabenkatalysators wird das Produktgas analysiert. Hierfür stand prinzipiell ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR), ein Massenspektrometer (MS), ein Gas-Chromatograph-Massenspektrometer (GC-MS), sowie ein paramagnetischer Sauerstoffanalysator zur Verfügung. Gebraucht wurden für die ausgeführten Experimente lediglich das FTIR und das MS (siehe Abbildung 3.2), da die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und O₂ thermodynamisch keine Rolle spielen.

Das FTIR von der Firma MKS (MultiGas Analyzer 2030) misst die Konzentrationen der infrarot-aktiven Spezies (CO, CO₂, H₂O und CH₄) mit einer minimalen zeitlichen Wiederholung von 1 Hz. Zum Nachweis des entstandenen H₂ dient ein Sektorfeld-Massenspektrometer, H-Sense der Firma MS4-Analysentechnik GmbH.

^{*}benannt nach: STEPHEN *B*RUNAUER, PAUL HUGH *E*MMETT und EDWARD *T*ELLER, bezeichnet die massenbezogene spezifische Oberfläche, ermittelt durch Gasadsorption, Einheit: $\frac{m^2}{g}$

	Pt^{1} [52]	Rh^{2} [53]	Einheit
Träger			
Zelldichte	400	600	$[cpsi]^3$
Kanaldurchmesser	1020^{4}	600	$[\mu m]$
Wandstärke	-	80	$[\mu m]$
wash coat			
wash coat-Dicke	-	40	$[\mu m]$
BET-Oberfläche	85,04	27,7	$\left[\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{g}}\right]$
Mittl. Porendurchmesser	$17,\!47$	$23,\!4$	[nm]
aktive Komponente			
Beladung	0,71	4,23	$\left[\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{cm}^3}\right]$
$F_{cat/geo}$	19	15	[-]

Tabelle 3.2: Katalysatorspezifikationen

 1 von der Damiler AG (ein *D*iesel-*o*xidation-*c*atalyst *DOC*)

 2 von der Umicore AG

³ channels per square inch (= 6,4516cm²)

⁴ Wandstärke und *washcoat*-Dicke als ein Wert eigens mit Lichtmikroskop bestimmt, siehe Abbildung 8.2

Die Funktionsweise dieser Analysegeräte wird im nächsten Kapitel genauer erklärt. Angesteuert wird die komplette Anlage über einen Computer, der mittels *LabVIEW*(R) sowohl die Massenflussregler, die Ventile, die Beheizung des Ofens, als auch die Analytik regelt und alle gemessenen Daten (Temperatur des Ofens, der beiden Thermoelemente, Druck in der Anlage, alle Produktkonzentrationen) erfasst.

Jeder Katalysator wurde nach dem Einbau einmal mit atmosphärischem O_2 bei 600°C vollständig oxidiert und organische Verunreinigungen am *fiberfrax* hierdurch rückstandsfrei verbrannt. Vor jedem Versuch wurde der verwendete Katalysator bei einer Temperatur von 400°C und einem Gesamtstrom von 2 SLPM für 45min mit 1Vol.-% H_2 in N_2 vorreduziert.



Abbildung 3.2: Fließschema des Messaufbaus

3.2 Messmethodik

Das eingesetzte FTIR und das Massenspektrometer sollen hier etwas genauer erläutert werden. Zuerst durchströmt das Prozessgas das FTIR. Dessen Herzstück ist das sogenannte MICHELSON-Interferometer. Zudem enthält es noch einen Detektor und einen Computer, der das Signal fouriertransformiert. Beim MICHELSON-Interferometer wird eine geeignete Probe mit einem breiten Frequenzband an elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich durchstrahlt. Die Strahlung wird von einem sogenannten *Globar (glowing bar)* aus Siliziumcarbid (SiC) emittiert. Durch die Absorption der Probe entsteht hierbei, gemäß dem LAMBERT-BEERSCHEN-Gesetz^{*}, ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Allerdings sind alle Absorptionsbanden überlagert. Um diese aufzulösen, wird die Weglänge der IR-Strahlung durch einen Spiegel präzise variiert. Hierzu dient ein He-Ne-Laser.



Abbildung 3.3: MICHELSON-Interferometer nach Günzler und Gremlich [54]

Es entsteht ein Interferogramm, gemessen in Abhängigkeit der Spiegelposition s. Der Computer führt eine Fouriertransformation des Messsignals gemäß:

$$\mathcal{F}(f)(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int f(s) e^{-is\lambda} ds$$

 ${}^{*}E_{\lambda} = \log\left(\frac{I_{0}}{I}\right) = \epsilon_{\lambda}cd \text{ mit } E_{\lambda} : \text{Extinktion, } I_{0} : \text{einfallende Intensität, } I : \text{gemessene Intensität, } \epsilon_{\lambda} : \text{Extinktionskoeffizient, } c : \text{Konzentration, } d : \text{Dicke der Probe}$

3 Experiment



Abbildung 3.4:

Funktionsprinzip Sektorfeldmassenspektrometer nach Budzikiewicz und Schäfer [55]

mittels *FFT* (*fast fourier transformation*) durch. Schließlich erhält man das Spektrogramm in der Wellenlängendomäne. Dieser Aufbau bietet im Vergleich zu Gitterspektrometern einige Vorteile:

- besseres Signal/Rausch-Verhältnis
- schnellere Messtaktung
- höhere Messgenauigkeit durch permanente Referenz (He-Ne-Laser)

Mit diesem Spektrographen lassen sich mit einer Messfrequenz von 1Hz nahezu alle Spezies der WGS-Reaktion (H_2O , CO, CO_2 , CH_4) verfolgen. Quantitativ wird diese Messung durch das gleichzeitige Erfassen des Volumenstroms, da eine Ausgabe der Software des FTIRs in Vol.-% erfolgt.

Nach Auskondensation von Wasser aus dem Produktgas, wird der restliche Anteil dem Sektorfeldmassenspektrometer zugeführt. Dieses dient, aufgrund seiner Ausführung, ausschließlich dem Nachweis von H_2 und He. Das Massenspektrometer steht unter Hochvakuum, gewährleistet durch eine Vorvakuum- und eine Turbopumpe, in welches das Gas überführt wird. Zunächst wird der diffundierende Strahl aller Moleküle mittels Elektronenstoß ionisiert und die Ionen mit einer angelegten Spannung beschleunigt. Durch das Passieren eines permanenten Magnetfeldes erfahren alle Ionen in der Kammer durch die LORENTZ-Kraft eine Beschleunigung:

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \tag{3.2}$$

$$\vec{F} = m\vec{a} \tag{3.3}$$

$$\frac{m}{q} = \frac{\vec{v} \times \vec{B}}{\vec{a}} \tag{3.4}$$
Da der Feldvektor \vec{B} eine feste Größe ist und auch die Beschleunigung vom Feld \vec{a} im Verhältnis zur Anfangsgeschwindigkeit \vec{v} steht (aufgrund der Eindringtiefe in das *B*-Feld), hängt die Flugbahn nur noch vom $\frac{m}{q}$ -Verhältnis ab. Durch den Aufbau wird lediglich die Flugbahn von H₂ (oder He) auf den Einlass des Detektors fokussiert. Dort wird das Signal mittels Elektronenvervielfacher digitalisiert.

3.3 Auswertung

Die mit der Analytik erfassten Daten werden zentral von einem Computer mittels Lab-VIEW (R) in einer Datei abgelegt. Hierbei sind diese Daten jedoch nur Rohdaten, die ausgewertet werden müssen. Es wurde immer nachträglich über 100 Spektren das arithmetische Mittel gebildet, da die Taktung des FTIRs eine Aufzeichnung von ca. einem Spektrum, also einem Messwert, pro Sekunde zur Folge hat. Des Weiteren mussten alle Daten von Vol.-% in den Stoffmengenanteil umgerechnet werden. Mit dem idealen Gasgesetz:

$$\dot{n}_i = \frac{pc_i \dot{V}_{ges}}{RT} \tag{3.5}$$

mit \dot{n}_i : Stoffmengenfluss der Komponente i

 $\begin{array}{l} p: {\rm Druck} \\ c_i: {\rm Konzentration \ der \ Komponente \ } i \ {\rm Nol.-\%} \\ \dot{V}_{ges} = \sum\limits_{i=1}^n \dot{V}_i: {\rm Gesamtvolumenstrom} \\ R: {\rm universelle \ Gaskonstante} \\ T: {\rm absolute \ Temperatur} \end{array}$

ergibt sich dann für den Molenbruch:

$$X_{i} = \frac{\dot{n}_{i}}{\sum_{j=1}^{m} \dot{n}_{j}} = \frac{p}{RT} c_{i} \dot{V}_{ges} \frac{1}{\sum_{j=1}^{m} \dot{n}_{j}}.$$
(3.6)

Weiterhin ergeben sich die C, H und O Bilanzen aus den Molenbrüchen additiv. Der Umsatz einer Spezies i berechnet sich wie folgt:

$$C_i = \frac{\dot{n}_i^{in} - \dot{n}_i^{out}}{\dot{n}_i^{in}} \tag{3.7}$$

mit C_i : Umsatz der Komponente i

 \dot{n}_i^{in} : einströmender Stoffmengenfluss der Komponentei

 \dot{n}_i^{out} : ausströmender Stoffmengenfluss der Komponente i

Interessant für die WGS-Reaktion ist ihre Selektivität bezüglich der H₂-Ausbeute. Hierfür müssen noch folgende Gleichungen berücksichtigt werden:

$$Y_{k,i} = \frac{\dot{n}_{k}^{in} - \dot{n}_{k}^{out}}{\dot{n}_{i}^{in}} \frac{\nu_{i}}{\nu_{k}}$$
(3.8)

mit $Y_{k,i}$: Ausbeute der Spezies k aus Reaktionspartner i ν_i und ν_k : stöchiometrische Koeffizienten der Spezies i oder k

Die Selektivität einer Reaktion lässt sich ausdrücken mit dem Verhältnis von Ausbeute zu Umsatz:

$$S_{k,i} = \frac{Y_{k,i}}{C_i} = \frac{\dot{n}_k^{in} - \dot{n}_k^{out}}{\dot{p}_i^{jn}} \frac{\nu_i}{\nu_k} \frac{\dot{p}_i^{jn}}{\dot{n}_i^{in} - \dot{n}_i^{out}} = \frac{\dot{n}_k^{in} - \dot{n}_k^{out}}{\dot{n}_i^{in} - \dot{n}_i^{out}} \frac{\nu_i}{\nu_k}$$
(3.9)

mit $\mathcal{S}_{k,i}$: Selektivität der Spezie
skaus Reaktionspartner i

Wichtig zu beachten ist jedoch noch, dass bei den H_2 -Werten der Gesamtstromanteil berücksichtigt werden muss, da H_2O zuvor auskondensiert wurde. Ohne die folgende Korrektur, würde man den H_2 -Gehalt systematisch überschätzen.

$$\dot{n}_{\rm H_2, real} = \dot{n}_{\rm H_2, mess} \frac{(\dot{n}_{ges} - \dot{n}_{\rm H_2O})}{\dot{n}_{ges}}$$
 (3.10)

Experimentelle Ergebnisse

4

Zur experimentellen Untersuchung der WGS-Reaktion war ein Bereich einzugrenzen, der zwei wichtigen Kriterien entsprechen musste. Auf der einen Seite sollte durch geeignete Bedingungen bis zu hohen Temperaturen der katalytische Umsatz ohne thermodynamische Limitierung beobachtbar sein. Diese Daten sollen den Abgleich mit der Modellierung in weiten Temperaturbereichen ermöglichen. Folglich musste der Katalysator über seine Umsatzleistung hinaus belastet werden. Auf der anderen Seite mussten die Reaktionsbedingungen rein technisch realisierbar sein.

Aus diesem Grund wurden zunächst mit dem Rh-Katalysator einige Testmessungen durchgeführt, um den relevanten Bereich festzulegen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.1 zusammengefasst.



Abbildung 4.1: Vorversuche zur Festlegung des Messbereichs

4 Experimentelle Ergebnisse

Man kann in Abbildung 4.1 (a) erkennen, dass manche Punkte oberhalb des vorher berechneten Gleichgewichtsumsatzes liegen. Diese sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen und liegen im Bereich der Fehlergrenzen. Zudem ist in (b) im Verlauf der Kurve mit 80% Verdünnung ein Minimum bei ca. 700°C zu erkennen. Dieses Phänomen wird in Kapitel 5.2 eingehender diskutiert.

Aus der Reihe an Vorversuchen konnten in geeigneter Weise der Darstellung die Konditionen zur Messung ermittelt werden. Dies ist Tabelle 4.1 zu entnehmen.

$\rm H_2O/CO$	Volumenstrom	N ₂ -7	Verdüni	nung
	3 SLPM	90%		
1/1	4 SLPM	90%	80%	70%
	5 SLPM	90%		
10/1	4 SLPM	90%	80%	
1/10	4 SLPM		80%	

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Vorversuche

Zwar führten die Vorversuche zu einem eng eingegrenzten Bereich und empfohlen Messungen bei geringer Verdünnung (70% N₂) und hohen Raumgeschwindigkeiten (5 SLPM entsprechend einer GHSV: 105.000 h⁻¹) bei Einlass, aber die Randbereiche würden mit einer hohen Menge an zu dosierendem Wasser experimentell einer hohen Schwankung unterliegen. Es wurde folgende Festlegung getroffen:

- Einlassraumgeschwindigkeit: 105.000 h^{-1} entspr
. 5 SLPM Gesamtvolumenstrom
- N_2 -Verdünnung: 80%

Ebenso wurde der Anlagendruck konstant gehalten. Wenn keine anderen Angaben genannt werden, sind dies die Versuchsbedingungen. Die Zusammensetzung des Eduktstroms und der Katalysator sind folglich die Variablen des Vergleichs.

Da beim Pt-Katalysator die Pt-Partikel bei höheren Temperaturen als 600°C sintern und die Aktivität abnimmt, wurden die Messungen mit diesem Katalysator nur bis 600°C durchgeführt.

Alle Massenbilanzen lagen in einem Bereich von maximal 2% und sind nahezu geschlossen. Die Schwankung ist mit der Messungenauigkeit zu erklären.

4.1 Wassergas-Shift Reaktion

Im Vergleich der Messungen über dem Pt- und dem Rh-Katalysator soll ein tieferes Verständnis der Katalyse geschaffen und Unterschiede deutlich herausgearbeitet werden. Alle hier aufgeführten Messungen wurden mindestens zweimal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicher zu stellen.



Abbildung 4.2: WGS-Reaktion mit Rh-Katalysator verschiedener Eduktströme

In Abbildung 4.2 ist zu erkennen, dass eine Variation des Eduktstroms verschiedene Auswirkungen hat. Um eine bessere Darstellung der relevante Bereiche zu ermöglichen, sind in Abbildung 4.2 (b) und (c) die Abschnitte zwischen 300 und 800°C jeweils in einem kleinen Bild vergrößert.

CO-Umsatz

Zuerst soll der Umsatz von CO bei verschiedenen Eduktstromzusammensetzungen zwischen den zwei verwendeten Katalysatoren verglichen werden und anschließend welche Differenzen sich durch die Beimischung von H_2 oder CO₂ ergeben.

In Abbildung 4.3 ist der CO-Umsatz auf Rh für unterschiedliche Verhältnisse von H_2O zu CO dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Umsatz von CO stark davon abhängt, ob H_2O im Über- oder Unterschuss zugegeben wird. So ist der größtmögliche Umsatz von nahezu 90% bei ca. 580°C und 10-facher Wassermenge erreicht worden. Wenn die Verhältnisse umgekehrt gewählt werden (S/G = 1/10), wurde maximal 10% Umsatz erreicht.

Des Weiteren hängt das Einsetzen der Reaktion (die Zündung) vom Konzentrationsverhältnis der Reaktionspartner zueinander ab. Wird Rh als aktive Komponente



Abbildung 4.3: Vergleich der CO-Umsätze auf Rh (ohne H_2 und CO₂ Beimischung)

eingesetzt, ist zu erkennen, dass die Reaktion durch einen Überschuss von H_2O bei knapp 100 K tieferer Temperatur einsetzt. Die gewählten Zusammensetzungen stellen Extreme dar und die Zwischenbereiche wurden nicht gemessen.

Abbildung 4.4 zeigt den CO-Umsatz für den verwendeten Pt-Katalysator. Im Vergleich zu den Messungen mit Rh fällt in Abbildung 4.4 auf, dass die Zündung in jedem Fall 50 K tiefer einsetzt. Ein deutlicher Unterschied zwischen Pt und Rh. Es ist zu erkennen, dass der Pt-Katalysator, im vergleichbaren Temperaturbereich bis 600°C, denselben Verlauf zeigt, wie Rh. Allerdings fallen die Umsätze etwas geringer aus (ca. 10%). Dosiert man H_2 hinzu, verändern sich die Ergebnisse ein wenig, wie Abbildung 4.5 zeigt.



Abbildung 4.4: Vergleich der CO-Umsätze auf Pt (ohne H_2 und CO_2 Beimischung)



Abbildung 4.5: Vergleich der CO-Umsätze auf Rh und Pt mit 2% und 20% $\rm H_2$

So nimmt mit steigendem Zusatz von H_2 der Umsatz von CO generell ab. Auffällig ist, dass 2% H_2 auf die Katalyse bei Pt einen größeren Einfluss haben, als bei Rh. Außerdem ist ersichtlich, dass die Beimischung von CO₂ (gezeigt in Abbildung 4.6) weniger Einfluss auf den Umsatz hat, als beigemischter H_2 . Es lässt sich folgern, dass die Zündung der Reaktion durch H_2 zu höheren Temperaturen verschoben wird, als durch CO₂. In beiden Fällen wird dieser Trend mit zunehmender Beimischung gesteigert.



Abbildung 4.6: Vergleich der CO-Umsätze auf Rh und Pt mit 2% und 20% $\rm CO_2$

H₂-Selektivität





 H_2 -Selektivitäten abhängig von Eduktkonzentration und Katalysator

Die Selektivität stellt den entscheidenden Faktor dar, wenn man mit der WGS-Reaktion H_2 gewinnen will. Deshalb sollen hier kurz die wichtigsten Trends und Einflüsse zusammengefasst werden, welche sich aus den Messungen ableiten lassen.

Abbildung 4.7 zeigt, dass es zwischen den Katalysatoren in der H_2 -Selektivität nur unerhebliche Unterschiede gibt. Es sind verschiedene Eduktverhältnisse (S/G) gezeigt. Erkennbar ist, dass mit einem Verhältnis von 1/10 die höchste Selektivität zu erreichen ist (gelbe Kurve Rh, lila Kurve Pt). Allerdings muss bedacht werden, dass diese hohe Selektivität nur bei geringem Umsatz (siehe Abbildung 4.3 und 4.4) erzielt wird. Dies



Abbildung 4.8: H₂-Selektivität bei Beimischung von H₂ oder CO₂

verdeutlicht auch Gleichung 3.9. Der Einfluss beigemischter Produkte, H₂ und CO₂, ist in Abbildung 4.8 zusammengefasst. Man sieht, dass die Selektivität unter einer Beimischung in jedem Fall niedriger ausfällt. Auffällig ist der große Unterschied zwischen CO₂ und H₂ in ihrem Einfluss auf die Selektivität. Für die Bereitstellung von H₂ ist das äquimolare Verhältnis an Edukten im Strom (S/G = 1/1) immer noch der beste Kompromiss, da eine gute Selektivität bei relativ hohem Umsatz erzielt wird.



4.2 Reverse-Wassergas-Shift Reaktion



RWGS-Reaktion mit Rh-Katalysator verschiedener Eduktströme

Um ein umfassendes Verständnis der WGS-Reaktion zu erhalten, wurde auch die Rückreaktion (RWGS) betrachtet. Untersucht wurden verschiedene Verhältnisse der Edukte CO_2 und H_2 , sowie Beimischungen von CO und H_2O . In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse ohne Beimischungen zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Reaktion immer bei ähnlichen Temperaturen einsetzt, unabhängig von der Variation der Eduktverhältnisse. Außerdem lässt sich feststellen, dass im Überschuss von H_2 der Umsatz von CO_2 größer ist, als im Überschuss von CO_2 . Hinzu kommt, dass bei einem Überschuss an CO_2 oberhalb von 800°C der komplette H_2 umgesetzt wird (c). Beim Verhältnis von 10/1 für H_2/CO_2 hingegen wird selbst oberhalb dieser Temperatur noch nicht alles CO_2 umgesetzt (b).

Des Weiteren ist im vergrößerten Ausschnitt von (b) eine Diskrepanz der Bildung zwischen H_2O und CO im Verlauf der Katalyse zwischen 400 und 700°C zu erkennen. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse, die mit dem Pt-Katalysator gewonnen werden konnten, in Abbildung 4.10 zusammengefasst.

Gegenübergestellt lässt sich festhalten, dass diese Diskrepanz zwischen H_2O und CO bei deren Bildung durch die RWGS-Reaktion auch mit dem Pt-Katalysator zu finden



(a)
$$H_2/CO_2 = 1/1$$
 (b) $H_2/CO_2 = 10/1$ (c) $H_2/CO_2 = 1/10$

Abbildung 4.10: RWGS-Reaktion mit Pt-Katalysator verschiedener Eduktströme

ist, Abbildung 4.10 (b). Allerdings ist dies nur mit großem H₂-Überschuss der Fall. Ansonsten sind die Verläufe der Molenbrüche, im Temperaturbereich bis 600°C, dem Rh sehr ähnlich. Es fällt wieder auf, dass auf Pt die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen einsetzt.

Wird H_2O bei einem H_2/CO_2 -Verhältnis von 1/1 beigefügt, so ändern sich die Ergebnisse nicht grundlegend. Der Umsatz geht leicht zurück, aber die Zündung der Reaktion bleibt unverändert. Eine Besonderheit ist beim Hinzufügen von CO zu beobachten. In Abbildung 4.11 ist zu erkennen, dass bei einem großen Überschuss an CO (20%) die



Abbildung 4.11: RWGS-Reaktion auf Rh und Pt mit 10% CO₂ 10% H₂ und 20% CO

Reaktion fast nicht katalysiert wird und ein nennenswerter Umsatz erst oberhalb 700°C

beim eingesetzten Rh-Katalysator zu verzeichnen ist. Beim Pt-Katalysator lässt sich erkennen, dass der Umsatz etwas früher einsetzt.



4.3 Methanbildung

Abbildung 4.12: Methanbildung bei WGS-Reaktion verschiedener Eduktströme

Auf Rhodium und Platin konnten unterschiedliche Mengen an gebildetem Methan gemessen werden. Um auszuschließen, dass dieses Methan anderen Ursprungs, als die zu untersuchende Katalyse ist, wurden verschiedene Messungen durchgeführt. Zunächst wurden die Verunreinigungen der Gase (vgl. Tabelle 3.1) als mögliche Quelle überprüft. Hierzu wurden CO und CO₂ bei niedrigem Volumenstrom über den Katalysator geleitet und anschließend eine TPD (*temperature programmed desorption*) aufgezeichnet. Hierbei wurde in keinem Fall Methan detektiert, womit die Gase als Quelle einer Verfälschung der Ergebnisse ausgeschlossen werden können.

Ferner bestand die Vermutung, dass sich durch abgeschiedenen Kohlenstoff, aus einer vorherigen Reaktion, bei der Vorreduktion des Katalysators unter geringem Volumenstrom (2 SLPM) Methan bilden könnte, welches an der aktiven Komponente haftet. Hierzu wurde nach Belastung des Katalysators unter WGS-Bedingungen, eine TPO (*temperature programmed oxidation*) durchgeführt. Jedoch wurde keinerlei CO oder CO_2 gemessen. Damit lassen sich die Abscheidung von Kohlenstoff und eine Methanbildung während der Vorreduktion ausschließen.

Für die jeweils gemessenen Methanmengen sollen hier zuerst die Daten allein für Rh mit verschiedenen S/G-Verhältnissen verglichen und besonders hohe Methanbildungsraten erwähnt werden. Außerdem soll der Einfluss des Volumenstroms auf die Nebenreaktion



Abbildung 4.13: Methanbildung bei WGS-Reaktion und Beimischung von 2% und 20% ${\rm H_2}$

der Methanbildung dargestellt werden.

Bei den Pt-Messungen wurde die Methanbildung extrapoliert, indem eine Gaussfunktion an die bis ca. 600°C erfassten Daten angepasst wurde. Dies ist nur eine sehr grobe Näherung, dient aber der Anschaulichkeit und sollte auch nur in diesem Sinne verstanden werden. Die verwendete Gauss-Funktion hat die Form:

$$f(x) = a \cdot e^{-\left(\frac{(x-b)}{c}\right)^2}$$
 a, b, c : Fitparameter (4.1)

Zunächst soll die Methanbildung bei der WGS-Reaktion für Rh und Pt mit verschiedenen Dosierungen der Edukte dargestellt werden.

In Abbildung 4.12 (a) sieht man, dass die Methanbildung bei einem Überschuss an CO begünstigt ist, bei einem Überschuss an H_2O jedoch fast vollständig unterdrückt wird. Für diese Eduktkonzentrationen lag bei dem verwendeten Pt-Katalysator die Methanbildung ausschließlich unterhalb 60ppm. Die Schwankungen der Daten im Bereich unterhalb von 50ppm sind mit Messungenauigkeiten des FTIRs zu erklären.

Einen Einfluss auf die Methanbildung ergibt sich hauptsächlich durch eine Zudosierung von H₂. In Abbildung 4.13 sind diese Ergebnisse zusammengefasst. Demgegenüber spielt eine Beimischung von CO_2 keine Rolle.

Auch für die RWGS-Reaktion konnte die Methanbildung als Nebenreaktion festgestellt werden. Hier fällt insbesondere ins Auge, dass sowohl ein wenig CO (2%) als auch ein Überschuss an H₂ diese besonders fördern, wohingegen H₂O in jeder Beimischung (2% und 20%) diese verringern. Hinzuzufügen ist noch, dass bei einem Überschuss an CO₂ (H₂/CO₂ = 1/10) keine Methanbildung beobachtet wurde.

Eine ungewöhnliche Methanbildung konnte gemessen werden, wenn CO im Überschuss

4.3 Methanbildung



Abbildung 4.14: Methanbildung bei RWGS-Reaktion verschiedener Eduktströme und Beimischungen

(20%) zugegeben wird. Wie aus Abbildung 4.15 hervorgeht, kommt es an zwei Stellen zur Methanbildung. Zunächst bei ca. 350°C und bei deutlich gesteigertem Umsatz bei 700°C (siehe auch in Kapitel 4.2 Abbildung 4.11 (a)).



Abbildung 4.15: Methanbildung bei RWGS-Reaktion auf Rh mit 20% CO in 60% $\rm N_2$

Des Weiteren konnte die Methanbildung in Abhängigkeit verschiedener Volumenströme für den Rh-Katalysator ermittelt werden 4.15. Diese lassen den Schluss zu, dass bei gesteigertem Volumenstrom (gleichbedeutend einer verkürzten Kontaktzeit), die Methanbildung als Nebenreaktion in den Hintergrund tritt. Jedoch ist das Einsetzen dieser Nebenreakion immer bei der gleichen Temperatur messbar.



Abbildung 4.16: Methanbildung bei WGS-Reaktion auf Rh mit S/G = 1/1 in 90% N_2

Diskussion

5.1 Vergleich zwischen Platin und Rhodium

Zwischen den eingesetzten Katalysatoren gibt es wesentliche Unterschiede, die bei der folgenden Diskussion zu berücksichtigen sind. Zum einen ist die Beladung des Rh-Katalysators um den Faktor 6 größer (4,23 gegenüber 0,71 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^3}$), außerdem ist die Kanaldichte höher, der einzelne Kanal also kleiner. Demgegenüber besitzt der verwendete Pt-Katalysator den kleineren mittleren Porendurchmesser und eine wesentlich größere BET-Oberfläche (vgl. Tabelle 3.2).

Vergleichbar sind die beiden Katalysatoren aber dennoch, da ihr Verhältnis an aktiver zu geometrischer Oberfläche ($F_{cat/geo}$) dicht beieinander liegen (Rh: 15, Pt: 19).

Bei gleichen Reaktionsbedingungen kann festgehalten werden, dass die Reaktion in allen untersuchten Fällen auf Pt bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Diese Differenz kann zwischen 50 und 100K betragen (vgl. Abbildung 4.3 und 4.4). Die unterschiedliche Aktivität kann mit der *TOF* (*turn over frequency*) quantifiziert werden (mit einem typischen $\dot{n}_{CO,in} = 0,3406 \frac{\text{mmol}}{\text{s}}$, entsprechend 10Vol.-% CO bei 5SLPM):

$$TOF = \frac{\dot{n}_{\rm CO,in}}{n_{cat}} \tag{5.1}$$

mit
$$n_{cat} = \frac{L_{cat} \cdot V_{cat}}{M_{cat}}$$
 (5.2)

 $\dot{n}_{x,in}$: umzusetzende Stoffmenge der Spezies x

 n_{cat} : Stoffmenge der aktiven Komponente

 M_{cat} : Molmasse der aktiven Komponente

 L_{cat} : Katalysatorbeladung

 V_{cat} : Katalysatorvolumen

$$TOF_{\rm Rh} = \frac{0,3406\frac{\rm mmol}{\rm s} \cdot 102, 9\frac{\rm g}{\rm mol}}{4,23\frac{\rm mg}{\rm cm^3} \cdot 2,835\rm cm^3} = 2,922\frac{\rm 1}{\rm s}$$
(5.3)

5 Diskussion

$$TOF_{\rm Pt} = \frac{0,3406 \frac{\rm mmol}{\rm s} \cdot 195, 08 \frac{\rm g}{\rm mol}}{0,71 \frac{\rm mg}{\rm cm^3} \cdot 2,835 \rm cm^3} = 33,008 \frac{\rm 1}{\rm s}$$
(5.4)

Der Pt-Katalysator hat bezüglich der WGS-Reaktion eine höhere katalytische Aktivität als Rh [51, 56]. Die Ursache dafür muss in der Verschiedenheit der Metalle gesucht werden.

	Pt	Rh	Einheit	
Atomradius [38]				
kovalent	130	134	[pm]	
Van-der-Waals	213	210	[pm]	
1. Ionisierungsenergie [57]	895,88	745,89	$\left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	
2. Ionisierungsenergie [57]	1896,3	1808	$\left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	
Elektronegativität nach Pauling [58]	2,2	2,28	[-]	
Elektronenkonfiguration	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$	$[\mathrm{Kr}]~\mathrm{4d^8}~5\mathrm{s^1}$		

Tabelle 5.1: Atomeigenschaften von Pt und Rh

Pt und Rh haben eine starke Ähnlichkeit. Ihr kovalenter und Van-der-Waals-Radius ist fast identisch, ebenso wie ihre ersten Ionisationsenergien und die Elektronegativität nach PAULING. Doch die Metalle unterscheiden sich auch. Die Kernladung von Pt beträgt 78, die von Rh lediglich 45. Dass beide dennoch eine gleiche Größe aufweisen, liegt an der Lanthanoidenkontraktion. Sie entsteht durch die zusätzlich abgeschlossene Unterschale von 14 f-Elektronen beim Pt. Dadurch, dass diese weniger stark in Kernnähe lokalisiert sind, wird die wesentlich größere Kernladung schlechter abgeschirmt und so wirkt auf die außen liegenden s-, p- und d-Elektronen eine stärkere effektive Kernladung. Die Gestalt der Orbitale wird kontrahiert, ihre Größe nimmt ab. Hiermit lassen sich Unterschiede in der katalytischen Aktivität diskutieren.

Tabelle 5.2:		
Haftkoeffizienten von CO		
siehe Kapitel 8.5		
$\mathrm{CO} + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CO})$		
Haftkoeffizient [-]		
\mathbf{Pt}	$S_0 = 0.8177$	
Rh	S ₀ =0.4971	

Des Weiteren sollen die Unterschiede in der Katalyse durch die im Arbeitskreis entwickelten Reaktionsmechanismen auf Pt (siehe Tabelle 8.1) sowie auf Rh (siehe Tabelle 8.2) begründet werden.

Die aktive Komponente muss für eine effektive Katalyse die Reaktanten stark genug binden und die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzen, jedoch sollen die Produkte leicht desorbieren können. Für die WGS-Reaktion ist die Adsorption von CO und H_2O die Einleitung der Katalyse. In

diesem Schritt unterscheiden sich schon die Edelmetalle darin, dass sie unterschiedlich starke Bindungen zu CO aufbauen können. Diese besteht aus einer σ -Hin und einer

 π -Rückbindung. Hierbei ist der Haftkoeffizient von CO auf Pt fast doppelt so groß wie auf Rh, was darauf zurückzuführen ist, dass die Überlappung der Orbitale bei Pt besser ist. Dies lässt sich mit den verkleinerten Orbitalen des Platins durch die Lanthanoidkontraktion erklären, was eine mögliche Begründung für das frühere Einsetzen der Reaktion wäre. Jedoch bleibt noch zu klären, weshalb die RWGS-Reaktion bei einem Überschuss von CO (siehe Abbildung 4.11) bei Pt früher einsetzt (ca. 600°C) und bei Rh erst oberhalb 700°C.

Die Vermutung, dass die Oberfläche mit CO blockiert ist, liegt bei diesen Konzentrationen von CO sehr nahe. Jedoch muss betrachtet werden, ab welcher Temperatur die Oberfläche das CO wieder in ausreichendem Maße frei gibt, um CO_2 und H_2 zu adsorbieren. Für die Geschwindigkeitskonstante k mit temperaturabhängigem präexponentiellen Faktor gilt:

$$k = A \cdot T^{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{5.5}$$

und liefert für Rh bzw. Pt unter Annahme der Parameter aus Tabelle 5.3 bei der Temperatur von 600°C folgende Werte:

$$k_{\rm Pt} = 3.22 \cdot 10^{15} \frac{10^{-3} {\rm m}^3}{{\rm mol} {\rm s}} T^0 e^{-\left(\frac{149.41 \frac{{\rm kJ}}{{\rm mol}}}{RT}\right)} = 3.68 \cdot 10^6 \frac{10^{-3} {\rm m}^3}{{\rm mol} {\rm s}}$$
(5.6)

$$k_{\rm Rh} = 1.30 \cdot 10^{13} \frac{10^{-3} {\rm m}^3}{{\rm mol} {\rm s}} T^{0.295} e^{-\left(\frac{134.07 \frac{{\rm kJ}}{{\rm mol}}}{RT}\right)} = 9.15 \cdot 10^{5} \frac{10^{-3} {\rm m}^3}{{\rm mol} {\rm s}}$$
(5.7)

Tabelle 5.3: Parameter für CO-Desorption siehe Kapitel 8.5

$(CO) \longrightarrow (\cdot) + CO$					
	$A \left[\frac{10^{-3} \mathrm{m}^3}{\mathrm{mol s}}\right]$	β [-]	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$		
Pt	$3.22\cdot 10^{15}$	-	149.41		
Rh	$1.30 \cdot 10^{13}$	0.295	134.07		

Damit wird deutlich, dass bei diesen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit der Desorption von CO auf Pt um eine Größenordnung schneller ist. Bei einer Temperatur von etwa 700°C erreicht die Desorption auf Rh erst diesen Wert.

Ferner lässt sich festhalten, dass die Methanbildung unter allen Bedingungen auf Pt geringer ausfällt und bei höheren Temperaturen einsetzt. Dies kann als Indiz angesehen werden, dass Reaktionspfade, die adsorbierte Kohlenstoffatome generieren, auf Rh wesentlich günstiger sind. Auch dies kann mit den entwickelten Mechanismen gestützt werden. Tabelle 5.4 zeigt die relevanten Paramter beispielhaft für die WGS-Reaktion.

Man erkennt die niedrigere Aktivierungsenergie auf Rh und dass der präexponentielle Faktor den von Pt um sieben Größenordnungen übertrifft.

$(CO) + (\cdot) \longrightarrow (C) + (O)$				
	$A \left[\frac{10^{-3}\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol}\ \mathrm{s}}\right]$	eta [-]	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	
Pt	$3.38 \cdot 10^{15}$	-0.0419	219.45	
Rh	$1.42 \cdot 10^{22}$	-0.033	174.67	

Tabelle 5.4: Parameter für CO-Dissoziation siehe Kapitel 8.5

Um die Alterung der Katalysatoren zu überprüfen, wurde nach ca. 90
h unter WGS-Bedingungen (und mindestens 28 Temperatur
rampen) eine Chemisorptionsmessung mit CO und CO₂ durchgeführt. Bei Abgabe der Diplomar
beit lagen die Daten noch nicht vor.



5.2 Einfluss der Reaktortemperatur

Abbildung 5.1:

CO-Umsatz bei WGS-Reaktion und gemessene T-Differenz zwischen Ein- und Auslass

Bisher wurde die Temperaturrampe der Messungen und ihr Einfluss auf die Kinetik vernachlässigt. Wie man in obiger Abbildung erkennen kann, spielt die Temperaturentwicklung aber eine große Rolle. Erwartet wurde eigentlich ein kontinuierliches Ansteigen des Umsatzes bis zur Begrenzung durch das thermodynamische Gleichgewicht. In einigen Vorversuchen konnte jedoch beobachtet werden, dass der Umsatz ein Maximum durchläuft und wieder abfällt, bis er sich erst oberhalb von ungefähr 700°C dem Gleichgewicht nähert.

Diese Beobachtung kann erklärt werden, wenn man die Temperaturdifferenz zwischen dem Ein- und dem Auslass am Katalysator in dasselbe Schaubild einzeichnet (Abbildung 5.1). Hierdurch ist erkennbar, dass am erreichten Maximum des Umsatzes auch die Differenz der Temperaturen am größten ist ($T_{in} - T_{out} = -30$ K). Es ist klar, dass durch den katalytischen Prozess Wärme frei wird, die das Gleichgewicht erheblich beeinflusst.

Es können lokale *hot spots* in den einzelnen Kanälen entstehen, welche die Gleichgewichtslage der exothermen WGS-Reakion zugunsten der Edukte verschieben und somit den Umsatz senken.

Dieser Effekt konnte in allen weiteren Versuchen (nach den Vorversuchen) kompensiert werden, indem die Schrittweite der Temperatursteigerung in $Lab VIEW(\mathbb{R})$, die den Ofen ansteuert, bei der Durchführung von 10 auf $7\frac{K}{\min}$ verringert wurde. Dadurch wurde die äußere Energiezufuhr pro Minute verringert, um einen Effekt wie in Abbildung 5.1 zu vermeiden. Für zwei ähnliche Messungen ist der Unterschied der Temperaturrampe beispielhaft erkennbar in Abbildung 5.2.



Einfluss der Reaktortemperatur bei der WGS-Reaktion auf Rh mit jeweils S/G = 1/1

5.3 Einfluss der Mischung

Wie schon im Kapitel 2.3 erwähnt wurde, bedient man sich bei der kinetischen Beschreibung der WGS-Katalyse oftmals einem Potenzansatz. Ein solcher Ansatz kann wie folgt gewählt werden:

$$r = k_f \cdot p_{\rm CO}^a \cdot p_{\rm H_2O}^b \cdot p_{\rm CO_2}^c \cdot p_{\rm H_2}^d \cdot (1 - \alpha)$$
(5.8)

In der Literatur konnten zum Beispiel für vergleichbare Pt-Katalysatoren die folgenden Werte gefunden werden [59]:

$$r = k_f \cdot p_{\rm CO}^{0,1} \cdot p_{\rm H_2O}^{1,1} \cdot p_{\rm CO_2}^{-0,7} \cdot p_{\rm H_2}^{-0,44} \cdot (1 - \alpha)$$
(5.9)

Diese Reaktionsordnungen können mit den durchgeführten Messungen qualitativ bestätigt werden. So ist insbesondere die Menge an zugeführtem H_2O dafür verantwortlich, wie hoch der Umsatz, also wie schnell die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Hierauf reagiert das Gleichgewicht am empfindlichsten. Einen ähnlichen Einfluss hat die Zugabe von H_2 . Dieser fällt allerdings etwas geringer aus.

Es lassen sich aus den durchgeführten Messungen folgende Schlüsse für die WGS-Reaktion ziehen:

- der größte Umsatz von CO wird mit einem Überschuss von H_2O möglich
- eine Beimischung von $\rm H_2$ verringert den Umsatz von CO merklich, CO_2 hingegen kaum
- Methanbildung lässt sich am ehesten durch einen Überschuss von H_2O und hohe Volumenströme verringern (Abbildung 4.16)

Bei der RWGS-Reaktion lässt sich diskutieren, weshalb es im Überschuss von H_2 ($H_2/CO_2 = 10/1$) zur vermehrten Bildung von H_2O in einem Temperaturbereich zwischen 400 und 700°C auf Rh kommt (Abbildung 4.9 (b)). Auch für Pt ist dieser Verlauf messbar. Dies kann durch die vermehrte Methanbildung erklärt werden. Bei Rh betrug diese schon 6000ppm (entsprechend 0,6%). Hier reagiert also der H_2 mit dem CO₂ verstärkt zu H_2O und dem übrigen Kohlenstoff steht durch den Überschuss an H_2 der Reaktionspfad zu Methan offen.

Mit zunehmender Konzentration von H_2 nimmt die Wahrscheinlichkeit der Methanbildung zu. Für die in der Einleitung erwähnten Anwendung in APUs (Kapitel 1.1) beinhalten typische Gasgemische hohe Anteile von CO und H_2 . Will man mit einer WGS-Stufe aus einem solchen Gemisch CO entfernen und dabei die Methanbildung vermeiden (um die Brennstoffzelle nicht zu verunreinigen), ergeben sich optimale Betriebsbedingungen, wie beispielhaft in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Temperatur ist so hoch zu wählen, dass es nicht mehr zur Methanbildung kommt und tief genug, dass der Umsatz durch die thermodynamische Limitierung nicht zu gering wird.



Abbildung 5.3:

Beispielhafte Darstellung eines optimalen Betriebsfensters zur CO-Entfernung in H_2 -reichen Gasgemischen mit der WGS-Reaktion (auf Rh)

Vergleich mit DETCHEM^{CHANNEL}-Simulationen

Simulation

Um die Katalyse der WGS-Reaktion theoretisch zu beschreiben und zu untergliedern, werden im Folgenden die beobachtbaren Phänomene parallel anhand der Reaktorgeometrie eingeführt und mit Formeln belegt. Zur experimentellen Untersuchung wurde ein Strömungs-Reaktor benutzt. Er ist gekennzeichnet durch ein Rohr, durch welches die Reaktantgase strömen und über den Katalysator, einen Wabenkörper, geleitet werden. Dieser besteht aus einer planparallelen, mehrkanäligen, monolithischen Keramik. Anhand dieser Geometrie soll die Modellierung der heterogenen Katalyse detailliert eingeführt werden.

Die aktive Komponente besteht aus Edelmetall (Rh, Pt), das auf einem porösen γ -Al₂O₃ Trägermaterial (*washcoat*) dispergiert ist, welches an den Wänden des Cordierit Kanal-Monolithen aufgebracht ist. Diese Edelmetallzentren katalysieren die Gasphasenreaktion heterogen in mehreren Teilschritten. Um die Katalyse zu modellieren sind in Tabelle 6.1 die typischen Größenordnungen und Schlüsselgleichungen phänomenologisch aufgezeigt, von oben nach unten zu immer kleineren Skalen.

Das Softwarepaket simuliert einen Einzelkanal im zweidimensionalen Querschnitt. Dies ist durch die Rotationssymmetrie zulässig. Hinzu kommen typische Annahmen (*boundary-layer* Näherung, *mean-field* Näherung), wie sie im Kapitel 8.2 begründet werden. An dieser Stelle soll kurz die grundlegende Vorgehensweise des Programms erklärt werden.

Um die Stoff- und Wärmestransporte mit den *boundary-layer*-Gleichungen zu berechnen müssen dem Programm die eindosierten Stoffmengen angegeben werden, sowie die Gasgeschwindigkeit am Reaktoreingang. Die eindosierten Reaktanten können durch den porösen *washcoat* diffundieren und an der katalytisch aktiven Oberfläche adsorbieren. Für die Adsorption muss im Reaktionsmechanismus die Wahrscheinlichkeit eines solchen Schrittes angegeben sein, ausgedrückt durch die Haftkoeffizienten (S₀). Für diesen gilt: $0 \leq S_0 \leq 1$. Auf der Oberfläche können die Reaktanten durch verschiedene Reaktionspfade umgesetzt werden und die Stoffmengenverhältnisse ändern sich. Dabei müssen für jede Elementarreaktion gewisse Parameter hinterlegt sein. Diese sind die Aktivierungsenergie (E_a) , der präexponentielle Faktor (A), sowie dessen Temperaturabhängigkeit (β) und einen Koeffizenten, der die Abhängigkeit der Aktivierungsener-



Tabelle 6.1: Modellierung eines Einzelkanals

- ¹ Begründung der Gleichungen siehe Anhang 8.2
- ² in dieser Arbeit: γ -Al₂O₃
- ³ in dieser Arbeit: Cordierit (Mg,Fe)2 $[Si_5Al_4O_{18}] \cdot H_2O_{18}$
- ⁴ Begründung der Gleichungen siehe Anhang 8.2

gie vom Bedeckungsgrad einer Spezies i wiedergibt (ϵ_i). Diese sind zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Elementarreaktion nötig. Hierfür wird ein der ARRHENIUS-Gleichung ähnlicher Ansatz gewählt:

$$k = A \cdot T^{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \prod_i \theta_i^{\mu_i} e^{\left(\frac{\epsilon_i \theta_i}{RT}\right)}$$
(6.1)

Mit den Werten aus Tabelle 8.2 und 8.1, in Verbindung mit den Konzentrationen lässt sich hiermit dann die Änderung berechnen. Diese verändern wiederum den Massenstrom in den *boundary-layer*-Gleichungen, ebenso wie die frei werdenden Energiemengen den Wärmestrom beeinflussen.

Vergleich

Die experimentell gewonnen Daten, die in Kapitel 5 diskutiert wurden, sollen nun noch mit modellierten Datensätzen verglichen werden. Hierfür stand das Softwarepaket DETCHEM^{CHANNEL} sowie hauseigene Reaktionsmechanismen für Rh und Pt zur Verfügung.



Abbildung 6.1:

Vergleich zwischen ${\rm Detchem}^{\rm Channel}\text{-}{\rm Simulation}$ und durchgeführten Messungen auf Rh

Die zugrundeliegenden Elementarreaktionen mit ihren Parametern (Tabelle 8.1 und 8.2) und ein typisches Input-file (Kapitel 8.3) sind im Anhang zu finden.

Der Mechnismus für Rh konnte durch die Experimente weiterentwickelt werden, wobei

neue Elemtarschritte hinzugefügt wurden. Ein erneuter Vergleich der experimentellen Daten mit der Simulation führte zu einer besseren Übereinstimmung. Folgende Schritte konnten als relevant für die Modellierung der WGS-Reaktion unter gegebenen Bedingungen identifiziert werden:

$$(CO) + (OH) \Longrightarrow (COOH) + (\cdot)$$
$$(COOH) + (\cdot) \Longrightarrow (CO_2) + (H)$$
$$(COOH) + (H) \Longrightarrow (CO) + (H_2O)$$

Es wurde das COOH (Formiat) Intermediat hinzugefügt. Bei dem verwendeten Elementarschrittmechanismus für Pt wurde dieses schon berücksichtigt und zusätzlich auch noch COOH Carboxylat und HCO Formylintermediat.

Abbildung 6.1 (a) zeigt für die WGS-Reaktion auf Rh ein Beispiel, wie die Simulation das Experiment noch nicht exakt beschreibt. In (b) hingegen ist eine exzellente Übereinstimmung gegeben. Diese Beobachtung ist ein Indiz dafür, dass die Parameter und Reaktionen der Elementarschrittkinetik für die WGS-Reaktion noch genauer überprüft werden müssen.

Es wurden Simulationen für die gleichen Experimente auf Pt erstellt (Abbildung 6.2). Deutlich wird wieder, dass die Simulation der RWGS-Reaktion besser zu den experimentellen Ergebnissen passt, als zu den Daten der WGS-Reaktion.





Vergleich zwischen ${\tt Detchem}^{\tt Channel}\mbox{-Simulation}$ und durchgeführten Messungen auf Pt

Zudem beinhalten die Simulationen auch die Methanbildung, welche in Abbildung 6.3 zwischen Rh und Pt verglichen werden können. Hier ist nur ein Beispiel mit besonders hoher Methanbildungsrate dargestellt (RWGS mit $H_2/CO_2 = 10/1$). Man kann erkennen, dass die Simulation für die Methanbildung bei Rh zu hohe Temperaturen und eine zu geringe Konzentration liefert. Bei Pt lässt die Simulation die Methanbildung im gleichen Temperaturbereich erkennen, wie das Experiment, jedoch ist auch hier die Konzentration zu niedrig.



Abbildung 6.3: Vergleich zwischen DETCHEM^{CHANNEL}-Simulation und Messungen der Methanbildung bei RWGS mit $H_2/CO_2 = 1/1$

Zusammenfassung und Ausblick

In näherer Zukunft werden fossile Brennstoffe immer schwieriger zu fördern sein und ihre Vorkommen sich verknappen. Das Forschungsinteresse an Alternativen, wie H_2 , wird steigen und der Innovationsdruck zunehmen. Zur Bereitstellung von H_2 oder zur Entfernung von CO aus H_2 -reichen Gasgemischen wird die WGS-Reaktion genutzt. Ihre heterogene Katalyse wurde in dieser Arbeit an zwei Modellkatalysatoren untersucht. In Vorversuchen wurde ein Messbereich festgelegt, um die Katalyse nicht durch die Thermodynamik der exothermen Reaktion zu begrenzen. Anschließend wurde eine Variation des Gemisches der Reaktanten mit beiden Katalysatoren gemessen.

Wenn man die Ergebnisse der Messungen zusammenfasst, ergeben sich einige Schlussfolgerungen.

Für die Bereitstellung von H_2 ist das äquimolare Verhältnis an Edukten im Strom (S/G = 1/1) immer noch der beste Kompromiss, da eine gute Selektivität bei relativ hohem Umsatz erzielt wird. Will man nur CO aus einem Gasstrom entfernen, ist der Überschuss von H_2O mit dem größten Umsatz (fast 90%) die beste Wahl. Wenn hier auch die H_2 -Selektivität verschwindend gering ausfällt (unter 10%).

Allerdings muss bedacht werden, dass auch Methan in einer Nebenreaktion entsteht, was je nach Anwendung gleichzeitig vermieden werden soll. Mit den Bedingungen, einen großen Umsatz zu erzielen und dabei aber kein Methan zu bilden, ergeben sich optimale Betriebsbedingungen für einen WGS-Reaktor. Die Betriebstemperatur liegt exakt oberhalb des Methan-Peaks, da bei einer weiteren Temperaturzunahme die Exothermie der Reaktion den Umsatz verringern würde.

Ein Überschuss von H_2 im Reaktantgemisch bevorzugt in jedem Fall die Methanbildung. Größte Methanbildungsraten sind bei der RWGS-Reaktion und dem Verhähltnis $H_2/CO_2 = 10/1$ zu messen, sowie bei der WGS-Reaktion mit einem Verhältnis von S/G = 1/1 und 20% H_2 -Beimischung.

Zwischen den Katalysatoren lassen sich große Unterschiede feststellen. Der Pt-Katalysator ist aktiver als der Rh-Katalysator, da er eine geringere Beladung benötigt für eine ähnlich hohe Umsatzleistung. Hinzu kommt, dass der Pt-Katalysator generell weniger Methan in der Nebenreaktion bildet, als der Rh-Katalysator.

Die experimentell gewonnen Daten wurden mit DETCHEM^{CHANNEL}-Simulationen verglichen. Es lässt sich der Schluss ziehen, dass die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment beim Pt-Katalysator größer ist. Die Ursache hierfür kann in den zugrunde liegenden Elementarschrittmechanismen gesucht werden. Der Mechanismus für Pt umfasst insbesondere für die Methanbildung deutlich mehr Bedeckungsgradabhängigkeiten. Die Übereinstimmung mit den Experimenten ist bei diesem im Vergleich zum Mechanismus auf Rh besser. Dem Mechanismus auf Rh könnte man noch zusätzliche Parameter (ϵ_0) zur Methanbildung hinzufügen.

Außerdem stehen für beide Mechanismen Sensitivitätsanalysen zur Modellierung der WGS-Experimente noch aus.

Eine sehr interessante Möglichkeit zur genaueren Untersuchung der WGS-Reaktion bietet ein einsatzbereites Laser-Setup in der Arbeitsgruppe. Hiermit lässt sich mittels Laser-induzierter-Fluoreszenz das intermediär gebildete OH-Radikal untersuchen (siehe Kapitel 2.1). Durch gemessene Konzentrationsprofile in einem Modellkanal kann man Rückschlüsse auf den tatsächlichen Verlauf der Kinetik ziehen. Des Weiteren würden sich ortsaufgelöste Daten der beteiligten Moleküle mit Raman-Spektroskopie gewinnen lassen.

Der im Kapitel 5.2 angesprochene Einfluss der Reaktortemperatur und das mögliche Entstehen lokaler *hot spots* ließen sich mit einer geeigneten Thermokamera in einem Modellkanal sehr gut untersuchen. Auch diese Daten könnte man gut mit einer theoretischen Modellierung vergleichen.

Anhang

8.1 Termsymbole von Molekülen

Die folgende Beschreibung gilt für homonukleare, zweiatomige Moleküle (H₂), sowie symmetrische Moleküle mit einem Inversionszentrum (CO₂). Für heteronukleare, zweiatomige Moleküle (CO) fällt lediglich die Unterscheidbarkeit der Punktsymmetrie (g/u) weg.

generell:

$$2S+1 \Lambda_{\Omega,(g/u)}^{(+/-)} \text{ mit}$$

$$S = \sum_{i=1}^{n} s_i$$

$$\Lambda = |M_L|, M_L = \sum_{i=1}^{n} m_{li}$$

$$\Omega = \Lambda + M_S, M_S = \sum_{i=1}^{n} m_{si}$$
Beispiel: H₂
Elektronbeschreibung

$$n = 1, 2, 3, 4, ...$$

$$l = 0, 1, 2, 3, ...(n-1)$$

$$m_l = -l, (-l+1), ..., 0, ...l$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$S = \sum_{i=1}^{2} s_i = 0$$

$$2S + 1 = 1$$

$$M_L = \sum_{i=1}^{2} m_{li} = 0$$

$$\Lambda = |M_L| = 0$$

$$M_S = \sum_{i=1}^{2} m_{si} = 0$$

$$\Omega = \Lambda + M_S = 0$$

mit $\Lambda = \underset{\Sigma}{0}, \underset{\Pi}{1}, \underset{\Delta}{2}, \underset{\Phi}{3}, \dots$ folgt für H_2 im elektronischen Grundzustand: ${}^1\Sigma_g^+$

8.2 Näherungen



Begründung der "boundary layer"-Näherung

Abbildung 8.1: Veranschaulichung der Geometrie

Folgende Herleitung stützt sich auf die Ausführungen von Schlichting *et al.* [60]. Zur Rechtfertigung dieser Näherung muss angenommen werden, dass die Konvektion hauptsächlich parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist und die axiale Diffusion unterdrückt. Diese wird nun vernachlässigt und man geht von der Ausbildung einer Grenzschicht aus, über welcher das freie Strömungsprofil lamiar ist. Die Grenzschicht lässt sich nun, wie folgt, beschreiben. Ausgehend von den NAVIER-STOKES-Gleichungen: Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i) = 0$$
$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i) = 0$$

Der erste Term fällt aufgrund der ausschließlichen Betrachtung stationärer Zustände weg. Nun muss nur noch in Zylinderkoordinaten transformiert und der Geschwindigkeitsvektor der Spezies i in radiale und axiale Komponente aufgeteilt werden (siehe Abbildung 8.1). Es folgt mit:

Koordinatentransformation
$$x_i = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \cdot cos(\varphi) \\ r \cdot sin(\varphi) \\ z \end{pmatrix}$$

neuer Ortsvektor
$$\tilde{x}_i = \begin{pmatrix} r \\ \varphi \\ z \end{pmatrix}$$
 neuer Geschwindigkeitsvektor $\tilde{v} = \begin{pmatrix} v_r \\ v_{\varphi} \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v \\ v_{\varphi} \\ u \end{pmatrix}$

neuer Drehungsvektor
$$\tilde{\omega} = \frac{1}{2}rot\tilde{v} = \frac{1}{2}\nabla \times \tilde{v} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial \varphi} - \frac{\partial v_{\varphi}}{\partial z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial r}\right) \\ \frac{1}{2r}\left[\frac{\partial}{\partial r}(rv_{\varphi}) - \frac{\partial v}{\partial r}\right] \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\rho v) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}(\rho v_{\varphi}) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\rho v) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}(\rho v_{\varphi}) = 0 \qquad \text{da } v_{\varphi} = 0, \text{ laut Annahme}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\rho v) = 0 \qquad q.e.d.$$

Auf selbem Weg ergeben sich die übrigen Gleichungen ausgehend von ihrer jeweiligen NAVIER-STOKES-Gleichung: Spezies-Massenerhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho Y_k v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i}j_{k_i} + M_k \dot{\omega}_k$$

mit $j_{k_{i,r}}$: Diffusions
strom der Spezies k in Richtung i bzw. r

 Y_k : Massenbruch der Spezies k

 $\dot{\omega}_k$: Gasphasenreaktionsgeschwindigkeit der Spezie
sk

Impulserhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_j) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_j v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_j}p - \frac{\partial}{\partial x_j}\tau_{ji} + \rho g_j$$

mit p: Druck $\tau_{ji}: Reibungstensor$ $g_{j,z}: Fallbeschleunigungsvektor$ $\eta: laminarer Viskositätskoeffizient$

Energieerhaltungsgeichung

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho h v_i) = \frac{\partial}{\partial t}p + v_i \frac{\partial}{\partial x_i}p - \frac{\partial}{\partial x_i}q_i - \tau_{ji}\frac{\partial}{\partial x_j}v_i$$

mit h_k : Enthalpie der Spezies k $q_{i,r}$: Wärmestromdichte

Begründung der "mean field"-Näherung

Die *mean-field-approximation* (deutsch: Molekularfeldnäherung) ist eine vereinfachende Beschreibung eines System, das durch viele voneinander wechselseitig abhängigen Variablen gekennzeichnet ist. Im Fall der vorliegenden Arbeit ist dieses System die aktive Oberfläche der heterogenen Katalyse [61, 62]. Die Katalyse selbst ist eine Zusammensetzung vieler Teilschritte (Adosprtion, Oberflächendiffusion, Reaktion, Umlagerung und Desorption) und führt in Summe zu komplizierten Abhängigkeiten. Um dennoch auf befriedigende Art den Gesamtvorgang der Katalyse zu beschreiben, bedient man sich dieser Näherung. Hierbei wird eine reaktionskinetische Analogie angestrebt. Grundsätzlich lässt sich bei jeder chemischen Reaktion:

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k} \mathbf{B} \tag{8.1}$$

für das Produkt B eine Bildungsgeschwindigkeit formulieren:

$$\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{A}]. \tag{8.2}$$

Auf gleiche Weise wird nun für die *mean-field-approximation* eine Beschreibung entlang der Bildungsgeschwindigkeiten formuliert.

Hierfür spielt als wichtige Größe nicht mehr nur die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion eine Rolle, sondern für die heterogene Katalyse eben die Oberflächenplatzdichte (Γ in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$), sowie die Anzahl an Kontaktstellen, die Komponente A zur Adsorption benötigt (Koordinationszahl σ_A).

Die Beschreibung des Systems durch die Oberflächenbedeckung wird so ausgedrückt:

$$A + (\cdot) \xrightarrow{\sigma_{A}, \Gamma} (A) \xrightarrow{k} (B) \xrightarrow{\sigma_{B}, \Gamma} (\cdot) + B$$
(8.3)

Hieraus leitet sich durch Proportionalitäten die Gleichung ab, wie der Bedeckungsgrad von der Konzentration der Spezies B abhängt:

$$\theta_{\rm B} = \frac{[{\rm B}]\sigma_{\rm B}}{\Gamma} \tag{8.4}$$

Nun folgt aus der zeitlichen Veränderung des Bedeckungsgrads die Bildungsgeschwindigkeit der Spezies B:

$$\frac{\mathrm{d}\theta_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}\frac{\sigma_{\mathrm{B}}}{\Gamma} = \frac{\dot{s}_{\mathrm{B}}\sigma_{\mathrm{B}}}{\Gamma}$$
(8.5)

Die mean-field-approximation liegt nun darin, dass wir von Anfang an annahmen, dass ein adsorbiertes Molekül A in seiner Umgebung die Adsorptionswahrscheinlichkeit (durch attraktives oder repulsives Potential) weder steigert noch verringert. Wir gingen lediglich davon aus, dass ein Feld (F, in diesem Fall gekennzeichnet durch die Konzentrationen und Oberflächenplatzdichte, folglich auch der Bedeckungsgrad nach Gleichung 8.4) räumlich konstant ist und ein Molekül A dieses lokal nicht verändert. Das Feld ist also durch die mittleren Bedeckungsgrade $\bar{\theta}_{A}, \bar{\theta}_{B}$ gekennzeichnet.

$$F = F([A], [B], \Gamma, \sigma_A, \sigma_B) = F(\bar{\theta}_A, \bar{\theta}_B)$$
(8.6)

Hieraus ergeben sich die Annahmen der Näherung:

- Alle adsorbierten Spezies sind zufällig über die Oberfläche verteilt (nur statistische Verteilung)
- Es gibt keine lokale Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Spezies (keine Ansammlungen oder Verarmungen)

Exaktere Methoden bedienen sich besserer Zufallsvariablen und können die Bedeckungen und ihre Wechselwirkung eher berücksichtigen (MONTE-CARLO-Simulationen).

8.3 **DETCHEM** Inputfiles

DETCHEMEQUIL

<EQUIL> <SPECIES> H2 H2O CO2 CO H O OH CH4 N2 </SPECIES> <T> from 273 to 1273 step 50 </T> const T p

<MOLEFRAC>

DETCHEMCHANNEL

```
{include species.inp}
{include mech.inp}
{verbose y}
<SURFACE-MODEL>
  <CHEMSURF>
    hini=1.d-10
    time=1.d0
  </CHEMSURF>
  Fcatgeo=15
</SURFACE-MODEL>
 <CHANNEL Version=2.0>
 <BASICS>
  title="SLPM_RUN"
  ngrid=16
   zmax=0.01
  rmax=0.0005
 </BASICS>
 <SECTION>
   gaschem=n
   <WALL>
     surfchem=y
```
```
mechanism="Rh"
  </WALL>
</SECTION>
<SOLVER>
 hini=1.d-10
 hmax=0.01
</SOLVER>
<OUTPUT>
  outg=y
  outs=y
  outflux=y
  summary=y
  file=1
  copy=y
 monitor=1
 molefrac=y
</OUTPUT>
<INLET>
  T0=600
  u0=0.23
  p=1.00e5
  <MOLEFRAC>
               CO
                       0.0625
               H20
                          0.0536
               N2
                          *
  </MOLEFRAC>
</INLET>
<TPROFILE>
  <ISOTHERM>
   433 443 453 463 473 483 493 503 513 523 533 543 553 563
   573 583 593 603 613 623 633 643 653 663 673 683 693 703
   713 723 733 743 753 763 773 783 793 803 813 823 833 843
   853 863 873 883 893 903 913 923 933 943 953 963 973 983
   993 1003 1013 1023 1033 1043 1053 1063 1073 1083 1093
   1103 1113 1123 1133 1143 1153 1163 1173
  </ISOTHERM>
```

8 Anhang

</TPROFILE>

</CHANNEL>

In das Input-file muss unter anderem die Gasgeschwindigkeit (u0) eingegeben werden. Diese lässt sich aus den Daten der Tabelle 3.2 wie folgt errechnen:



$$\frac{\text{Dosierung [SLPM]}}{\text{durchströmte Fläche }[m^2]} = u0 \left[\frac{m}{s}\right]$$

8.4 Aufnahme Lichtmikroskop



Abbildung 8.2: Kanalwand und *washcoat*-Beschichtung des Pt-DOC 20 Katalysators

8.5 Oberflächenreaktionsmechanismen

Tabelle 8.1: Reaktionsmechanismus	auf Platin	(Burger	<i>et al.</i> [6	[33])

Reaktionsgleichung	$A \ \left[\frac{10^{-3} \text{m}^3}{\text{mol s}}\right]$	β [-]	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	$\epsilon_i \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \right]$
Adsorption				
$\overline{\mathrm{H}_{2} + (\cdot) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{H}) + (\mathrm{H})}$	$S_0 = 0.0361$		0.471	$\epsilon_{\rm O}$ = 8.046
$\mathrm{H_2O} + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{H_2O})$	$S_0 = 0.7543$		2.46	
$\mathrm{CH}_4 + (\cdot) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{H})$	$S_0 = 0.0082$	0.0615	3.126	$\epsilon_{\rm O}$ = 8.046
$\mathrm{CO}_2 + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CO}_2)$	$S_0 = 0.0132$	-0.0771	-2.47	
$CO + (\cdot) \longrightarrow (CO)$	$S_0 = 0.8177$		0.00	
$\mathbf{O}_2 + (\cdot) + (\cdot) \longrightarrow (\mathbf{O}) + (\mathbf{O})$	$S_0 = 0.0290$		2.19	
$OH + (\cdot) \longrightarrow (OH)$	$S_0 = 0.9923$	-0.0768	-6.23	
Desorption	_			
$(\mathbf{H}) + (\mathbf{H}) \longrightarrow (\cdot) + (\cdot) + \mathbf{H}_2$	$1.34\cdot 10^{17}$		65.51	$\epsilon_{\rm H}$ = 3.467
$(\mathrm{H_2O}) \longrightarrow \mathrm{H_2O} + (\cdot)$	$3.16\cdot 10^{13}$	-0.1606	41.11	
$(\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{H}) \longrightarrow \mathrm{CH}_4 + (\;\cdot\;)$	$7.20\cdot 10^{17}$	-0.2462	37.49	$\epsilon_{\rm H}$ = 3.467
$(\mathrm{CO}_2) \longrightarrow \mathrm{CO}_2 + (\;\cdot\;)$	$7.21\cdot 10^{10}$	0.3085	43.64	
$(CO) \longrightarrow CO + (\cdot)$	$3.22\cdot 10^{15}$		149.41	$\epsilon_{\rm H}$ = 6.000
				$\epsilon_{\rm CO}$ = 20.40
$(\mathbf{O}) + (\mathbf{O}) \longrightarrow \mathbf{O}_2 + (\cdot) + (\cdot)$	$3.87\cdot 10^{17}$	-0.0872	223.73	$\epsilon_{\rm HCO}$ = 1.293
				$\epsilon_{\rm O}$ = 89.31
$(OH) \longrightarrow OH + (\cdot)$	$1.03\cdot 10^{13}$	0.3073	217.71	
Oberflächenreaktionen via (OH), (CO)	_			
$(\mathrm{H}) + (\mathrm{O}) \longrightarrow (\mathrm{OH}) + (\cdot)$	$3.95\cdot 10^{17}$	0.1238	22.91	$\epsilon_{\rm H}$ = 3.467
				$\epsilon_{\rm HCO}$ = 12.93
				$\epsilon_{\rm CO}$ = 57.46
$(OH) + (\cdot) \longrightarrow (H) + (O)$	$2.33\cdot 10^{15}$	0.6487	64.23	
$(\mathrm{H}) + (\mathrm{OH}) \longrightarrow (\mathrm{H_2O}) + (\cdot)$	$5.85\cdot10^{17}$		44.63	$\epsilon_{\rm H}$ = 3.467
				$\epsilon_{\rm CO}$ = -91.00
				$\epsilon_{\rm O}$ = -8.046
$(\mathrm{H_2O}) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{H}) + (\mathrm{OH})$	$1.06\cdot 10^{17}$	0.0970	105.79	
$(\mathrm{OH}) + (\mathrm{OH}) \longrightarrow (\mathrm{H_2O}) + (\mathrm{O})$	$7.30\cdot 10^{17}$	-0.1630	34.18	$\epsilon_{\rm CO}$ = -91.00
				$\epsilon_{\rm O}$ = -89.31
$(\mathrm{H_2O}) + (\mathrm{O}) \longrightarrow (\mathrm{OH}) + (\mathrm{OH})$	$1.68\cdot 10^{21}$	-0.5517	53.86	$\epsilon_{\rm HCO}$ = 12.93
$(C) + (O) \longrightarrow (CO) + (\cdot)$	$4.05\cdot 10^{15}$	0.0419	17.05	$\epsilon_{\rm HCO}$ = 12.93
				$\epsilon_{\rm O}$ = 89.31
$(CO) + (\cdot) \longrightarrow (C) + (O)$	$3.38\cdot 10^{15}$	-0.0419	219.45	$\epsilon_{\rm CO}$ = 20.40
				$\epsilon_{\rm H}$ = 6.000
$(\mathrm{CO}) + (\mathrm{O}) \longrightarrow (\mathrm{CO}_2) + (\cdot)$	$1.61\cdot 10^{16}$	-0.1056	107.48	$\epsilon_{\rm H}$ = 6.000
				$\epsilon_{\rm HCO}$ = 12.93
				$\epsilon_{\rm CO}$ = 20.40
$(\mathrm{CO}_2) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CO}) + (\mathrm{O})$	$2.40 \cdot 10^{15}$	0.1056	176.71	$\epsilon_{\rm O} = -89.31$

Reaktionsgleichung	$A \ \left[\frac{10^{-3} \text{m}^3}{\text{mol s}}\right]$	β [-]	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	$\epsilon_i \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \right]$
Carboxyl- und Formylintermediate				
$(CO) + (OH) \longrightarrow (HCOO) + (\cdot)$	$7.56 \cdot 10^{17}$	0.0739	59.13	$\epsilon_{\rm H}$ = 6.000
				$\epsilon_{\rm CO}$ = 20.40
$(O) + (HCOO)^2 \longrightarrow (OH) + (CO_2)$	$9.27\cdot 10^{18}$	-0.1795	13.44	$\epsilon_{\rm HCO}$ = 12.93
				$\epsilon_{\rm O}$ = 89.31
$(\mathrm{OH}) + (\mathrm{CO}_2) \longrightarrow (\mathrm{O}) + (\mathrm{HCOO})$	$1.23\cdot 10^{18}$	0.1795	141.95	
$(\mathrm{HCOO}) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{H}) + (\mathrm{CO}_2)$	$1.03\cdot 10^{16}$	0.0829	2.67	$\epsilon_{\rm O}$ = 8.046
$(\mathrm{H}) + (\mathrm{CO}_2) \longrightarrow (\mathrm{HCOO}) + (\cdot)$	$2.30\cdot 10^{17}$	-0.0829	89.86	$\epsilon_{\rm H}$ = 3.467
$(OH) + (CO) \longrightarrow (\cdot) + (COOH)^3$	$7.05\cdot10^8$	0.0471	23.87	$\epsilon_{\rm H}$ = 6.000
				$\epsilon_{\rm CO}$ = 20.40
$(\cdot) + (COOH) \longrightarrow (OH) + (CO)$	$1.39\cdot10^9$	-0.0471	72.72	
$(\mathrm{COOH}) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{H}) + (\mathrm{CO}_2)$	$5.56 \cdot 10^7$	0.1097	53.37	$\epsilon_{\rm O}$ = 8.046
$(\mathrm{H}) + (\mathrm{CO}_2) \longrightarrow (\mathrm{COOH}) + (\cdot)$	$7.12\cdot10^8$	-0.1097	32.43	$\epsilon_{\rm H}$ = 3.467
$(\mathrm{OH}) + (\mathrm{COOH}) \longrightarrow (\mathrm{H_2O}) + (\mathrm{CO_2})$	$7.59\cdot10^8$	0.0416	19.01	
$(\mathrm{H_2O}) + (\mathrm{CO}_2) \longrightarrow (\mathrm{OH}) + (\mathrm{COOH})$	$1.32\cdot 10^9$	-0.0416	59.08	$\epsilon_{\rm CO}$ = 91.00
$(\mathrm{CO}) + (\mathrm{COOH}) \longrightarrow (\mathrm{CO}_2) + (\mathrm{HCO})^4$	$1.0 \cdot 10^9$		0.00	$\epsilon_{\rm H}$ = 8.046
				$\epsilon_{\rm CO}$ = 8.046
$(\mathrm{CO}_2) + (\mathrm{HCO}) \longrightarrow (\mathrm{CO}) + (\mathrm{COOH})$	$1.0 \cdot 10^9$		74.59	
Methanbildung	_			
$(OH) + (C) \longrightarrow (CO) + (H)$	$3.09\cdot 10^{14}$	0.3043	13.87	$\epsilon_{\rm O}$ = 8.046
$(CO) + (H) \longrightarrow (OH) + (C)$	$4.37\cdot 10^{16}$	-0.3043	174.95	$\epsilon_{\rm H}$ = 6.694
				$\epsilon_{\rm CO}$ = 20.40
$(\mathrm{C}) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\mathrm{CH}) + (\cdot)$	$2.73\cdot 10^{18}$	-0.2462	125.49	$\epsilon_{\rm O}$ = 3.467
$(CH) + (\cdot) \longrightarrow (C) + (H)$	$1.69 \cdot 10^{17}$	0.2462	42.51	$\epsilon_{\rm O}$ = 8.046
$(\mathrm{CH}) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_2) + (\cdot)$	$6.75\cdot 10^{18}$	-0.2462	-12.51	$\epsilon_{\rm O}$ = 3.467
$(\mathrm{CH}_2) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CH}) + (\mathrm{H})$	$1.69 \cdot 10^{17}$	0.2462	42.51	$\epsilon_{\rm O}$ = 8.046
$(\mathrm{CH}_2) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_3) + (\cdot)$	$6.75\cdot 10^{18}$	-0.2462	-12.51	$\epsilon_{\rm O}$ = 3.467
$(CH_2) + (H) \longrightarrow (CH_3) + (\cdot)$	$1.69 \cdot 10^{17}$	0.2462	42.51	$\epsilon_{\rm O} = 8.046$

tabelliert sind die Koeffizienten der Gleichung: $k = A \cdot T^{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \prod_i \theta_i^{\mu_i} e^{\left(\frac{\epsilon_i \theta_i}{RT}\right)}$



Reaktionsgleichung	$A \ \left[\frac{10^{-3} \text{m}^3}{\text{mol s}}\right]$	β [-]	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	$\epsilon_i \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \right]$
Adsorption				
$H_2 + (\cdot) + (\cdot) \longrightarrow (H) + (H)$	$S_0 = 0.01^1$		0.00	
$\mathrm{H_2O} + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{H_2O})$	$S_0 = 0.1$		0.00	
$\mathrm{CH}_4 + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CH}_4)$	$S_0 = 0.013$		0.00	
$\operatorname{CO}_2 + (\cdot) \longrightarrow (\operatorname{CO}_2)$	$S_0 = 0.048$		0.00	
$CO + (\cdot) \longrightarrow (CO)$	$S_0 = 0.4971$		0.00	
$\mathcal{O}_2 + (\cdot) + (\cdot) \longrightarrow (\mathcal{O}) + (\mathcal{O})$	$S_0 = 0.01$		0.00	
Desorption				
$(\mathrm{H}) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\cdot) + (\cdot) + \mathrm{H}_2$	$1.574\cdot 10^{19}$	0.239	59.69	
$(\mathrm{H_2O}) \longrightarrow \mathrm{H_2O} + (\cdot)$	$6.858 \cdot 10^{14}$	-0.280	44.99	
$(\mathrm{CH}_4) \longrightarrow \mathrm{CH}_4 + (\cdot)$	$1.52\cdot 10^{13}$	-0.110	26.02	
$(\mathrm{CO}_2) \longrightarrow \mathrm{CO}_2 + (\cdot)$	$3.92\cdot 10^{11}$	0.315	20.50	
$(\mathrm{CO}) \longrightarrow \mathrm{CO} + (\cdot)$	$1.30\cdot 10^{13}$	0.295	134.07	$\epsilon_{\rm CO}$ = 40.00
$(\mathbf{O}) + (\mathbf{O}) \longrightarrow \mathbf{O}_2 + (\cdot) + (\cdot)$	$5.33\cdot 10^{22}$	-0.137	386.99	
Oberflächenreaktionen via (OH), (CO)				
$(\mathrm{H}) + (\mathrm{O}) \longrightarrow (\mathrm{OH}) + (\cdot)$	$9.45\cdot 10^{21}$	-0.045	73.42	
$(OH) + (\cdot) \longrightarrow (H) + (O)$	$1.43\cdot 10^{21}$	0.045	48.04	
$(\mathrm{H}) + (\mathrm{OH}) \longrightarrow (\mathrm{H_2O}) + (\cdot)$	$2.34\cdot 10^{22}$	-0.129	41.68	
$(\mathrm{H_2O}) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{H}) + (\mathrm{OH})$	$6.41\cdot 10^{22}$	0.129	98.22	
$(\mathrm{OH}) + (\mathrm{OH}) \longrightarrow (\mathrm{H_2O}) + (\mathrm{O})$	$7.06 \cdot 10^{20}$	-0.084	121.54	
$(\mathrm{H_2O}) + (\mathrm{O}) \longrightarrow (\mathrm{OH}) + (\mathrm{OH})$	$1.28\cdot 10^{22}$	0.084	203.46	
$(C) + (O) \longrightarrow (CO) + (\cdot)$	$5.26\cdot 10^{21}$	0.033	92.24	
$(CO) + (\cdot) \longrightarrow (C) + (O)$	$1.42\cdot 10^{22}$	-0.033	174.67	$\epsilon_{\rm CO}$ = 40.00
$(CO) + (O) \longrightarrow (CO_2) + (\cdot)$	$6.18\cdot 10^{21}$	0.034	129.98	$\epsilon_{\rm CO} = 6.000$
$(CO_2) + (\cdot) \longrightarrow (CO) + (O)$	$5.75\cdot 10^{22}$	-0.175	106.49	
$(CO) + (OH) \longrightarrow (CO_2) + (H)$	$3.52\cdot 10^{19}$		82.91	$\epsilon_{\rm CO}$ = 40.00
$(CO_2) + (H) \longrightarrow (CO) + (OH)$	$2.17\cdot 10^{21}$	-0.300	84.79	
Formiatintermediat				
$(CO) + (OH) \longrightarrow (COOH)^2 + (\cdot)$	$4.185 \cdot 10^{20}$		55.34	$\epsilon_{\rm CO}$ = 40.00
$(COOH) + (\cdot) \longrightarrow (OH) + (CO)$	$2.98\cdot 10^{21}$		48.41	
$(\text{COOH}) + (\cdot) \longrightarrow (\text{H}) + (\text{CO}_2)$	$1.09\cdot 10^{19}$	0.168	5.56	
$(\mathrm{H}) + (\mathrm{CO}_2) \longrightarrow (\mathrm{COOH}) + (\cdot)$	$1.24\cdot 10^{20}$	-0.168	14.53	
$(COOH) + (H) \longrightarrow (CO) + (H_2O)$	$5.177 \cdot 10^{19}$	-0.179	33.50	
$(CO) + (H_2O) \longrightarrow (COOH) + (H)$	$2.617 \cdot 10^{19}$	0.042	97.13	$\epsilon_{\rm CO} = 40.00$

Tabelle 8.2: Reaktionsmechanismus auf Rhodium (Karakaya et al. [64])

Reaktionsgleichung	$A \left[\frac{10^{-3} \mathrm{m}^3}{\mathrm{mol s}}\right]$	β [-]	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	$\epsilon_i \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$
Methanbildung				
$(OH) + (C) \longrightarrow (CO) + (H)$	$2.77\cdot 10^{20}$	0.078	30.25	
$(CO) + (H) \longrightarrow (OH) + (C)$	$4.94\cdot 10^{21}$	-0.078	138.05	$\epsilon_{\rm CO}$ = 40.00
$(\mathrm{CH}_4) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{H})$	$4.92\cdot 10^{21}$	0.136	72.26	
$(\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_4) + (\cdot)$	$3.83\cdot 10^{21}$	-0.058	48.49	
$(\mathrm{CH}_3) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CH}_2) + (\mathrm{H})$	$8.37\cdot 10^{23}$	0.078	107.77	
$(\mathrm{CH}_2) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_3) + (\cdot)$	$1.64\cdot 10^{22}$	-0.078	39.33	
$(\mathrm{CH}_2) + (\cdot) \longrightarrow (\mathrm{CH}) + (\mathrm{H})$	$8.37\cdot 10^{23}$	0.078	115.56	
$(\mathrm{CH}) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_2) + (\cdot)$	$1.64\cdot 10^{22}$	-0.078	52.40	
$(CH) + (\cdot) \longrightarrow (C) + (H)$	$8.37\cdot 10^{20}$	0.078	23.30	
$(\mathrm{C}) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\mathrm{CH}) + (\cdot)$	$1.64\cdot 10^{22}$	-0.078	170.50	
$(\mathrm{CH}_4) + (\mathrm{O}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{OH})$	$2.31\cdot 10^{23}$	0.052	76.87	
$(\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{OH}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_4) + (\mathrm{O})$	$2.72\cdot 10^{22}$	-0.052	27.73	
$(\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{O}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_2) + (\mathrm{OH})$	$2.15\cdot 10^{24}$	0.033	114.61	
$(\mathrm{CH}_2) + (\mathrm{OH}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{O})$	$6.37\cdot 10^{21}$	-0.033	20.79	
$(\mathrm{CH}_2) + (\mathrm{O}) \longrightarrow (\mathrm{CH}) + (\mathrm{OH})$	$2.15\cdot 10^{24}$	0.033	141.89	
$(\mathrm{CH}_3) + (\mathrm{H}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_4) + (\cdot)$	$3.83\cdot 10^{21}$	-0.058	48.49	
$(\mathrm{CH}) + (\mathrm{OH}) \longrightarrow (\mathrm{CH}_2) + (\mathrm{O})$	$6.37\cdot 10^{21}$	-0.033	53.32	
$(CH) + (O) \longrightarrow (C) + (OH)$	$2.15\cdot 10^{21}$	0.033	26.89	
$(C) + (OH) \longrightarrow (CH) + (O)$	$6.37\cdot 10^{21}$	-0.033	148.72	

tabelliert sind die Koeffizienten der Gleichung: $k = A \cdot T^{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \prod_i \theta_i^{\mu_i} e^{\left(\frac{\epsilon_i \theta_i}{RT}\right)}$

 1 S₀ ist der Haftkoeffizient, Einheit: [-] 2 COOH - Formiat $\overset{\circ}{\frown}$ neu hinzugefügt

Abbildungsverzeichnis

1.1	Beispiel eines industriellen WGS-Reaktors	2
1.2	schematische Prozessführung der industriellen WGS-Reaktion	2
1.3	Auxiliary power unit (schematisch)	3
1.4	typische Elemente im Umfeld der Katalyse der WGS-Reaktion	4
1.5	Membran-Reaktorlayout (nach Boutikos <i>et al.</i> [27])	7
2.1	vereinfachter Reaktionspfad der WGS-Reaktion	9
2.2	Gleichgewichtskonstante K_p der WGS-Reaktion $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	13
2.3	thermodynamische Berechnungen mit DETCHEM ^{EQUIL} \ldots \ldots \ldots	14
2.4	Gegenüberstellung ELEY-RIDEAL und LANGMUIR-HINSHELWOOD	16
2.5	Theoretische Teilschritte der Katalyse der WGS-Reaktion [36]	17
3.1	Reaktorlayout, bestehend aus drei Teilen	19
3.2	Fließschema des Messaufbaus	22
3.3	MICHELSON-Interferometer nach Günzler und Gremlich [54]	23
3.4	Funktionsprinzip Sektorfeldmassenspektrometer nach Budzikiewicz und	
	Schäfer [55]	24
4.1	Vorversuche zur Festlegung des Messbereichs	27
4.2	WGS-Reaktion mit Rh-Katalysator verschiedener Edukt ströme \ldots .	29
4.3	Vergleich der CO-Umsätze auf Rh (ohne ${\rm H}_2$ und ${\rm CO}_2$ Beimischung) $$.	30
4.4	Vergleich der CO-Umsätze auf Pt (ohne ${\rm H}_2$ und CO $_2$ Beimischung) $~$.	30
4.5	Vergleich der CO-Umsätze auf Rh und Pt mit 2% und 20% ${\rm H}_2$	31
4.6	Vergleich der CO-Umsätze auf R h und Pt mit 2% und 20% CO_2	31
4.7	${\rm H_2}\text{-}{\rm Selektivit}$ äten abhängig von Eduktkonz entration und Katalysator $% \mathcal{O}(\mathcal{O})$.	32
4.8	${\rm H}_2\text{-}{\rm Selektivität}$ bei Beimischung von ${\rm H}_2$ oder ${\rm CO}_2$	32
4.9	RWGS-Reaktion mit Rh-Katalysator verschiedener Eduktströme	33

4.10	RWGS-Reaktion mit Pt-Katalysator verschiedener Eduktströme	34
4.11	RWGS-Reaktion auf Rh und Pt mit 10% $\rm CO_2$ 10% $\rm H_2$ und 20% CO $_{\rm \cdot}$.	34
4.12	Methanbildung bei WGS-Reaktion verschiedener Edukt ströme $\ \ldots$.	35
4.13	Methanbildung bei WGS-Reaktion und i Beimischung von 2% und 20% ${\rm H}_2$	36
4.14	$Methanbildung \ bei \ RWGS-Reaktion \ verschiedener \ Eduktströme \ und \ Bei-$	
	mischungen	37
4.15	Methanbildung bei RWGS-Reaktion auf Rh ${\rm H_2/CO_2} = 1/1$ mit 20% CO	
	in 60% N_2	37
4.16	Methanbildung bei WGS-Reaktion auf Pt mit S/G = 1/1 in 90% $\mathrm{N_2}$	38
51	CO Umsatz hai WCS Baaktion und gamassona Tamparaturdifforanz zwi	
0.1	schen Ein- und Auslass	/13
59	Finfluss der Beaktortemporatur bei der WCS Beaktion auf Bh	40
5.2	Beispielhafte Darstellung eines optimalen Betriebsfensters zur CO-Entfernu	44 10
0.0	in H_reichen Gasgemischen (auf Bh)	45
	In Ing referen Gasgemischen (auf fun)	10
6.1	Vergleich zwischen DETCHEM ^{CHANNEL} -Simulation und durchgeführten Mes-	
	sungen auf Rh	49
6.2	Vergleich zwischen DETCHEM ^{CHANNEL} -Simulation und durchgeführten Mes-	
	sungen auf Pt	50
6.3	Vergleich zwischen DETCHEM ^{CHANNEL} -Simulation und Messungen der Me-	
	than bildung bei RWGS mit ${\rm H}_2/{\rm CO}_2 = 10/1$ $\hfill \ldots$. $\hfill \ldots$.	51
8.1	Grenzschicht-Näherung: geometrische Veranschaulichung	56
8.2	Kanalwand und <i>washcoat</i> -Beschichtung des Pt-DOC 20 Katalysators	62

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	präexponentieller Faktor	$\left[\frac{10^{-3} \text{m}^3}{\text{mol s}}\right]$
$ec{a}$	Beschleunigungsvektor	$\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}\right]$
A,B,C	Rotationskonstanten	$\left[\frac{1}{cm}\right]$
A_{cat}	katalytisch aktive Oberfläche	$[m^2]$
A_{geo}	geometrische Oberfläche	$[m^2]$
$ec{B}$	magnetischer Feldvektor	[T]
с	Lichtgeschwindigkeit	$\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right]$
C_i	Umsatz der Spezies i (engl: conversion)	[-]
c_i	Konzentration der Spezies i	[Vol%]
D_{e}	effektiver Diffusionskoeffizient	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
E_a	Aktivierungsenergie	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
f	Frequenz	[Hz]
$ec{F}$	Kraftvektor	[N]
$F_{cat/geo}$	Modellparameter, Verhältnis katalytischer zu geometrischer Ober- fläche	[-]
$g_{j,z}$	Fallbeschleunigungsvektor	$\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}\right]$
ΔG^0	Änderung der Gibbs-Energie bei Standardbedingungen	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
h_k	Enthalpie der Reaktion k	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
$\Delta H_{ m R}^{\circ}$	Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
$j_{k_i,r}$	Diffusions strom der Spezies k in Richtung i bzw. \boldsymbol{r}	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
k	Geschwindigkeitskonstante	
k_B	Boltzmann-Konstante	$\left[\frac{J}{K}\right]$
K_p	druckabhängige Gleichgewichtskonstante	[-]
L	Katalysatorlänge	[m]
L_{cat}	Katalysatorbeladung (engl: <i>l</i> oading)	$\left[\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{cm}^3}\right]$
m	Masse	[g]
M_{cat}	Molmasse der aktiven Komponente	$\left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}\right]$
M_L	z-Projektion des Bahndrehimpulsvektors	[-]
M_S	z-Projektion des Spinvektors	[-]
N_A	Avogadrozahl	$\left[\frac{1}{\mathrm{mol}}\right]$
n_{cat}	Stoffmenge der aktiven Komponente	[mol]
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Spezies i	$\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}\right]$
p_i	Partialdruck der Spezies i	[bar]
q	Ladung	[C]
$q_{i,r}$	Wärmestromdichte	$\left[\frac{J}{m^2 s}\right]$
R	universelle Gaskonstante	$\left[\frac{J}{\text{mol } K}\right]$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\left[\frac{1}{s}\right]$
r_i	Atom radius des Atoms i	[pm]

Symbol	Beschreibung	Einheit
S	Spinmultiplizität	[-]
S_0	Haftkoeffizient (engl: s tickingcoefficient)	[-]
\dot{s}_i	Bildungsgeschw dinigkeit der Spezies \boldsymbol{i}	$\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}\right]$
$S_{k,i}$	Selektivität der Spezies k aus Reaktionsparnter i (engl: selectivity)	[-]
Т	absolute Temperatur	[K]
t	Zeit	$[\mathbf{s}]$
u,v	Geschwindigkeitsvektoren zur Zerlegung von \boldsymbol{v}_i	$\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right]$
ec v	Geschwindigkeitsvektor	$\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right]$
V_{cat}	Katalysatorvolumen	$[\mathrm{cm}^3]$
$\dot{V}_{ m ges}$	Gesamtvolumenstrom	$\left[\frac{10^{-3}m^3}{60s}\right]$
v_i	<i>i</i> -ter Geschwindigkeitsvektor	$\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right]$
x_i	<i>i</i> -ter Ortsvektor	[m]
Y_i	Massenbruch der Spezies i	[-]
$Y_{k,i}$	Ausbeute der Spezies k aus Reaktionspartner i (engl: yield)	[-]

gr. Symbol	Beschreibung	Einheit
lpha	Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht	[-]
eta	Koeffizient zur Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors	[-]
Γ	Oberflächenplatzdichte	$\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{cm}^2}\right]$
ϵ_i	Bedeckungsgradabhängigkeit der Aktivierungsenergie von Spezies \boldsymbol{i}	$\left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$
η	laminarer Viskositätskoeffizient	$\left[\frac{g}{m s}\right]$
$ heta_i$	Bedeckungsgrad mit Spezies i	[-]
Λ	Bahndrehimpuls	[-]
λ	Wellenlänge	[nm]
μ_i	chemisches Potential der Spezies i	$\left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$
$ u_{\mathrm{i}}$	stöch iometrischer Koeffizient der Spezies \boldsymbol{i}	[-]
ξ	Umsatzvariable	[-]
π	Kreiszahl	[-]
ho	Dichte	$\left[\frac{g}{m^3}\right]$
σ	Symmetriezahl	[-]
σ	Stoßzahl	$\left[\frac{1}{s}\right]$
$\sigma_{ m i}$	Koordinationszahl der Spezies \boldsymbol{i}	[-]
$ au_{ji}$	Reibungstensor	[bar]
ϕ	THIELE-Modul	[-]
Ω	Gesamtdrehimpuls	[-]
ω	Schwingungsfrequenz	$\left[\frac{1}{\mathrm{cm}}\right]$
$\dot{\omega}_i$	Reaktionsgeschw. der Gasphasenreaktion i	$\left[\frac{10^{-3}\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol}~\mathrm{s}}\right]$

Literaturverzeichnis

- D. T. Burns, G. Piccardi, L. Sabbatini, Some People and Places Important in the History of Analytical Chemistry in Italy, *Microchimica Acta* 2008, 160, 57–87.
- [2] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, Action of Carbon Monoxide on Nickel, Journal Of The Chemical Society 1890, 57, 749–753.
- [3] R. W. Cargill, *IUPAC Solubility Data Series*, Bd. 43, Carbon Monoxide, Pergamon Press, Oxford, England, 1990.
- [4] K.-O. Hinrichsen, K. Kochloefl, M. Muhler, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley VCH: Weinheim, Kap. Water Gas Shift and COS removal, 2008, S. 2905–2920.
- [5] M. Carbo, J. Boon, D. Jansen, H. van Dijk, J. Dijkstra, R. van den Brink, A. Verkooijen, Steam Demand Reduction of Water-Gas Shift Reaction in IGCC Power Plants with Pre-Combustion CO₂ Capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2009, 3, 712–719.
- [6] J. Karstedt, J. Ogrzewalla, C. Severin, S. Pischinger, Development and Design of Experiments Optimization of a High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Auxiliary Power Unit with Onboard Fuel Processor, *Journal of Power Sources* 2011, 196, 9998–10009.
- [7] W. Wagner, A. Pruss, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, J. Phys. Chem. Ref. Data 2002, 31, 387.
- [8] T. Uchijima, SMSI Effect in some Reducible Oxides Including Niobia, Catalysis Today 1996, 28, 105–117.
- [9] M. Cagnoli, A. Alvarez, N. Gallegos, J. Bengoa, C. D. de Souza, M. Schmal, S. Marchetti, Mössbauer and XPS Spectroscopies Studies of SMSI Effect on Fe/Nb₂O₅ Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis, *Applied Catalysis A: General* 2007, 326, 113–119.
- [10] G. Y. Jung, J. R. Kim, H. O. Jung, J.-Y. Park, S. Park, A New Chemoheterotrophic Bacterium Catalyzing Water-Gas Shift Reaction, *Biotechnology Letters* 1999, 21, 869– 873.

- [11] J. D. Holladay, K. P. Brooks, P. Humble, J. Hu, Compact Reverse Water-Gas-Shift Reactor for Extraterrestrial In Situ Resource Utilization, *Journal Of Propulsion And Power* 2008, 24, 578–582.
- [12] O.-S. Joo, K.-D. Jung, I. Moon, A. Y. Rozovskii, G. I. Lin, S.-H. Han, S.-J. Uhm, Carbon Dioxide Hydrogenation To Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process), *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1999**, *38*, 1808– 1812.
- [13] H. Liang, Y. Zhang, Y. Liu, Monolithic Macroporous Catalysts a New Route for Miniaturization of Water-Gas Shift Reactor, *Journal Of Natural Gas Chemistry* 2009, 18(4), 436–440.
- [14] J. Mellor, N. Covllle, A. Sofianos, R. Copperthwaite, Raney Copper Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction II. Initial Catalyst Optimisation, *Applied Catalysis A: General* 1997, 164, 185–195.
- [15] M. C. Ribeiro, G. Jacobs, L. Linganiso, K. G. Azzam, U. M. Graham, B. H. Davis, Low Temperature Water Gas Shift: Evaluation of Pt/HfO(2) and Correlation between Reaction Mechanism and Periodic Trends in Tetravalent (Ti, Zr, Hf, Ce, Th) Metal Oxides, ACS Catalysis 2011, 1(10), 1375–1383.
- [16] I. Valsamakis, M. Flytzani-Stephanopoulos, Sulfur-Tolerant Lanthanide Oxysulfide Catalysts for the High-Temperature Water-Gas Shift Reaction, *Applied Catalysis B: Envi*ronmental 2011, 106, 255–263.
- [17] J. R. Mellor, R. G. Copperthwaite, N. J. Coville, The Selective Influence of Sulfur on the Performance of Novel Cobalt-Based Water-Gas Shift Catalysts, *Applied Catalysis A: General* 1997, 164, 69–79.
- [18] D. Mendes, H. Garcia, V. B. Silva, A. Mendes, L. M. Madeira, Comparison of Nanosized Gold-Based and Copper-Based Catalysts for the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2009, 48, 430–439.
- [19] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, Comparative Studies of Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂, and Au/Fe₂O₃ Catalysts, *Catalysis Communications* **2003**, 4(5), 215–221.
- [20] N. Mahadevaiah, P. Singh, B. D. Mukri, S. K. Parida, M. Hegde, Ce_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-δ} and Ce_{0.65}Fe_{0.33}Pt_{0.02}O_{2-δ}: New Water-Gas Shift (WGS) Catalysts, Applied Catalysis B: Environmental **2011**, 108-109, 117–126.
- [21] H. Kŭsar, S. Hocevar, J. Levec, Kinetics of the Water-Gas Shift Reaction over Nanostructured Copper-Ceria Catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental* 2006, 63(3-4), 194–200.
- [22] S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, R. W. Fischer, M. Haumann, P. Wasserscheid, Ultra-Low-Temperature Water-Gas Shift Catalysis using Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Materials, *ChemCatChem* **2010**, 2(11), 1399–1402.
- [23] A. Basińska, F. Domka, The Influence of Alkali Metals on the Activity of Supported Ruthenium Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction, *Catalysis Letters* 1997, 43, 59– 61.

- [24] D. Mendes, A. Mendes, L. M. Madeira, A. Iulianelli, J. M. Sousa, A. Basile, The Water-Gas Shift Reaction: from Conventional Catalytic Systems to Pd-Based Membrane Reactors, Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2009, 5, 111–137.
- [25] Y. Bi, H. Xu, W. Li, A. Goldbach, Water-Gas Shift Reaction in a Pd Membrane Reactor over Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Catalyst, *International Journal Of Hydrogen Energy* 2009, 34, 2965–2971.
- [26] S. Battersby, S. Smart, B. Ladewig, S. Liu, M. C. Dukec, V. Rudolph, J. ao C. Diniz da Costa, Hydrothermal Stability of Cobalt Silica Membranes in a Water-Gas Shift Membrane Reactor, *Separation and Purification Technology* **2009**, *66*, 299–305.
- [27] P. Boutikos, V. Nikolakis, A Simulation Study of the Effect of Operating and Design Parameters on the Performance of a Water-Gas Shift Membrane Reactor, *Journal of Membrane Science* 2010, 350, 378–386.
- [28] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A. Gokhale, S. Kandoi, L.C.Grabow, J. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, Trends in Low-Temperature Water-Gas Shift Reactivity on Transition Metals, *Journal of Catalysis* 2005, 229, 265–275.
- [29] C. Callaghan, I. Fishtik, R. Datta, M. Carpenter, M. Chmielewski, A. Lugo, An Improved Microkinetic Model for the Water-Gas Shift Reaction on Copper, *Surface Science* 2003, 541, 21–30.
- [30] R. J. Madon, D. Braden, S. Kandoi, P. Nagel, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, Microkinetic Analysis and Mechanism of the Water-Gas Shift Reaction over Copper Catalysts, *Journal* of Catalysis 2011, 281, 1–11.
- [31] G.-C. Wang, J. Nakamura, Structure Sensitivity for Forward and Reverse Water-Gas Shift Reactions on Copper Surfaces: A DFT Study, *Journal Of Physical Chemistry Let*ters 2010, 1, 3053–3057.
- [32] L. C. Grabow, A. A. Gokhale, S. T. Evans, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling, *Journal Of Physical Chemistry C* 2008, 112, 4608–4617.
- [33] C. M. Kalamaras, I. D. Gonzalez, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, Effects of Reaction Temperature and Support Composition on the Mechanism of Water-Gas Shift Reaction over Supported-Pt Catalysts, *Journal Of Physical Chemistry C* 2011, 115, 11595–11610.
- [34] S. C. Ammal, A. Heyden, Nature of Pt_(n)/TiO₂(110) Interface under Water-Gas Shift Reaction Conditions: A Constrained ab Initio Thermodynamics Study, *Journal Of Phy*sical Chemistry C 2011, 115(39), 19246–19259.
- [35] C. M. Kalamaras, S. Americanou, A. M. Efstathiou, "Redox" vs "Associative Formate with -OH Group Regeneration" WGS Reaction Mechanism on Pt/CeO₂: Effect of Platinum Particle Size, *Journal of Catalysis* 2011, 279, 287–300.
- [36] C.-H. Lin, C.-L. Chen, J.-H. Wang, Mechanistic Studies of Water-Gas-Shift Reaction on Transition Metals, *Journal Of Physical Chemistry C* 2011, 115(38), 18582–18588.

- [37] I. Adams, A. Thomas, Barton, P. I., A Dynamic Two-Dimensional Heterogeneous Model for Water-Gas Shift Reactors, *International Journal Of Hydrogen Energy* 2009, 34(21), 8877–8891.
- [38] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90 Aufl., Taylor & Francis, 2009.
- [39] Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Bd. New Series, II/14a, Springer, Heidelberg, 1982.
- [40] A. Mellinger, C. Vidal, Laser-Reduced Fluorescence Detection of Carbon Monoxide npσ (n = 5-8) Triplet Rydberg States, Chemical Physics Letters 1995, 238, 31–36.
- [41] Y. R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, Boca, Raton, Florida, 2007.
- [42] Y. Matsumi, N. Shafer, K. Tonokura, M. Kawasaki, Doppler Profiles and Fine-Structure Branching Ratios of $O({}^{3}P_{j})$ from Photodissociation of Carbon Dioxide at 157 nm, J. Chern. Phys. **1991**, 95 (10), 7311–7316.
- [43] C. V. Ovesen, B. S. Clausen, B. S. Hammershøi, G. Steffensen, T. Askgaard, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, P. B. Rasmussen, P. Stoltze, P. Taylor, A Microkinetic Analysis of the Water-Gas Shift Reaction under Industrial Conditions, *Journal Of Catalysis* 1996, 158, 170–180.
- [44] T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, J. Phys. Chem. Ref. Data 1977, 6, 933.
- [45] W. Moffit, The Electronic Structures of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 1949, 196, 524–539.
- [46] A. C. Eckbreth, Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species, Bd. 3 von Combustion Science & Technology Book Series, Taylor & Francis, 1996.
- [47] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan, F. Mayinger, Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen: Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, 15 Aufl., Bd. 2, Springer, Heidelberg, 2010.
- [48] S.-W. Hu, S.-M. Lu, X.-Y. Wang, Theoretical Investigation of Gas-Phase Thermal Reactions between Carbon Monoxide and Water, *Journal Of Physical Chemistry A* 2004, 108, 8485–8494.
- [49] D. D. Eley, E. K. Rideal, The Catalysis of the Parahydrogen Conversion by Tungsten, Proceedings of the Royal Society of London. Series A 1941, 178, 429–451.
- [50] C. N. Hinshelwood, *Kinetics of Chemical Changes*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1940.
- [51] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, Water Gas Shift Catalysis, Catalysis Reviews 2009, 51, 325–440.
- [52] W. Boll, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2011**.

- [53] M. Hartmann, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 2009.
- [54] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [55] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, *Massenspektrometrie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [56] C. Wheeler, A. Jhalani, E. Klein, S. Tummala, L. Schmidt, The Water-Gas Shift Reaction at Short Contact Times, *Journal Of Catalysis* 2004, 223(1), 191–199.
- [57] J. Sansonetti, W. Martin, Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, J. Phys. Chem. Ref. Data 2005, 34, 1559.
- [58] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Aufl., Cornell University Press, Ithaca, 1960.
- [59] A. A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J. Ratts, W. Ruettinger, R. Farrauto, G. Blau, W. Delgass, F. Ribeiro., Kinetics of the Water-Gas Shift Reaction on Pt Catalysts Supported on Alumina and Ceria, *Catalysis Today* **2007**, *123*, 224–234.
- [60] H. Schlichting, K. Gersten, Grenzschicht-Theorie, Springer, Heidelberg, 2006.
- [61] O. Deutschmann, Computational Fluid Dynamics Simulation of Catalytic Reactors in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [62] S. Tischer, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2004.
- [63] L. Burger, L. Maier, O. Deutschmann, Pt-Mechanism, 2012, not published yet.
- [64] C. Karakaya, L. Maier, O. Deutschmann, Rh-Mechanism, 2012, not published yet.
- [65] K. Babita, S. Sridhar, K. Raghavan, Membrane Reactors for Fuel Cell Quality Hydrogen Through WGSR - Review of Their Status, Challenges and Opportunities, *International Journal Of Hydrogen Energy* 2011, 36, 6671–6688.
- [66] A. S. Augustine, Y. H. Ma, N. K. Kazantzis, High Pressure Palladium Membrane Reactor for The High Temperature Water-Gas Shift Reaction, *International Journal Of Hydrogen Energy* 2011, 36, 5350–5360.
- [67] J. Huanga, L. El-Azzami, W. W. Hoa, Modeling of CO₂-Selective Water-Gas Shift Membrane Reactor for Fuel Cell, *Journal of Membrane Science* 2005, 261, 67–75.
- [68] T. Bunluesin, R. Gorte, G. Graham, Studies of the Water-Gas Shift Reaction on Ceria-Supported Pt, Pd, and Rh: Implications for Oxygen-Storage Properties, *Applied Cata*lysis B-Environmental **1998**, 15, 107–114.
- [69] C. A. Callaghan, Dissertation, Worcester Polytechnic Institute, 2006.
- [70] H. van Dijk, S. Walspurger, P. Cobden, D. Jansen, R. van den Brink, F. de Vos, Performance of Water-Gas Shift Catalysts under Sorption-Enhanced Water-Gas Shift Conditions, *Energy Procedia* 2009, 1(1), 639 – 646.
- [71] H. N. Evin, G. Jacobs, J. Ruiz-Martinez, G. A. Thomas, B. H. Davis, Low Temperature Water-Gas Shift Alkali Doping to Facilitate Formate C-H Bond Cleaving over PtCeria Catalysts-An Optimization Problem, *Catalysis Letters* 2008, 120(3-4), 166–178.

- [72] D. W. Flaherty, W.-Y. Yu, Z. D. Pozun, G. Henkelman, C. B. Mullins, Mechanism for the Water-Gas Shift Reaction on Monofunctional Platinum and Cause of Catalyst Deactivation, *Journal Of Catalysis* **2011**, 282(2), 278–288.
- [73] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts, *Science* 2003, 301, 935–938.
- [74] S. Ioppolo, H. M. Cuppen, E. F. van Dishoeck, H. Linnartz, Surface Formation of HCOOH at Low Temperature, Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society 2011, 410, 1089–1095.
- [75] S. D. Senanayake, D. Stacchiola, P. Liu, C. B. Mullins, J. Hrbek, J. A. Rodriguez, Interaction of CO with OH on Au(111): HCOO, CO₃, and HOCO as Key Intermediates in the Water-Gas Shift Reaction, *Journal Of Physical Chemistry C* 2009, 113(45), 19536– 19544.
- [76] S. Werner, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2011.
- [77] F. Bustamante, R. Enick, R. Killmeyer, B. Howard, K. Rothenberger, A. Cugini, B. Morreale, M. Ciocco, Uncatalyzed and Wall-Catalyzed forward Water-Gas Shift Reaction Kinetics, American Institute of Chemical Engineers Journal 2005, 51(5), 1440–1454.
- [78] O. Iyoha, R. Enick, R. Killmeyer, B. Howard, B. Morreale, M. Ciocco, Wall-catalyzed Water-Gas Shift Reaction in Multi-Tubular Pd and 80 wt% Pd-20 wt% Cu Membrane Reactors at 1173K, *Journal of Membrane Science* 2007, 298, 14–23.
- [79] G. Jacobs, P. M. Patterson, U. M. Graham, A. C. Crawford, B. H. Davis, Low Temperature Water-Gas Shift: the Link between The Catalysis of WGS and Formic Acid Decomposition over Pt/ceria, *International Journal of Hydrogen Energy* 2005, 30, 1265–1276.
- [80] M. Levent, Water-Gas Shift Reaction over Porous Catalyst: Temperature and Reactant Concentration Distribution, International Journal of Hydrogen Energy 2001, 26, 551– 558.
- [81] S. Lim, J. Bae, K. Kim, Study of Activity and Effectiveness Factor of Noble Metal Catalysts for Water-Gas Shift Reaction, *International Journal Of Hydrogen Energy* 2009, 34(2), 870–876.
- [82] D. S. Newsome, The Water-Gas Shift Reaction, Catalysis Reviews 1980, 21, 275–318.
- [83] X. Wang, R. J. Gorte, J. P.Wagner, Deactivation Mechanisms for Pd/Ceria during the Water-Gas Shift Reaction, *Journal of Catalysis* 2002, 212, 225–230.
- [84] M. Ginés, A. Marchi, C. Apestegufa, Kinetic Study of the Reverse Water-Gas Shift Reaction over CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts, Applied Catalysis A 1997, 154, 155–171.
- [85] A. Goguet, F. Meunier, J. Breen, R. Burch, M. Petch, A. Ghenciu, Study of the Origin of the Deactivation of a Pt/CeO₂ Catalyst during Reverse Water-Gas Shift (RWGS) Reaction, *Journal Of Catalysis* 2004, 226(2), 382–392.
- [86] W. Luhui, Z. Shaoxing, L. Yuan, Reverse Water-Gas Shift Reaction over Co-Precipitated Ni-CeO₂ Catalysts, *Journal Of Rare Earths* 2008, 26(1), 66–70.

[87] G. S. Yablonsky, R. Pilasombat, J. P. Breen, R. Burch, S. Hengrasmee, Cycles Across an Equilibrium: A Kinetic Investigation of the Reverse and Forward WGS Reaction over a 2% Pt/CeO₂ Catalyst, *Chemical Engineering Science* **2010**, *65*, 2325–2332.





Zur Erstellung der Arbeit verwendete Programme: gnuplot 4.5 MikTeX 2.9 TeXworks 0.4.3 r.857