Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**
1.1 Bedeutung der katalytischen Partialoxidation 3
1.2 Problemstellung 4
1.3 Aufgabenstellung 5

2 Stand der Forschung **6**
2.1 Katalytische Partialoxidation von Methan 6
2.2 Katalytische Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe 8

3 Theoretische Grundlagen **11**
3.1 Heterogene Katalyse 11
3.1.1 Einführung 11
3.1.2 Adsorption und Desorption 12
3.1.3 Reaktionsmechanismen bei der heterogenen Katalyse 15
3.2 Rußbildungsprozesse 17

4 Experimentelle Versuchsanlage **20**
4.1 Experimenteller Aufbau 20
4.1.1 Reaktorsystem 20
4.1.2 Gasdosierung 23
4.1.3 Anlagensteuerung 24
4.2 Verwendeter Katalysator 24
4.3 Analysemethoden 26
4.3.1 FT-IR-Spektroskopie 26
4.3.2 Massenspektrometer 28
4.3.3 Gaschromatographie 29
4.4 Kalibrierung 33

5 Versuchsdurchführung und Auswertung **34**
5.1 Experimentelle Durchführung und Untersuchung des Zündverhaltens der Reaktion 34
5.2 Auswertung 36

6 Katalytische Partialoxidation von i-Oktan **39**
6.1 Umsatz und Temperatur 39
6.2 H und C Selektivität 43
6.3 Cracking Produkte 45

7 Verkokung und Rußbildung **50**
7.1 Verkokung der Katalysatoroberfläche 50
7.2 Rußbildung und Abbrand 52
7.2.1 Rußabscheidung 52
7.2.2 Rußabbrand 53
7.2.3 Rußbildungsgeschwindigkeit 60
7.2.4 Charakterisierung des Rußes 60

8 Zusammenfassung und Ausblick **63**

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Bedeutung der katalytischen Partialoxidation

Die katalytische Partialoxidation (CPOX) von i-Oktan (2,2,4 – Trimethylpentan) bezeichnet die heterogen katalysierte exotherme Umsetzung von i-Oktan mit Sauerstoff zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid gemäß der Brutto-Reaktionsgleichung

$$\mathbf{C_8H_{18} + 4O_2 \longrightarrow 8CO + 9H_2 \qquad \Delta H = -659,9\,kJ/mol} \tag{1.1}$$

Die Gewinnung von Synthesegas aus bereitgestellten Energieträgern durch katalytische Partialoxidation gewinnt in der universitären Forschung ebenso an Bedeutung wie in der industriellen Forschung. Die Herstellung von Synthesegas dient dabei hauptsächlich der Bereitstellung von Wasserstoff als viel versprechendem Energieträger. Die Umsetzung geringer Mengen flüssigen Kraftstoffs ermöglicht die Erzeugung großer Mengen gasförmigen Wasserstoffs, was durch den hohen Wasserstoffgehalt und die hohe Energiedichte des Kohlenwasserstoffes begünstigt ist. Nach Gleichung 1.1 werden aus 1 mol i-Oktan 9 mol Wasserstoff mit einer Verbrennungsenthalpie von 659,9 kJ/mol erzeugt. Die Durchführung der CPOX in kompakten Reformern ermöglicht es demnach, unter Einsatz von 1,6 L Ottokraftstoff eine 10 L Druckgasflasche (200 bar, 1800 L Füllmenge) mit Wasserstoff zu füllen. Daneben entsteht fast die gleiche Menge an elektrochemisch aktivem Kohlenmonoxid. Damit ermöglicht die katalytische Partialoxidation die Bereitstellung des Brennstoffs für effiziente Stromerzeuger wie Brennstoffzellen.

Der hohe Umsatz, die hohe Selektivität bei stöchiometrischer Zusammensetzung des Zulaufstroms und die niedrigen Zündtemperaturen (zwischen 250 – 290 °C) am Katalysator sind die kennzeichnenden Merkmale der katalytischen Partialoxidation. Bereits bei kurzen Kontaktzeiten (Millisekundenbereich) der Reaktanden am Katalysator, d. h. bereits nach wenigen Millimetern im Katalysatorinnenraum, wird eine vollständige Umsetzung zu den Produkten beobachtet. Für die Durchführung dieser Reaktion sind gegenwärtig mit Rhodium beschichte Trägerkatalysatoren am effizientsten.

Aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie erzeugt die exotherme Reaktion gemäß Gleichung 1.1 im Katalysator Temperaturen zwischen 700 bis 1200 °C. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen und damit eine geeignete Kombination mit der exothermen Reaktion in Gl. 1.1 ist daher eine autotherme Reaktionsdurchführung der katalytischen Partialoxidation möglich. Durch CPOX kann also erreicht werden, den Brennstoff für effiziente Stromerzeuger wie die Brennstoffzelle aus fossilen und erneuerbaren Kraftstoffen bereitzustellen und dadurch einen deutlich höheren Wirkungsgrad zu erzielen, als das in herkömmlichen Verbrennungskraftmaschinen der Fall ist [1, 2].

1.2 Problemstellung

Der Gesamtprozess der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan setzt sich aus vielen Elementarschritten zusammen. Neben den Produkten der Globalreaktion gemäß Gleichung 1.1 entstehen bei stöchiometrischer Zusammensetzung des Zulaufstroms Nebenprodukte, die über eine Vielzahl von Reaktionsprozessen wie der Totaloxidation, Wassergas- Shift (WGS)- Reaktion, Wasserdampfreformierung und Pyrolyse synthetisiert werden. Diese Reaktionen laufen überwiegend unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen ab.

Während in jüngster Zeit viele Forschungsarbeiten hinsichtlich der CPOX Reaktionen durchgeführt wurden und zu einem besseren Verständnis der globalen Reaktionen geführt haben, bleiben die auf der molekularen Ebene tatsächlich ablaufenden Reaktionsvorgänge zum größten Teil unverstanden.

Zur besseren Beschreibung und für eine Optimierung der CPOX Reaktoren ist es notwendig, die ablaufenden Prozesse, die sowohl auf der Katalysatoroberfläche als auch in der Gasphase ablaufen, zu verstehen. Grundlage dafür ist die Übertragung der experimentellen Daten auf ein mathematisches Modell des Reaktors. Eine Modellierung des Reaktionsgeschehens ermöglicht eine Beschreibung der Elementarprozesse am Katalysator. Jedoch besteht ein erheblicher Mangel an experimentellen Daten, die sich als Grundlage einer detaillierten Modellierung eignen.

1.3 Aufgabenstellung

Die Aufgabe dieser Arbeit ist die Durchführung der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan unter kraftstoffreichen Bedingungen und der Schaffung einer experimentellen Grundlage für eine detaillierte Modellierung des komplexen Reaktionsgeschehens. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein besseres Verständnis der katalytischen Partialoxidation unter definierten Randbedingungen zu ermöglichen.

Es ist eine detaillierte Untersuchung über die Zusammensetzung des Produktgasstroms der katalytischen Partialoxidation unter Verwendung der verschiedenen analytischen Messverfahren durchzuführen.

Insbesondere ist der Einfluss der Zusammensetzung des Zulaufstroms auf das komplexe Reaktionsgeschehen zu erforschen.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit soll der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung des von einem mit Rhodium beschichteten Trägerkatalysators in einem Strömungsrohr durch CPOX erzeugten Produktgasstroms untersucht werden.

Im Rahmen der Untersuchung wird auch auf den Prozess der Russbildung bei definierten Reaktionsbedingungen mit dem Ziel der Bestimmung der Geschwindigkeit der Russbildung detailliert eingegangen.

Kapitel 2

Stand der Forschung

In diesem Kapitel soll der aktuelle Stand der Forschung zur katalytischen Partialoxidation referiert werden. Während der Bericht zur katalytischen Partialoxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffe auf einige grundlegende Erkenntnisse und Untersuchungeneinige grundlegende Erkenntnisse und Untersuchungen beschränkt; wird auf die katalytische Partialoxidation von i-Oktan näher eingegangen.

2.1 Katalytische Partialoxidation von Methan

Grundlegende Arbeiten zur katalytischen Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen wurden in den letzten 15 Jahren durchgeführt. Insbesondere die erfolgreiche Darstellung von H_2 und CO durch die katalytische Partialoxidation von Methan [3, 4] bei Kontaktzeiten von wenigen Millisekunden erweckte anfangs der 90er Jahre das Interesse an dieser Reaktion.

Bei den ersten Experimenten von L. D. Schmidt zur katalytischen Partialoxidation wurden die Selektivitäten für CO, CO_2 und H_2 und der Umsatz von Methan bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit [5], der Verdünnung [6, 5], des CH_4/O_2 Verhältnisses [7] und bei verschiedenen Edelmetallbeladungen und Porengrößen des Katalysators [8] untersucht. Die Synthese von H_2 und CO aus einer Methan-Sauerstoff-Mischung, kann als Konkurrenz zwischen der vollständigen (2.1) und der partiellen Oxidation (2.2) nach folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden:

$$\mathbf{CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -846\,kJ/mol} \tag{2.1}$$

$$\mathbf{CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H = -36\,kJ/mol} \tag{2.2}$$

Weiterhin spielt im Reaktionsverlauf die Wasserdampf-Reformierung 2.3 und die Wassergas-Shift-Reaktion 2.4 eine wichtige Rolle.

$$\mathbf{CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H = 206\,kJ/mol} \tag{2.3}$$

$$\mathbf{CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41\,kJ/mol} \tag{2.4}$$

Der Vergleich der experimentellen Daten mit numerischer Simulation des Reaktionsgeschehens führte zu einem besseren und schließlich quantitativen Verständnis der heterogenen Katalyse als Instrument zur Verfahrensoptimierung [9]. Die zahlreichen Untersuchungen der katalytischen Partialoxidation, unterstützt durch numerische Simulation des Reaktionsgeschehens in Wabenkörpern [9], führten zur Entwicklung des Reaktionsmechanismus. Die Untersuchungen von H. Horn et al. erbrachten den Nachweis, dass auf der Basis des Reaktionsmechanismus Voraussagen über das Verhalten von Reaktionen für die katalytische Partialoxidation möglich sind.

In den Arbeiten von Deutschmann et al. wurde die katalytischen partiellen Oxidation von Methan über einen Platin-Netz Reaktor durch eine dreidimensionale numerische Simulation des Strömungsfeldes mit Wärmetransport sowie detaillierte Gasphasen- und Oberflächen-Reaktionsmechanismen modelliert [10].

2.2 Katalytische Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe

Aufgrund einer zunehmenden Notwendigkeit zur Verbesserung der Energieeffizienz der höheren Kohlenwasserstoffe wurden in den letzten 10 Jahren viele Fortschritte hinsichtlich der katalytischen Partialoxidation erzielt [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. In Hinblick auf die Verringerung der Schadstoffe erscheint der Einsatz von Brennstoffzellen sehr viel versprechend. Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC, engl. Polymer electrolyte membrane fuel cell) ist eine mögliche Wahl für die direkte Stromerzeugung aus Wasserstoff. Aus Erdöl gewonnene Kraftstoffe wie i-Oktan sind attraktive Quellen zur Erzeugung von Wasserstoff. i-Oktan zeichnet sich aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften als kommerzieller Kraftstoff aus und dient als Referenzkraftstoff für die Festlegung der Oktanzahl. Gegenwärtig ist die katalytische Partialoxidation von höheren Kohlenwasserstoffen ein effizienter Weg zur Bereitstellung von Wasserstoff. Es konnte gezeigt werden, dass die Partialoxidation von höheren Kohlenwasserstoffen über Edelmetallkatalysatoren bei Verweilzeiten von wenigen Millisekunden nicht nur zur Konversion von Erdgas zu Synthesegas bzw. zu Wasserstoff sowie zur Oxidehydrierung von Paraffinen zu Olefinen verwendet werden kann, sondern auch zur Reformierung von Ethanol und Diesel [18, 19].

Beginnend im Jahre 2000 wurden experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Partialoxidation vieler unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe durchgeführt [11, 12]. Für die Untersuchungen der CPOX in Bereich von Millisekunden, wurde ein mit Rhodium (Rh) beschichteter Trägerkatalysator verwendet. Als Kraftstoffe wurden i-Oktan, n-Hexan und Cyclohexan für die Reaktionsdurchführung verwendet. Die experimentellen Untersuchungen erstecken sich auf Selektivitäten der C und H Atome, den Umsatz und die Reaktionstemperatur bei Variation der Katalysatorporendichte von 20, 45 und 80 ppi (pores per inch). Das i-Oktan/Sauerstoff Verhältnisse (i-C_8H_{18}/O_2) wurde zwischen 0,225 und 0,5 variiert. Erwartungsgemäß nahmen die Reaktionstemperatur und die Selektivitäten für CO und H_2 in kraftstoffreichen Zulaufströmen aufgrund des geringen Sauerstoffgehaltes und damit eines geringeren

Stoffumsatzes ab. Der Umsatz von i-Oktan nahm von 100% (i-C_8H_{18}/O_2= 0,25) auf 60% (i-C_8H_{18}/O_2= 0,5) ab. Die Selektivität der Bildung von Synthesegas vergrößerte sich beim Verringern des Porendurchmessers von 800 μm (20 ppi; pores per inch; Porendichte) auf 200 μm (80 ppi). Der Katalysatormonolith mit 80 ppi lieferte eine Selektivität für CO von 90% und eine Selektivität für H_2 von 93%. Darüber hinaus stieg die Reaktionstemperatur bei Erhöhung der Porendichte des Katalysators von 20 ppi auf 80 ppi. In Tabelle 2.1 sind Selektivitäten für die verschieden Porendichten des Katalysators zusammengefasst.

Rh Katalysator Porendichte[ppi]	Porendurchmesser [μm]	Reaktionstemperatur T [K]	Selektivität [%] CO	CO_2	H_2
20	800	930	75	11	70
45	350	910	78	10	74
80	200	843	83	9	84

Tabelle 2.1: Einfluss der Porendichte des Katalysators auf die Selektivitäten [12]

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, das die katalytische Partialoxidation von Alkanen über Edelmetallkatalysatoren, wie Platin und Rhodium bei Kontaktzeiten von wenigen Millisekunden nicht nur zur Konversion von Erdgas zu Synthesegas, sondern auch zur Reformierung verwendet werden kann [15].

Gegenwärtig werden experimentelle Untersuchungen der CPOX von flüssigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt [14, 20, 21], gleichzeitig wird in den Arbeiten von Ibrahim et al. die Kinetik der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan über einem mit Nickel auf γ-Al_2O_3 beschichteten Trägerkatalysator untersucht. Das entwickelte Model basiert auf Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watsen (LHHW) und der Eley-Rideal Mechnismen.

In jüngster Zeit wurden Untersuchungen zur katalytische Partialoxidation von i-Oktan bei C/O Verhältnissen zwischen C/O = 0,81 und C/O = 0,88 durchgeführt [22]. Dabei wurde beobachtet, dass bei abnehmendem C/O Verhältnis die Wasserstoffkonzentration abnimmt. Dies ist aufgrund des Sauerstoffüberschusses zu erwarten, da in sauerstoffreicher Atmosphäre die Totaloxidation zu den Produkten CO_2 und H_2O begünstigt ist.

In den veröffentlichten Arbeiten zur experimentellen Untersuchungen der katalytischen Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffen haben sich die Metalle Rhodium und Nickel als Katalysatoren bewährt. Die Kinetik der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan für die Darstellung von Wasserstoff wurde in den Arbeiten von Ibrahim et al. bei atmosphärem Druck und Temperaturen zwischen 863 - 913 K untersucht [23]. Insbesondere Rhodium zeichnet sich durch seine hohe Selektivität zu CO und H_2 bei der katalytischen Partialoxidation als nützlich heraus.

Im Gegensatz zu Nickel ist Rhodium als Oxid katalytisch genauso aktiv wie als Metall [24] und bewirkt bei der katalytischen Partialoxidation somit einen hohen Umsatz. Der größte Nachteil bei der Verwendung von Rhodium ist der hohe Preis; im Gegensatz dazu zeichnet sich Nickel durch seinen wesentlich niedrigeren Preis und seine hohe Verfügbarkeit aus.

Bei vergleichenden Studien mit Platin konnte keine effizientere Umsetzung der Kohlenwasserstoffe bei der katalytischen Partialoxidation zu H_2 und CO beobachtet werden, da Platin die Totaloxidation stärker begünstigt.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen theoretischen Grundlagen bei der katalytischen Partialoxidation ablaufenden Vorgänge erläutert werden. Bevor in den nachfolgenden Kapiteln auf den Russbildungsprozess eingegangen wird, soll zunächst die heterogene Katalyse betrachtet werden.

3.1 Heterogene Katalyse

3.1.1 Einführung

Per Definition ist die Katalyse ein Vorgang, bei dem die Geschwindigkeit einer Reaktion durch eine vergleichsweise kleine Menge einer Substanz (Katalysator) beschleunigt wird. Dieser Katalysator muss nach einem Reaktionszyklus wieder den Ausgangszustand erreichen [31, 25, 26]. Durch die Veränderung der Energie des Systems entlang der Reaktionskoordinate resultiert eine niedrigere Aktivierungsenergie. Durch die Beteiligung des Katalysators wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, ohne dabei das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion zu verschieben.

Von einer heterogenen Katalyse wird gesprochen, wenn bei einer chemischen Reaktion der Katalysator und die reagierenden Edukte in unterschiedlichen Phasen (Aggregatzustände) vorliegen.

Die gesamte heterogen katalysierte Reaktion setzt sich aus folgenden Vorgängen zusammen:

1. Stoffübergang der Edukte durch die äußere Grenzschicht (Filmdiffusion)
2. Diffusion der Edukte in die Katalysatorporen (Porendiffusion)
3. Adsorption der Edukte an die Oberfläche des Katalysators
4. chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusion der Produkte aus dem Katalysatorpartikel (Porendiffusion)
7. Stoffübergang der Produkte durch die Grenzschicht (Filmdiffusion)

In Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Teilschritte der heterogenen Katalyse.

3.1.2 Adsorption und Desorption

Zu den grundlegenden Prozessen auf Oberflächen gehören Adsorptions- und Desorptionsprozesse. Beim Kontakt zwischen Feststoff und gasförmigen Komponenten ergeben sich Wechselwirkungen, die zu Bindungen führen können. Dieser Effekt wird als Adsorption bezeichnet [27]. Als Maß für die Adsorption an einer Oberfläche wird in der Regel der Bedeckungsgrad θ verwendet, der als Quotient der Anzahl besetzter aktiver Zentren und insgesamt vorhandenen Stellen definiert wird (3.4)

$$\theta = \frac{\textit{Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen}}{\textit{Anzahl der vorhandenen Absorptionsstellen}} = \frac{N_{ads}}{N} \tag{3.1}$$

Damit lässt sich die Adsorptionsgeschwindigkeit $\frac{d\theta}{dt}$ mit der Adsorptionskonstante k_{ads} wie folgt definieren

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \cdot pN(1-\theta) \tag{3.2}$$

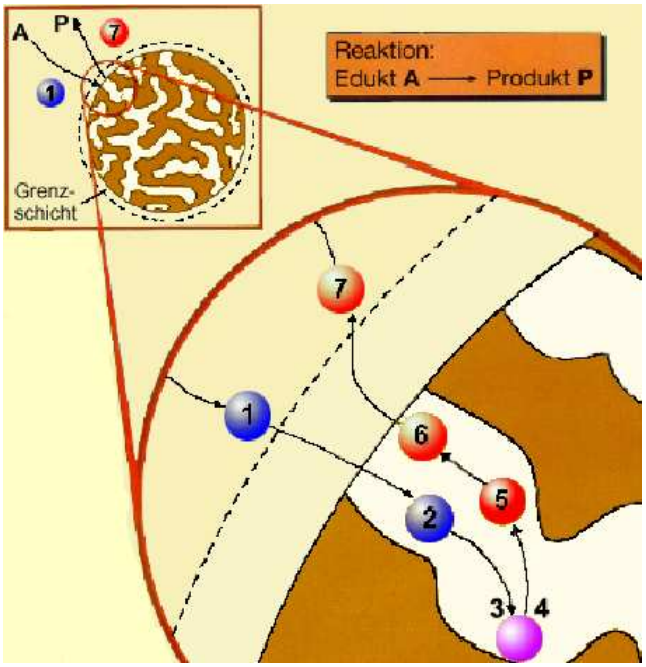


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der physikalischen und chemischen Teilschritte der heterogenen Katalyse [28].

Die Desorption stellt den Umkehrvorgang der Adsorption dar. Bei diesem Vorgang verlassen Teilchen die Oberfläche des Festkörpers (Katalysator). Dabei ist die Geschwindigkeit der Desorption proportional zur Häufigkeit, mit der die einzelnen Teilchen auf der Oberfläche zusammenstoßen:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{ads} \cdot N \tag{3.3}$$

Je nach Art der Wechselwirkung der Gasteilchen mit der Oberfläche unterscheidet man bei der Adsorption Physisorption und Chemisorption.

Bei der Physisorption (kurz für „physikalische Adsorption“) ist das Adsorbat nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkung an die Oberfläche gebunden. Im Gegensatz dazu werden bei der Chemisorption (kurz für „chemische Adsorption“) die Teilchen durch eine wirkliche chemische Bindung, meist eine kovalente Bindung, an der Oberfläche des Substrates festgehalten [29]. Im Allgemeinen verläuft eine Chemisorption exotherm. Die Adsorptionsenthalpien liegen zwischen 40 – 800 kJ/mol [30].

Die Adsorptionsenthalpie eines Teilchens liegt für die Physisorption bei etwa 20 kJ/mol [30] . Diese geringe Energie kann nicht zum Bruch von chemischen Bindungen führen, daher bleibt das Molekül bei der Physisorption unversehrt.

Für eine katalytische Reaktion ist eine chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche wichtig, da durch die Bindung des Moleküls an die Oberfläche Bindungen innerhalb des Moleküls geschwächt werden. Diese Schwächung führt zu einer erhöhten Reaktivität des Moleküls und damit zur Reaktion. Man spricht hier von einer Aktivierung des Moleküls. Ist die Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche jedoch zu stark, so können Edukt, Produkt oder Zersetzungsprodukte von der Oberfläche nicht mehr desorbieren. Aufgrund dessen werden die katalytisch aktiven Zentren blockiert und die Reaktion kann nicht mehr stattfinden. Dies ist dann der Fall, wenn sich organische Moleküle während der Reaktion zersetzen und Koks bilden.

3.1.3 Reaktionsmechanismen bei der heterogenen Katalyse

Katalysierte Reaktionen verlaufen nach zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen, die am Beispiel einer bimolekularen Gasreaktion (3.4) vorgestellt werden.

$$\mathrm{A_g} + \mathrm{B_g} \rightarrow \mathrm{C_g} \tag{3.4}$$

a) Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Bei diesem Mechanismus werden die Gasmoleküle A und B an unterschiedlich aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Die chemische Umsetzung erfolgt nach der Adsorption zwischen den direkt benachbarten Molekülen. Das gebildete Reaktionsprodukt C wird zum Schluss desorbiert. Der Verlauf der Reaktion ist in Abbildung 3.2 veranschaulicht.

In diesem Modell konkurrieren die Moleküle um die Adsorptionsplätze und es kann zur Blockade der Oberfläche durch ein Adsorbat mit hoher Aktivierungsenergie für die Desorption kommen [31]. Damit ergibt sich in Gleichung 3.5 für die Reaktionsgeschwindigkeit r eine Abhängigkeit vom Bedeckungsgrade θ_i der Spezies i.

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \tag{3.5}$$

b) Eley-Rideal-Mechanismus

Im Gegensatz zu dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beruht der Eley-Rideal-Mechanismus auf der Annahme, dass nur eine Komponente an die Katalysatoroberfläche adsorbiert wird. Die eigentliche Reaktion erfolgt zwischen einem adsorbierten Molekül und Molekülen aus der Gasphase. Der generelle Ablauf des Mechanismus ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Modells ist proportional zum Bedeckungsgrad θ_A der Gaskomponente A und dem Partialdruck p_B abhängig. Daher ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r = k \cdot p_B \cdot \theta_A \tag{3.6}$$

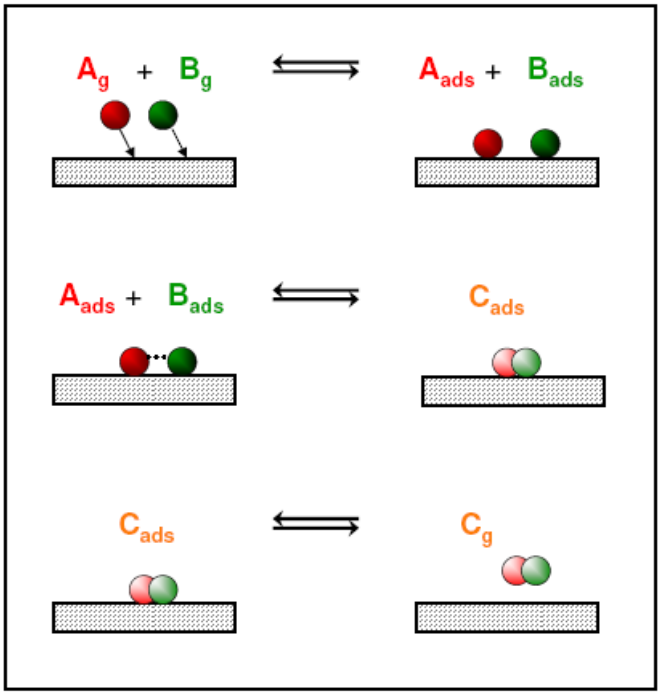


Abbildung 3.2: Reaktionsverlauf nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

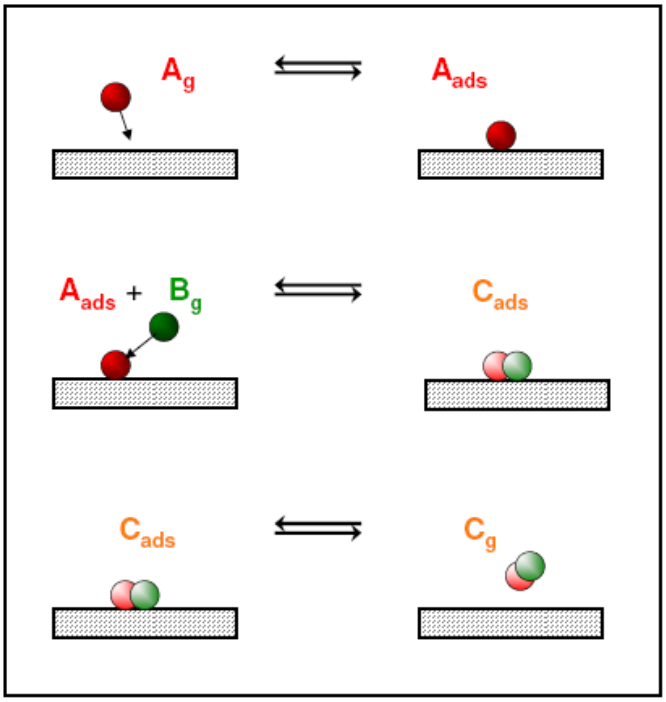


Abbildung 3.3: Reaktionsverlauf nach dem Eley-Rideal-Mechanismus.

3.2 Rußbildungsprozesse

Ruß entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen unter brennstoffreichen Bedingungen. Es ist ein schwarzer, pulverförmiger Feststoff, der zu 80 – 99% aus Kohlenstoff besteht. Ruß besteht aus kleinsten, meist kugelförmigen Teilchen, die auch Primärpartikeln genannt werden [32, 33].

Obwohl ein vollständiges Verständnis über den Rußbildungsprozess noch nicht vorliegt und weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung bleibt, liefern unterschiedliche Untersuchung in der Vergangenheit Kenntnisse über die prinzipiell ablaufenden Prozesse.

Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Darstellung der Russbildungsprozesse.

Generell wird angenommen [34, 35], dass eine der entscheidenden Schlüssenschritte zur Bildung von Ruß die Entstehung des ersten aromatischen Ringes ist, auf welchem dann zur Bildung der größten Ring-Strukturen, so genannter PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), wächst. Die einzelnen Prozesse werden im Folgenden näher diskutiert.

Gasphasenreaktionen führen zur Zersetzung des Brennstoffs. Dabei wachsen die kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen zu höheren Kohlenwasserstoffen. Die für die Bildung von Ruß wichtigste Spezies ist Acetylen. Die Bildung des ersten aromatischen Rings ist ein wichtiger Prozess bei der Entstehung der ersten Russpartikeln. Ferner sind einige Reaktionsmechanismen [34, 35] entwickelt worden, die die Bildung des ersten aromatischen Ringes und dessen Wachstum beschreiben.

Das Wachstum der ersten Russpartikel erfolgt entweder durch die Anlagerung von Spezies aus der Gasphase an die Oberfläche der Partikel oder durch die Koagulation der Rußpartikel. Bei der Koagulation handelt es sich um den Zusammenstoß zweier sphärischer Partikel mit anschließendem Verschmelzen zu einem ebenfalls sphärischen Partikel. Das Volumen des neu gebildeten Partikels ergibt sich aus der Summe der beiden Volumina der kollidierten Partikel.

Am Oberflächenwachstum der Russteilchen ist in erster Linie Acetylen beteiligt. Durch Wasserstoffabstraktion entstehen an der Russoberfläche radikalische Stellen, an welche Acetylen angelagert werden kann. Durch diesen Vorgang sinkt der Wasserstoffanteil der Russpartikel mit fortschreitender Reaktion ab und das C/H-Verhältnis nimmt im Verlauf des Partikelwachstums erheblich zu.

Experimentelle Untersuchungen und Analysen [36, 38] zeigen, dass neben Acetylen auch die Kondensation von PAH auf der Russpartikeloberfläche ein wichtiger Prozess für das Wachstum von Ruß ist.

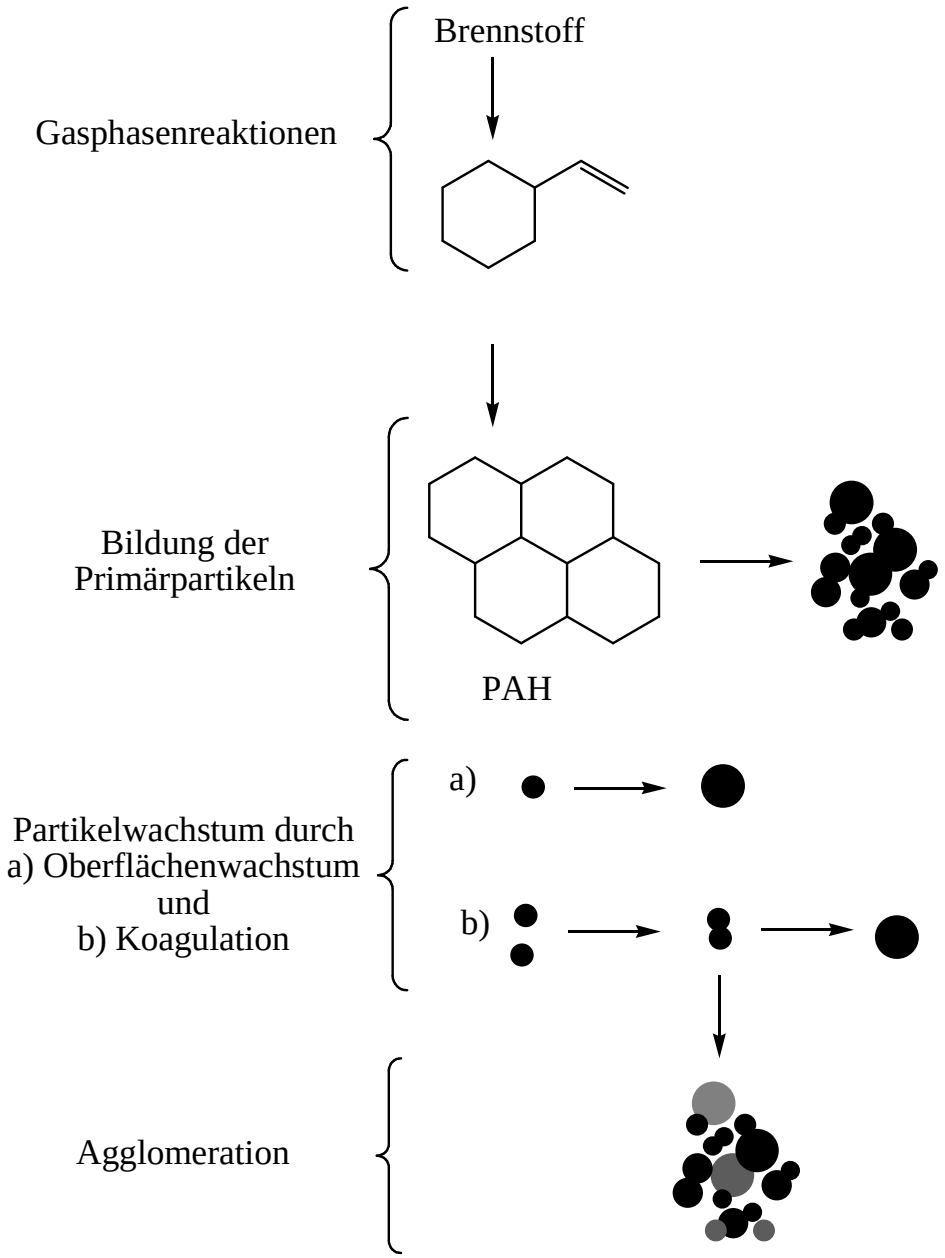


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Rußbildungsprozesse [32].

Kapitel 4

Experimentelle Versuchsanlage

4.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente, auf denen die Ergebnisse dieser Arbeit basieren, wurden an einer im Institut für Technische Chemie vorhandenen Versuchsanlage durchgeführt.

Die verwendete Versuchsanlage setzt sich im Wesentlichen aus drei Hauptbestandteilen zusammen: der Gasdosierung, dem Rohrreaktor und den Analysegeräten. Des Weiteren werden der verwendete Trägerkatalysator und die Analysemethoden beschrieben. Der hier vorgestellte Versuchsaufbau ermöglicht eine zeitaufgelöste Untersuchung der katalytischen Partialoxidation durchzuführen. Abbildung 4.1 gibt eine schematische Darstellung der experimentellen Versuchsanlage.

4.1.1 Reaktorsystem

Der für die experimentelle Erforschung der katalytischen Partialoxidation verwendeter Strömungsrohreaktor ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

Das Strömungsrohr selbst ist aus einem Quarzglas mit einem Außendurchmesser (D) von 21 mm und einer Länge (L) von 550 mm gefertigt. Aufgrund des hohen Schmelzpunkts von Quarzglas können in dem verwendeten Rohrreaktor Reaktionen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Der Rohrreaktor ist komplett von

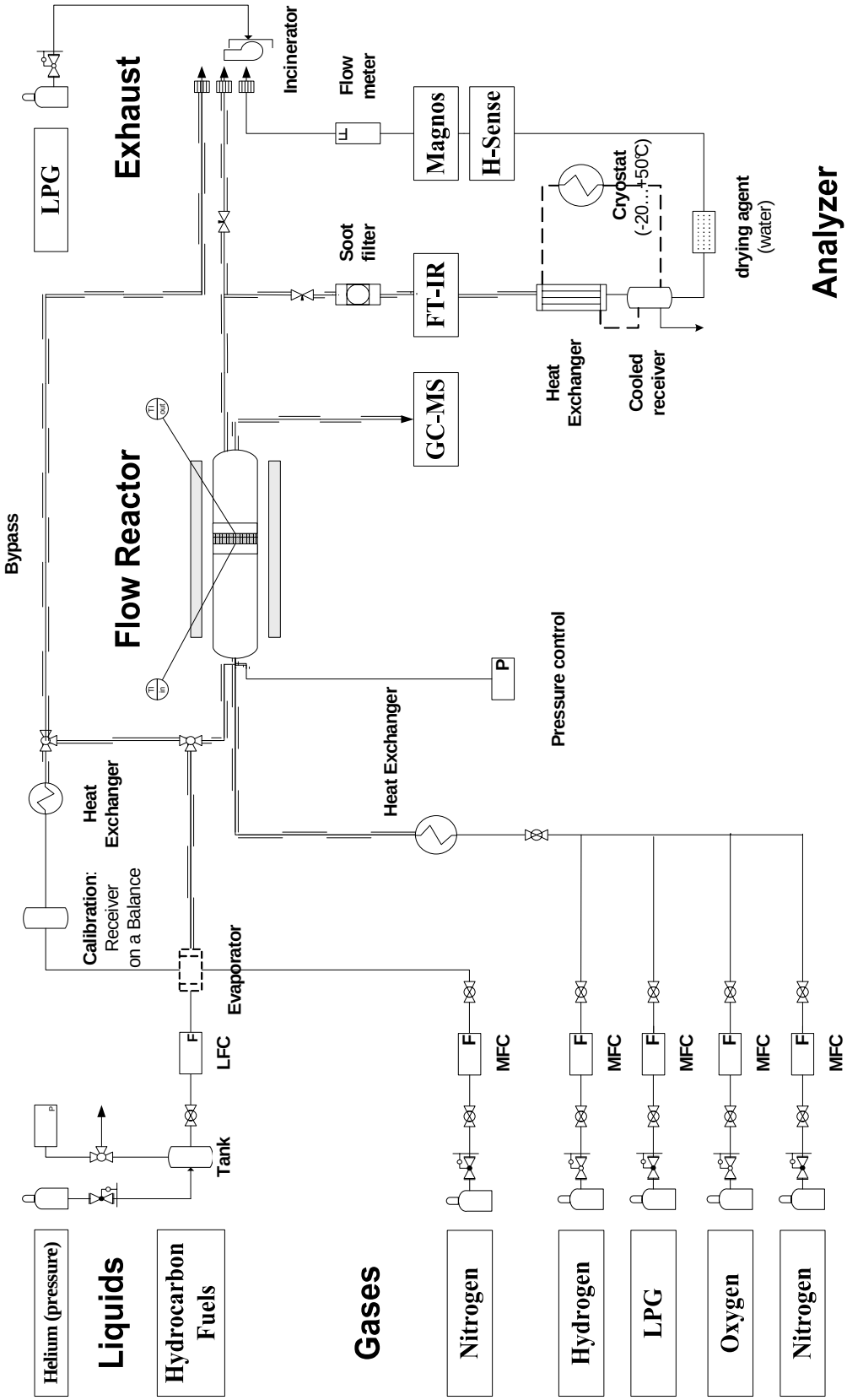


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage [37].

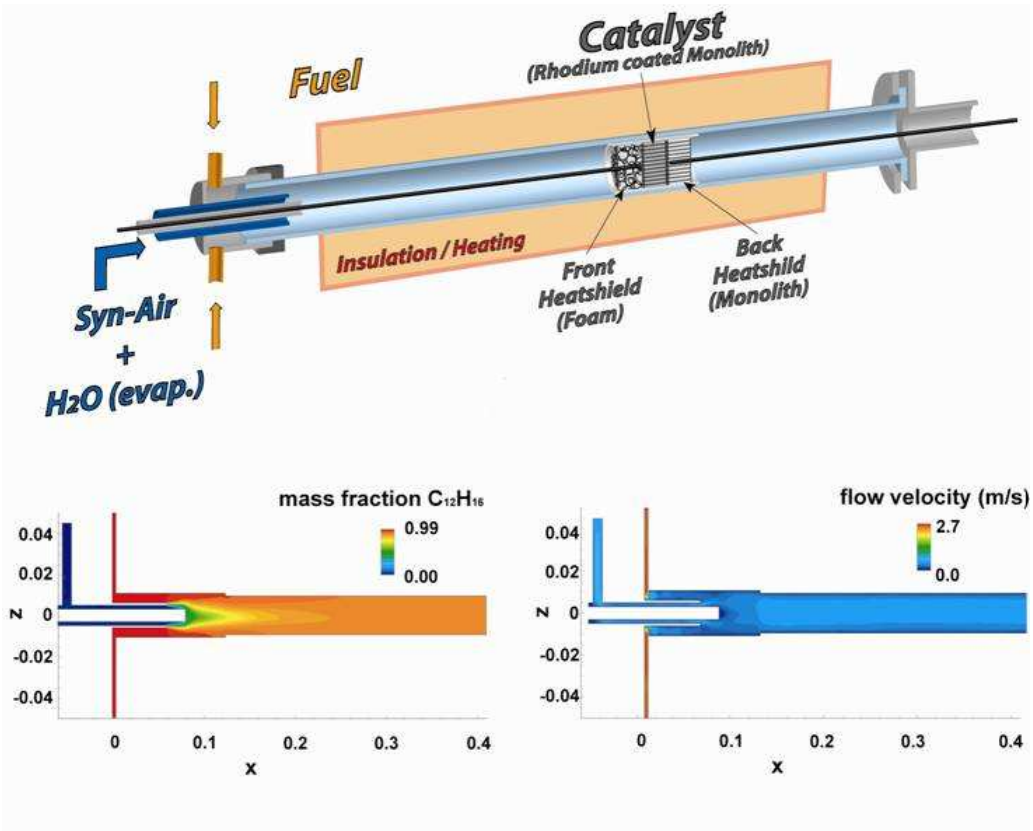


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Strömungsrohrreaktors mit CFD Simulation [37].

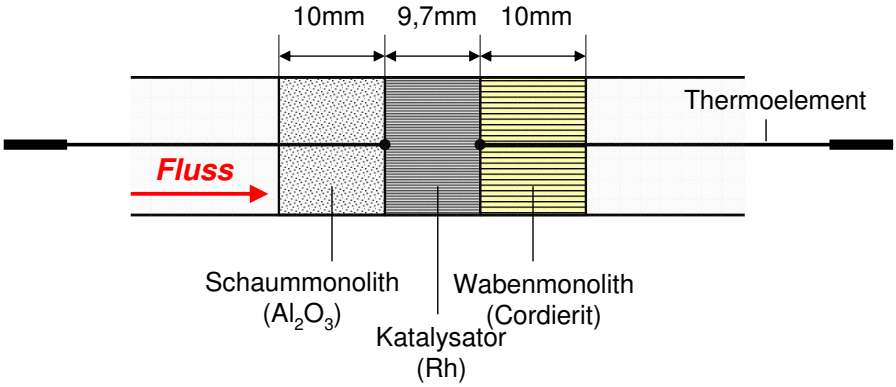


Abbildung 4.3: Rohrreaktor mit eingebautem Schaummonolith, Wabenkatalysator und Wabenmonolith.

einem aufklappbaren Ofen (Marke Carbolite; HST 12/200/E301, L = 350 mm) umschlossen. Dieser Ofen ermöglicht, die Vorheizung des Katalysators und gewährleistet darüber hinaus die thermische Isolierung. Zur Ermittlung der Temperatur am Katalysatorein- und ausgang sind Thermoelemente in dem Schaummonolith und an den unbeschichteten Wabenkörper aus Cordierit platziert. Der Einlass des Rohreaktors ist aus einem konzentrischen Röhrensystem aufgebaut, um eine schnelle Durchmischung der gasförmigen Reaktanten zu ermöglichen.

Zur Durchführung der katalysierten Partialoxidation sind im Strömungsrohrreaktor nacheinander ein unbeschichteter Schaummonolith (Al_2O_3, 85 ppi (pores per inch); L = 10 mm, Durchmesser (D) = 19 mm), ein Rh / Al_2O_3 beschichteter Wabenkatalysator (Cordierit; 900 cpsi; L = 9,7 mm, D = 19 mm) und ein unbeschichteter Wabenkörper (Cordierit; 600 cpsi, L = 10 mm, D = 19 mm) platziert (siehe Abb. 4.3)

Der Schaummonolith gewährt eine Homogenisierung der Gaszusammensetzung vor dem Eintritt in den Katalysator und dient außerdem zur Fixierung des vorderen Thermoelements. Der Wabenkörper aus Cordierit dient ebenfalls zur Halterung des Thermoelements hinter dem Katalysator.

4.1.2 Gasdosierung

Der Kraftstoff i-Oktan befindet sich in einem Edelstahlbehälter mit einem vorgelegten Überdruck von 1 - 2 bar. Der Überdruck wird mit He, als Inertgas, vorgelegt.

Vor dem Eintritt in den Reaktor durchläuft der flüssige Kraftstoff über einen Verdampfer (Fa. Brockhorst, CEM W303). Der verdampfte Kraftstoff wird mit Stickstoff gemischt und in den Reaktor eingeleitet. Für eine genaue Dosierung des flüssigen Kraftstoffes wird dem Verdampfer ein thermischer Massefussregler (*M*ass *F*low *C*ontroller, *MFC*) der Firma Brockhorst vorgeschaltet.

Weitere Gase wie H_2, O_2 und N_2 sind separat über Rohrleitungen zum Reaktoreinlass geleitet. Die Dosierung aller Gase sind durch entsprechende Masseflussregler (MassFlow Fa. Bronkhorst) computergesteuert. Vor dem Eintritt in den Strömungsrohrreaktor werden die Gase in der Rohrleitung gemischt, auf einer Temperatur von 190 °C temperiert und dem Rohrreaktor zugeführt.

4.1.3 Anlagensteuerung

Die für die Experimente im Rohrreaktor verwendete Versuchsanlage besteht aus zwei Steuerelemente: die Temperatursteuerung und der Steuerung der Gasdosierung.

Die thermischen Masseflussregler für die Gaskomponenten H_2, O_2, N_2 und i-Oktan sind an einem Computer angeschlossen und werden über das **LabVIEW** (**Lab**oratory **V**irtual **I**nstrumentation **E**ngineering **W**orkbench) - Programmiersystem von National Instruments gesteuert. Die Temperatur des Ofens und die Rohrleitungen der einzelnen Gaskomponenten werden durch separate Temperaturregler angesteuert. Sämtliche Einstellungen der Geräte GC-MS, FT-IR und der H-Sense sind über einen Computer einzustellen, wobei das Programm MCP für die Steuerung des H-Sense Wasserstoffanalysators ausgelegt ist.

4.2 Verwendeter Katalysator

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde ein mit Rhodium auf γ-Al_2O_3 beschichteter Trägerkatalysator verwendet. Dieser Modelkatalysator wurde von der Firma UMICORE produziert und für die CPOX Reaktionsdurchführung zur Verfügung gestellt. Das Grundmaterial des Katalysators ist aus Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat der chemischen Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot 5SiO_2$. Cordierit

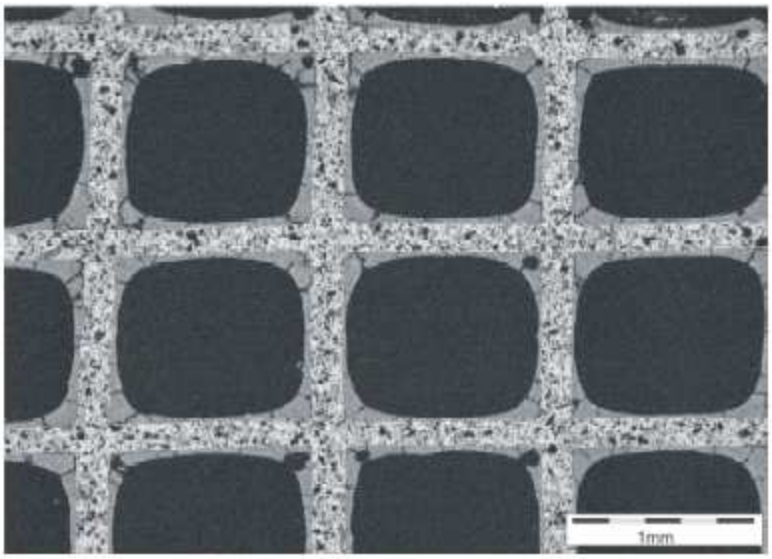


Abbildung 4.4: REM Aufnahme des Querschnitts eines Wabenkatalysators mit Washcoatbeschichtung [31].

eignet sich aufgrund seiner geringen thermischen Ausdehnung und seiner hohen Temperaturbeständigkeit (bis zu ca. 1200 °C) als Trägermaterial besonders gut.

Die Umsetzung der Edukte erfolgt auf der katalytisch aktiven Oberfläche. Damit möglichst eine große katalytisch aktive spezifische Oberfläche in einem definierten kleinen Volumen zu erzielen, ist auf die Cordieritmonolithe ein so genannter Washcoat aufgetragen. Diese Zwischenschicht besteht aus γ-Aluminiumoxid der Phase γ-Al_2O_3. Durch den Zusatz von Washcoat werden der Umsatz und die Wasserstoffselektivität (H Selektivität) erhöht [40]. Exemplarisch wird in Abbildung 4.4 eine **REM** (**R**aster**e**lektronen**m**ikroskop) Aufnahme des Querschnitts eines Wabenkörpers mit Washcoatbeschichtung gezeigt.

Der für die Partialoxidation verwendete Katalysator weist die in Tabelle 4.1 angegebenen Spezifikationen auf.

Rh 900 cpsi	
Träger	
Material	Cordierit
Zelldichte [cpsi]	900
Kanaldurchmesser [μm]	500
Washcoat	
Material	$\gamma - Al_2O_3$
BET Oberfläche [m^2/g]	$51,87$
Mittl. Porenradius [nm]	$13,74$
aktive Komponente	
Edelmetall	Rhodium
Beladung [g/ft^3]	42

Tabelle 4.1 : Spezifikationen des verwendeten Modelkatalysators.

4.3 Analysemethoden

4.3.1 FT-IR-Spektroskopie

Die Fourier–Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) ist eine Methode der Infrarot (IR)-Spektroskopie. Bei der FT-IR-Spektroskopie werden durch Anregung im infraroten Strahlungsbereich (800 - 500.000 nm) Schwingungen und Rotationen von Molekülen angeregt und diese in Form eines Spektrums wiedergegeben. Der Frequenzbereich erstreckt sich dabei von 1012 - 1014 Hz [41, 42]. Das Spektrum entsteht durch die Auftragung der Wellenzahlen ν gegen die Absorption also die nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz ermittelte Extinktion E:

$$E = log\frac{I_0}{I} = \varepsilon_v \cdot c \cdot l \tag{4.1}$$

I_0 stellt dabei die Intensität der einfallenden Strahlung dar. I ist die Intensität der Strahlung, die die Weglänge l zurückgelegt hat, ε_v der molare dekadische Extinktionskoeffizient und c die Konzentration.

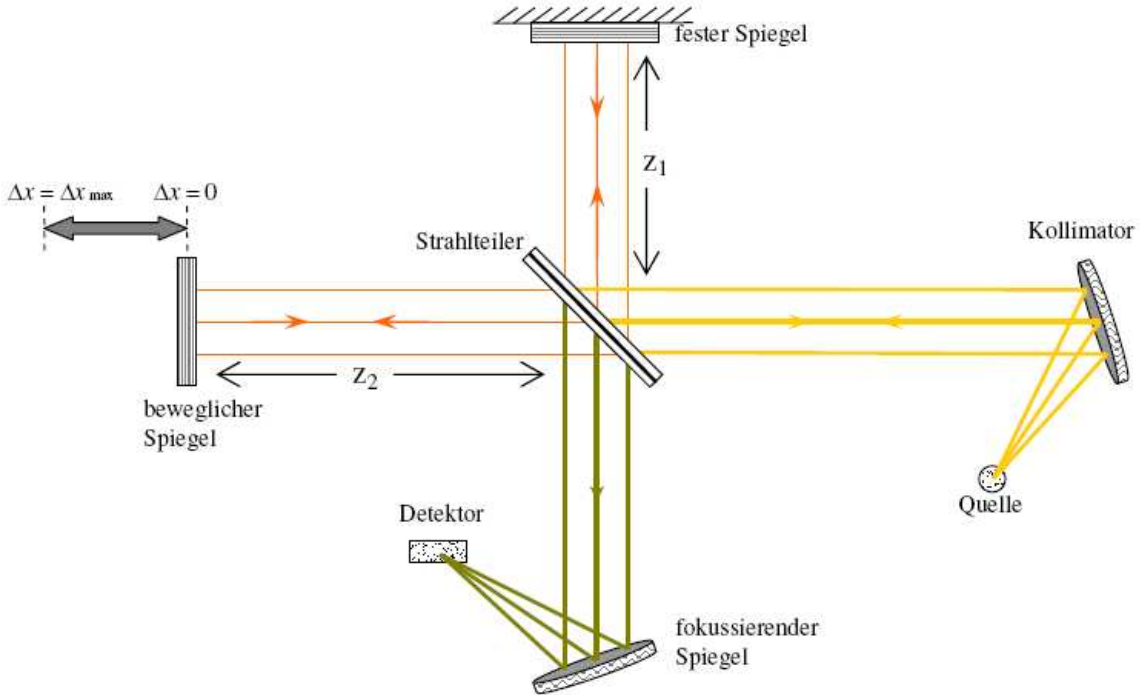


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers [39].

Der wesentliche Unterschied der FT-IR-Spektroskopie gegenüber herkömmlichen IR-Spektroskopie ist die Verwendung eines Michelson-Interferometers. Abbildung 4.5 zeigt die Funktionsweise eines solchen Interferometers.

Im Michelson-Interferometer wird der von der Lichtquelle ausgesandte Strahl an einen halbdurchlässigen Spiegel in zwei Teilstahlen geteilt. Der halbdurchlässige Spiegel läßt die Hälfte des einfallenden Lichtes durch und reflektiert die andere Hälfte. Der reflektierte Strahl trifft auf einem feststehenden hochreflektierenden Spiegel und fällt nach Zurücklegen einer Gesamtstrecke von 2 L zum zweiten Mal auf den Strahlenteiler. Der andere Strahl trifft auf einem beweglichen Spiegel. Beide reflektierten Strahlen interferieren am Strahlenteiler. Dabei kommt es zu einer Phasendifferenz zwischen den beiden Teilstrahlen aufgrund der unterschiedlichen Weglängen. Die Gesamtstrahlungsintensität wird von einem Sensor erfasst und eingelesen. Das Interferometer wird von einem HeNe-Laser gesteuert. Durch die mathematische Fourier Transformation wird das Spektrum berechnet.

Bei der FT-IR-Spektroskopie erzielt man eine sehr hohe Genauigkeit der Wellenzahlen; dadurch werden im Vergleich zur herkömmlichen IR-Spektroskopie niedrigere Nachweisgrenzen und kürzere Messzeiten erreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die FT-IR-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung der Volumenkonzentration von H_2O, CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4,C_2H_6, H_2CO und H_3CCHO herangezogen. Die quantitative Analyse der erhaltenen Produktgase erfolgte mit dem Spektrometer MULTIGAS 2030 der Firma MKS.

4.3.2 Massenspektrometer

Grundprinzip der Massenspektrometrie ist, aus chemischen Substanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/q) zu trennen und sie mit einem Registriersystem nach m/q und Häufigkeit quantitativ zu erfassen. Im Wesentlichen besteht ein Massenspektrometer aus einer Ionenquelle, in der die gasförmigen Moleküle ionisiert werden, einen Massenanalysator, der die Ionen hinsichtlich ihrer Masse/Ladungszahl-Verhältnisses (m/z) auftrennt und einem Detektor, der die Intensität der erzeugten Ionen misst. Eine quantitative Zuordnung kann aufgrund auftretender Fragmentierungsmuster durch Vergleich des gemessenen Spektrum mit in einer Datenbank enthaltenen Spektren erfolgen.

Für die quantitative Analyse von Wasserstoff wurde das Massenspektrometer H-Sense der Firma MS4 Analysetechnik GmbH eingesetzt. Der Analysator basiert auf dem Prinzip eines magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometers und bestimmt die Konzentration von Wasserstoff und Helium. Die Gasprobe wird mittels Elektronenstoß ionisiert und die erzeugten Ionen in einem Magnetfeld nach ihrer Molekülmasse separiert (siehe Abb.4.6).

Bei diesem Massenspektrometer werden allerdings nur Wasserstoff- und Helium-Ionen selektiert und detektiert.

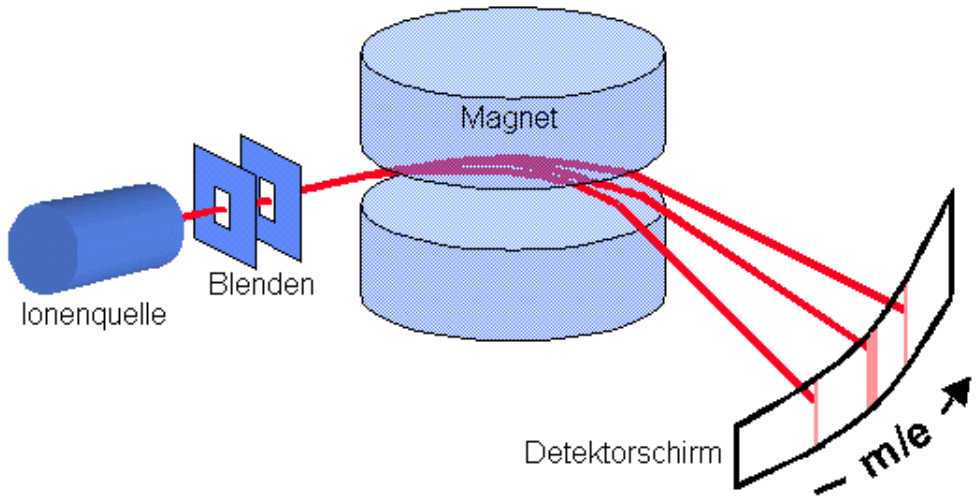


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Massenspektrometers zur Auftrennung der Ionen nach ihrer Molekülmasse [49].

4.3.3 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine chromatographische Methode, die es ermöglicht, einzelne Komponenten einer Gasmischung zu trennen [43, 44]. Ein Gaschromatograph besteht im Wesentlichen aus drei integrierten Funktionen: Probeneinführung (zur Verdampfung), Trennung und Detektion (Abbildung 4.7).

Der Trennprozeß beruht auf der unterschiedlichen Verteilung der zu trennenden Komponenten (Analyten) zwischen zwei Phasen. Dabei ist eine der Phasen stationär, während die andere die chromatographische Trennstrecke in einer Richtung durchströmt und als mobile Phase (Trägergas und Probe) den Stofftransport bewirkt. Die Trennstrecke in der Gaschromatographie ist immer ein Rohr, das aus historischen Gründen als Säule bezeichnet wird. Durch unterschiedlich starke Wechselwirkung der Probenkomponenten mit der stationären Phase erfolgt die Auftrennung an der Phasengrenze zwischen mobiler und stationärer Phase. Entsprechend ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften werden die einzelnen Probenkomponenten verschieden lange zurückgehalten. Jeder Stoff hat folglich eine charakteristische Wanderungsgeschwindigkeit durch die stationäre Phase in der Trennsäule. Im weiteren Verlauf bilden sich Bereiche (Fraktionen/Banden) gleicher Substanzen oder

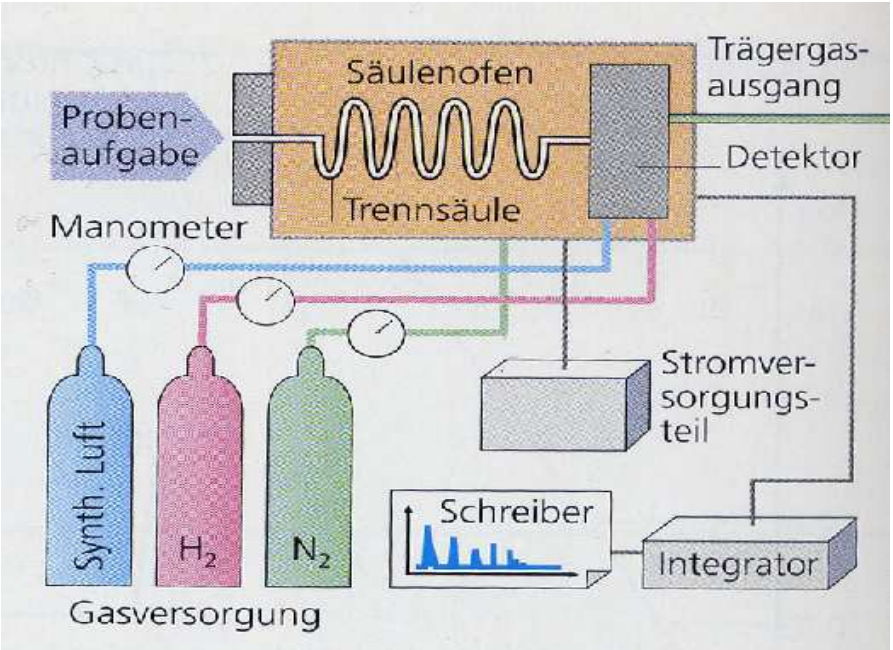


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen [45].

Substanzgruppen, die mit einer bestimmten Geschwindigkeit von der mobilen Phase weitertransportiert werden. Am Säulenende werden die einzelnen Komponenten der Probe als Reinsubstanzen erhalten und werden einem entsprechenden Detektor zugeführt. Die Intensität des Detektorsignals quantifiziert die Stoffmenge. Die einzelnen Peaks lassen sich den verschiedenen Probenkomponenten zuordnen. Mit einigen substanzspezifischen Detektoren können mittlerweile Messungen im Konzentrationsbereich bis ppt reproduzierbar gemessen werden.

Funktionsprinzip der wichtigsten Detektoren

a) WLD: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Der *W*ärme*l*eitfähigkeits*d*etektor (kurz *WLD* oder *TCD* für englisch *T*hermal *C*onductivity *D*etector) ist einer der bedeutendsten Detektoren der auf der kontinuierlichen Messung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases mit der Hitzedrahtmethode beruht. Der Detektor besteht aus einem gut thermostatisierten Metallblock mit zwei gleichen Zellen. Die Probenkomponenten gelangen nacheinander mit dem Trägergas aus der Trennsäule in den Messkanal des Detektors. Ein zweiter Kanal dient als Referenzkanal und wird von reinem Trägergas durchströmt. In beiden Kanälen befinden sich elektrisch beheizte Widerstandsdrähte. Durch die einzelnen Probenkomponenten verändert sich die Wärmeleitfähigkeit im Messkanal. Die veränderte Wärmeableitung an den Widerstandsdrähten bewirkt eine Temperatur- und damit eine Widerstandsänderung in den Drähten. Diese Änderung vergleicht man mit dem Widerstandswert der Drähte des Referenzkanals, der von reinem Trägergas durchströmt wird. Eine "Wheatstone'sche Brückenschaltung" wandelt die Widerstandsänderung in ein Strom-/Spannungssignal um. Dieses Signal ist der Konzentration der Probenkomponente (mg/ml) im Trägergas der Messzelle direkt proportional.

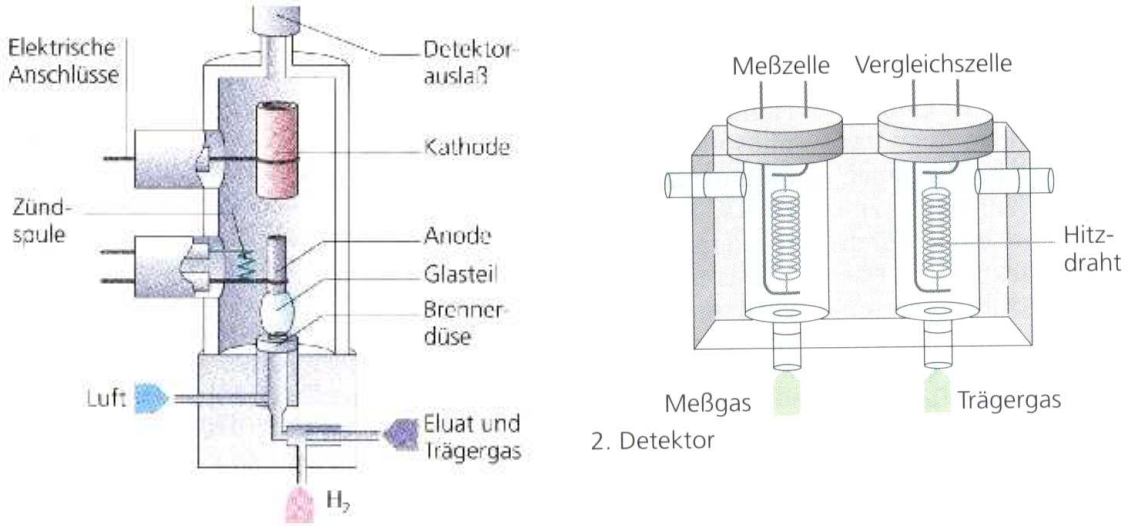


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors (links) und Wärmeleitfähigkeitsdetektors (rechts).

b) FID: Flammen-Ionisations-Detektor

In einem *F*lammen*i*onisations*d*etektor (*FID*) werden kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen detektiert. Der Eluent gelangt mit dem Trägergasstrom aus der Trennsäule in den Detektor. Unmittelbar am Ende der Säulen befindet sich die Brennerdüse. Enthält der Eluent Kohlenwasserstoffe, entsteht ein Ionenstrom (Eluat), dessen Stärke nicht nur von der Konzentration der Kohlenwasserstoffe, sondern auch von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül abhängt. Die geladenen Teilchen bewirken einen messbaren Strom zwischen Düse (Kathode) und der zylinderförmigen Anode. Es fließt ein erhöhter Strom als im Fall der Trägergas/Brenngas-Flamme. Diese Änderung gibt Auskunft über die Probenmenge, die pro Zeiteinheit (mg/s) den Detektor passiert. Der schematischen Aufbau eines FID und WLD ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Für die Berechnung der Konzentrationen aller Verbindungen werden die Detektorsignale integriert und die Flächen mit einem aus der Kalibrierungsmessung erhaltenen Faktor multipliziert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Gaschromatograph der Firma Agilent Technologies 6890N mit eingebauten WLD und FID mit einem Massespektrometer (MS)

gekoppelt zur Analyse der Produkte verwendet. Der Gaschromatograph ist durch eine auf 200 °C temperierter Rohrleitung mit dem Ausgang des Reaktorsystems verbunden. Daher erfolgt die Probenahme für die GC-MS Analyse direkt am Ende des Reaktorsystems. Wegen des komplexen Prozessgasgemisches ist der Trennprozess an dem GC-MS mit einer eingebauten Drei-Säulen-Schaltung verwirklicht.

Das GC-MS wurde zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von H_2O, H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4,C_3H_6, C_4H_6 (i-Butylen) und i-C_8H_{18} herangezogen; zugleich wurde das Prozessgas auf andere Kohlenwasserstoffverbindungen untersucht.

4.4 Kalibrierung

Sämtliche Analysegeräte wie Massenspektrometer (H-Sense) und Gaschromatographie waren mit Kalibriergas kalibriert.

Die Kalibrierung des Flüssigkeits-MFC wird durch die Bestimmung des Masseflusses vorgenommen. Dabei wird nach dem Mischventil eine separate Zuleitung, die zur Analysewaage eingeführt ist, angeschlossen und der Massefluss für den am Computer eingetragenen Sollwert bestimmt.

Kapitel 5

Versuchsdurchführung und Auswertung

5.1 Experimentelle Durchführung und Untersuchung des Zündverhaltens der Reaktion

Zur experimentellen Versuchsdurchführung wurde die Temperatur im Ofen auf 250 °C gehalten. Zur Vermeidung einer Kondensation des Kraftstoffes i-Oktan wurde der Zulauf der Reaktanden auf einer Temperatur von 190 °C temperiert.

Als Kennzahl für den Zulauf wurde das Verhältnis C/O verwendet. Dabei bezeichnet C/O Verhältnis die Anzahl der Kohlenstoffatome bezogen auf die Anzahl der Sauerstoffatome und wird aus den molaren Strömen der am Reaktoreingang zugeführten Edukte berechnet.

Alle Experimente zur katalytischen Partialoxidation wurden in einer Verdünnung mit 80% Inertgas durchgeführt, um das Entstehen explosiver Stoffgemische zu vermeiden. Das C/O Verhältnis wurde zwischen C/O = 1,0 und C/O = 2,0 in Schritten von ΔC/O = 0,2 variiert. Um sicher zu stellen, dass der Katalysator während einer Messung nicht an Aktivität verliert, wurde der mit Rhodium beladener Trägerkatalysator 30 Minuten bei konstanten Bedingungen eingesetzt und jede Messreihe zweimal bei verschiedene C/O Verhältnisse des gleichen Katalysators wiederholt. Während der Messzeit wurde mit einem Thermoelement die Reaktionstemperatur bestimmt.

Vor der Zugabe des i-Oktans wurden 3 Vol.-% Wasserstoff und Sauerstoff mit Stickstoff in den Strömungsrohrreaktor zugegeben. Durch die exotherme Reaktion des Wasserstoffes mit Sauerstoff wurde die Temperatur am Katalysator auf ca. 300 °C erhöht. Diese Vorheizung des Katalysators ermöglichte eine zuverlässige Zündung der CPOX Reaktion. Um die Entstehung explosiver Stoffgemische zu vermeiden, wurde zum Zünden der Reaktion zunächst i-Oktan in Inertgas (Stickstoff) vorgelegt und anschließend Sauerstoff zugegeben.

Nach Beendigung des Versuches wurden der leicht verkokte Katalysator und die am hinteren Thermoelement abgeschiedenen Rußmengen mit einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch (mit 25% O_2) von 1 SLPM abgebrannt, um eine Regenerierung des Katalysators zu erreichen. Ferner wurde durch temperaturprogrammierte Desorption (TPD) eine Quantifizierung der abgeschiedenen Rußmenge erhalten. Dabei wurde die Temperatur mit einer Heizgeschwindigkeit von 20 K/min bis auf 680 °C erhöht und die Konzentrationen des gebildeten H_2O, CO_2 und CO mit dem FT-IR-Spektrometer aufgezeichnet. Nach dem Rußabbrannd wurde ein weiteres C/O Verhältnis eingestellt und die katalytische Partialoxidation erneut gezündet.

Die Zusammensetzung des Zulaufstroms ist in Tabelle 5.1 wiedergegeben; der Volumenstrom betrug 4 SLPM (Standard Liter pro Minute; [l/min]).

Aus dem Volumenstrom V = 4000 ml/min und dem nicht ausgefüllten Katalysatorvolumen V_{Kat} = 2,82 ml folgt aus V/V_{Kat} ein Gesamtdurchsatz von 85.000 h^{-1} *GHSV* (engl. *g*as *h*ourly *s*pace *v*elocity; Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde).

C/O	O_2 [Vol. − %]	i − Oktan [Vol. − %]	N_2 [Vol. − %]
1,0	16	4	80
1,2	15,4	5,7	80
1,4	14,8	5,2	80
1,6	14,3	5,7	80
1,8	13,8	16,2	80
2,0	13,3	6,7	80

Tabelle 5.1 : Zusammensetzung des Zulaufstroms für das eingestellte C/O Verhältnis.

5.2 Auswertung

Zur Bestimmung der Größen Umsatz und Selektivität ist die Ermittlung des Gesamtvolumenstroms am Reaktorausgang von hoher Bedeutung.

Die Ermittlung des Gesamtvolumenstroms erfolgt durch Zugabe eines definierten Volumenstroms von Wasserstoff V_{H_2} als Stoßmarkierung in den Gesamtfluss. Nach Erhalt der H_2 Konzentrationen mit und ohne Stoßmarkierung wird die Differenz der Wasserstoffkonzentrationen während der Reaktion nach Gleichung 5.1 bestimmt:

$$\Delta c_{H_2} = c_{H_2,m} \cdot c_{H_2,o} \tag{5.1}$$

Hierbei ist c_{H_2} die Konzentration des Wasserstoffes am Reaktorausgang (die Indices m und o stehen für $m$it und $o$hne Stoßmarkierung).

Der Gesamtvolumenstrom V_{ges} wird nach Gleichung 5.2 aus dem definierten Volumenstrom V_{H_2}von Wasserstoff berechnet:

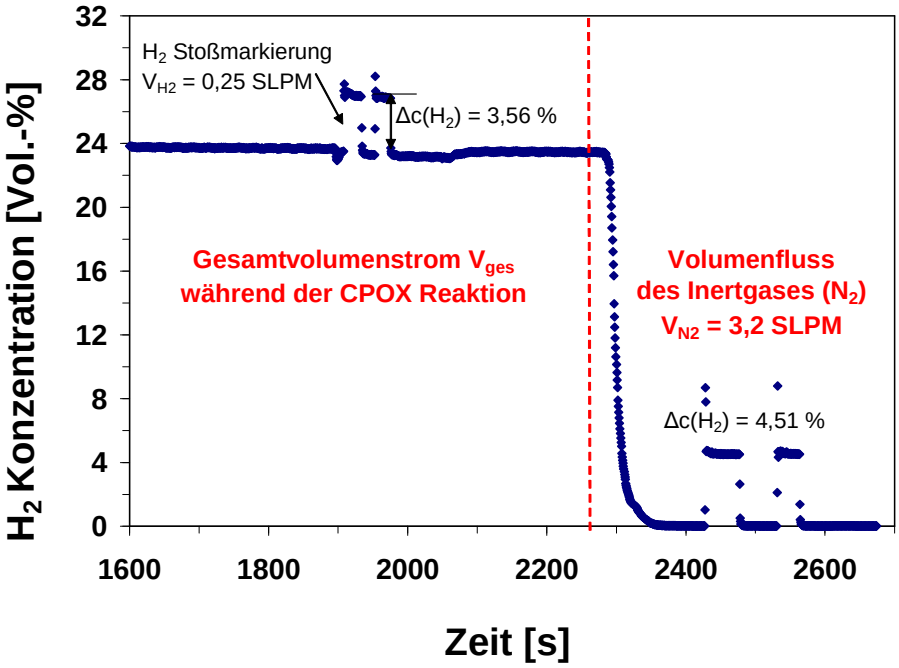


Abbildung 5.1: Konzentrationsprofil des Wasserstoffs während der CPOX Reaktion mit H_2 Stoßmarkierung.

$$\dot{V}_{ges} = \frac{\dot{V}_{H_2} \cdot 100}{\Delta c_{H_2}} \tag{5.2}$$

Abbildung 5.1 zeigt den Konzentrationsprofil des Wasserstoffes während der Reaktion zur Bestimmung von V_{ges} durch Zugabe einer definierten Volumenstroms von als H_2 Stoßmarkierung.

Der Umsatz X_i wird nach Gleichung 5.3 aus der Stoffmenge ni der Spezies i berechnet

$$X_i = \frac{n_{i,0} + n_{i,e}}{n_{i,0}} \tag{5.3}$$

Hierbei ist n_i die molare Menge des Eduktes i-Oktan (die Indizies 0 und e beziehen sich auf den Eintritt- bzw. den Austritt des Kraftstoffes i-Oktan am Katalysator).

Ferner ist für eine Interpretation des Reaktionsgeschehens die Selektivität und die Ausbeute von hoher Bedeutung. Die Selektivität bezeichnet dabei den Anteil eines

insgesamt umgesetzten Ausgangsstoffes, welches in ein betrachtetes Produkt umgewandelt wurde. Als Ausbeute wird in der Reaktionstechnik die umgesetzte Menge eines Ausgangsstoffes in eine bestimmte Produktspezies bezeichnet.

In Anbetracht auf die Untersuchung der katalytischen Partialoxidation ist die Selektivität S_i der H und C Atomen des Produktmoleküls zu bestimmen. Daraus ist zu erkennen, in welches Produktmolekül die H und C Atome des Kraftstoffes i-Oktan übergeführt sind. In diesem Fall gilt für die Selektivität S_H der H Atome und S_C der C Atome bezüglich eines Produktes P:

$$S_H = \frac{n_P - n_{P,0}}{n_{i-Oktan,0} - n_{i-Oktan}} \cdot \frac{\nu_{H,P}}{\nu_{H,i-Oktan}} \tag{5.4}$$

$$S_C = \frac{n_P - n_{P,0}}{n_{i-Oktan,0} - n_{i-Oktan}} \cdot \frac{\nu_{C,P}}{\nu_{C,i-Oktan}} \tag{5.5}$$

Dabei sind n_i die Molaren Menge und ν_i der stöchiometrische Koeffizient der Spezies i.

Ferner ist für eine Interpretation des Reaktionsgeschehens die Rußbildungsgeschwindigkeit $r_{ruß}$ bei einem definierten C/O Verhältnis nach Gleichung 5.5 aus zu bestimmen.

$$r_{Rus,i} = \frac{d[n_c]}{dt} = \frac{n_{c_i,ges}}{t_{i,ges}} \tag{5.6}$$

Hierbei sind $n_{c_i,ges}$ die gesamte Stoffmenge des abgeschiedenen Kohlenstoffs und $t_{i,ges}$ die Reaktionslaufzeit der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan (die Indizes i bezieht sich auf den eingestellten C/O Verhältnis während der katalytischen Partialoxidation).

Kapitel 6

Katalytische Partialoxidation von i-Oktan

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Zusammensetzung des Zulaufstroms auf den Umsatz, die Temperatur am Austritt aus dem Katalysator, sowie die Konzentration der Produkte der CPOX Reaktion untersucht. Es wurden die Selektivitäten in Bezug auf die H und C Atome berechnet. Im nachfolgenden Kapitel 7 wird auf die Verkokung und die Bildung von Russ eingegangen.

6.1 Umsatz und Temperatur

In Abbildung 6.1 ist für den Kraftstoff i-Oktan der Umsatz und die Reaktionstemperatur am Katalysatoraustritt der katalytischen Partialoxidation gegen die Eduktzusammensetzung von C/O = 0,8 und C/O = 2,0 aufgetragen.

Die Reaktionswärme wird maßgeblich durch die Partialoxidation 6.1 und die Totaloxidation 6.2 gemäß der Brutto-Reaktionsgleichung erzeugt:

$$C_8H_{18} + 4O_2 \rightarrow 8CO + 9H_2 \qquad \Delta H = -\,659,9\,\mathrm{kJ/mol} \tag{6.1}$$

$$C_8H_{18} + 12\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O \qquad \Delta H = -\,5.100,2\,\mathrm{kJ/mol} \tag{6.2}$$

Da die Totaloxidation eine weitaus höhere Reaktionsenthalpie aufweist als die Partialoxidation, ist die Reaktionstemperatur stark von der Reaktionslaufzahl der Totaloxidation abhängig. Bereits ein geringer Überschuss an Sauerstoff führt zu einer Erhöhung der Reaktionslaufzahl der Totaloxidation und damit einer Zunahme der Reaktionstemperatur. Die höchste Temperatur (1100 °C) wurde bei C/O = 0,8 beobachtet; bei weiter steigendem Anteil des Sauerstoffs geht die Temperatur wieder zurück, da der begrenzte Wärmeinhalt des zugesetzten Brennstoffs auf eine steigende Menge an der Reaktion nicht teilnehmenden Gases (Inertgas, nicht umgesetzter Sauerstoff) verteilt wird. Für kraftstoffreiche Reaktionsbedingungen (C/O > 1) nimmt die Reaktionstemperatur zunächst deutlich ab (von 825 °C bei C/O = 1 auf 727 °C bei C/O = 1,2), für noch größere Werte von C/O ist der Rückgang der Temperatur gering.

Der Umsatz von i-Oktan wurde nach Gleichung 5.3 berechnet. Der Umsatz von i-Oktan ist unter mageren Reaktionsbedingungen (C/O $\leq$ 1,0) vollständig; für C/O > 0,8 sind die Hauptprodukte CO und H_2 , CO_2 und H_2O sind Nebenprodukte.

Unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen (C/O > 1,0) geht der Umsatz von i-Oktan von 99,9 % auf 62,1 % bei C/O = 2,0 zurück, da das Sauerstoffangebot den Umsatz des i-Oktans nach Gl. 6.1 limitiert. Der Verlauf der Kurven für die Konzentrationen von CO und H_2 in Abbildung 6.1 legt die Vermutung nahe, dass die Reaktionen 6.3 und 6.4, ebenso wie Pyrolysereaktionen eine Rolle spielen können.

Die Konzentration des Wasserstoffs hat den höchsten Wert bei C/O = 1 und geht für brennstoffreichere Zusammensetzungen des Zulaufstromes zurück (Abbildung 6.2). Die relativ geringe Steigung im Bereich zwischen C/O = 1 und C/O = 1,2 kann damit erklärt werden, dass ein Teil des Kraftstoffs i-Oktan nach der Wassergas-Shift Reaktion (engl. Watergas Shift, WGS) Reaktionsgleichung (6.3) und der Wasserdampfreformierung (engl. Steam Reforming, SR) nach Reaktionsgleichung (6.4) umgesetzt wird.

WGS:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -42\,\mathrm{kJ/mol} \tag{6.3}$$

SR:

$$C_8H_{18} + 8H_2O \rightarrow 8CO + 17H_2 \qquad \Delta H = -1.274,8\,\mathrm{kJ/mol} \tag{6.4}$$

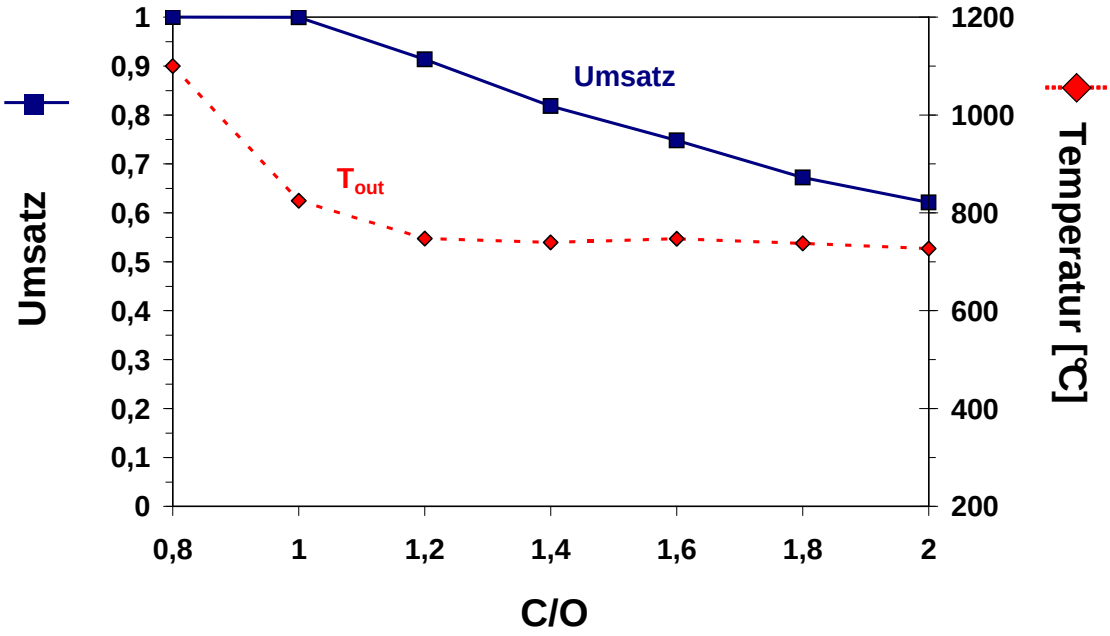


Abbildung 6.1: Umsatz und Temperatur a Katalysatorausgang der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan als Funktion des C/O-Verhältnisses.

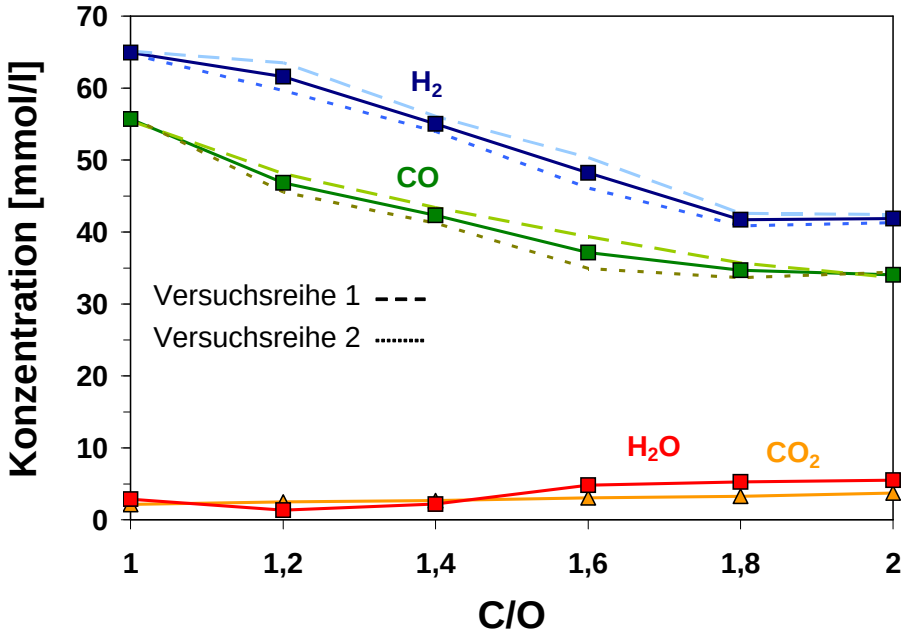


Abbildung 6.2: : Konzentration der Hauptprodukte CO und H_2 sowie der Nebenprodukte CO_2 und H_2O während der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan als Funktion des C/O- Verhältnisses.

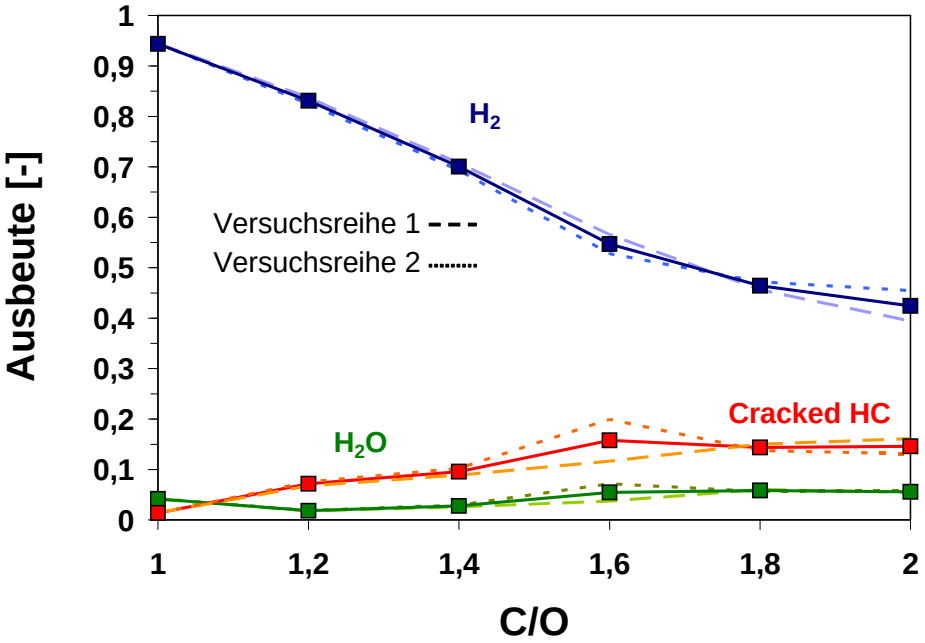


Abbildung 6.3: Experimentelle Ausbeuten an H_2, H_2O und der thermischen Zersetzungsprodukte (Cracked HC) bei der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan bezogen auf die H Atome.

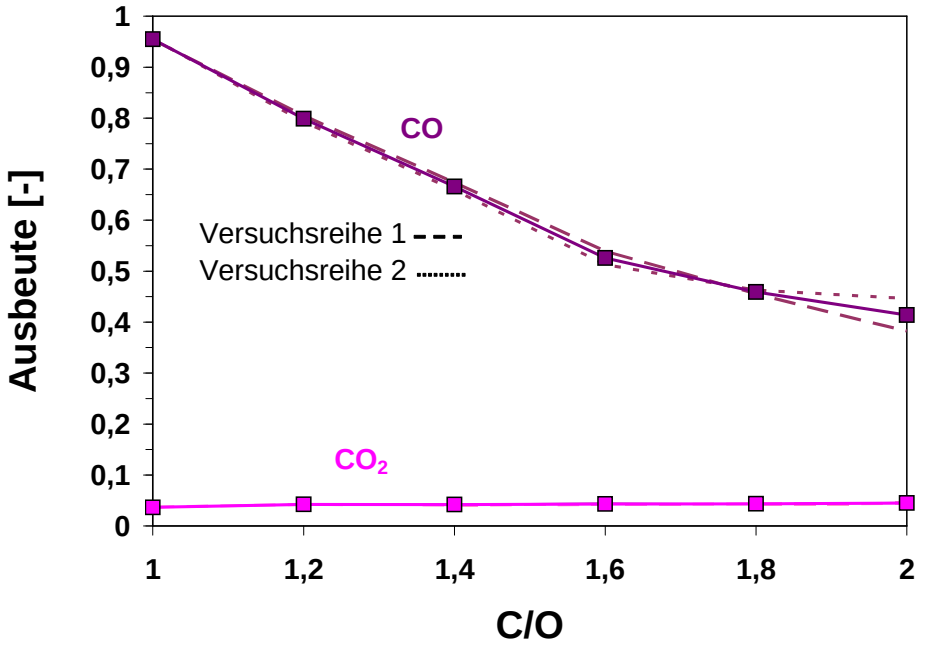


Abbildung 6.4: Experimentelle Ausbeuten an CO und CO_2 bei der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan bezogen auf die C Atome.

6.2 H und C Selektivität

Zur Bestimmung der Selektivitäten der H und C Atome für die Bildung der Produkte der Partialoxidation (H_2, CO) und der Totaloxidation (H_2O und CO_2) wurden die Gleichungen 5.4 und 5.5 herangezogen.

In Abbildung 6.5 und 6.6 sind die normierten H und C Selektivitäten bei Variation der Zusammensetzung des Zulaufstroms von C/O = 0,8 bis C/O = 2,0 aufgetragen. Die Selektivität für die Bildung von H_2 und CO erreicht bei C/O = 1 ein Maximum. Unter kraftstoffreicheren Reaktionsbedingungen (C/O > 1,0) nimmt die Selektivität für die Bildung von H_2 und CO um 40% ab. Da im Bereich von C/O < 1,0 Sauerstoff im Überschuss eingesetzt wird, steigt die Konzentration von H_2O an. Mit i-Oktan und CO kann Wasser nach der Wassergas-Shift (Gl. 6.3) und der Steam Reforming Reaktion (Gl. 6.4) umgesetzt werden. Dies erklärt den Rückgang der Selektivität für die Bildung von Wasser zwischen C/O = 1,0 und C/O = 1,2 von $S_H = 0{,}23$ auf $S_H = 0{,}02$; daneben ist die Abnahme auch auf die Limitierung der exothermen Totaloxidationsreaktion (Gl. 6.2) durch Sauerstoff zurückzuführen.

Eine der wichtigsten Nebenreaktionen der katalytischen Partialoxidation bei kraftstoffreicher Zusammensetzung des Zulaufstroms ist die thermische Zersetzung, auch Pyrolyse genannt, von i-Oktan. Die thermische Zersetzung des Brennstoffes setzt den vollständige Verbrauch des eingesetzten Sauerstoffs voraus. In Abbildung 6.5 und 6.6 ist zu erkennen, das bei höheren C/O Verhältnissen (C/O > 1,0) in zunehmendem Maße Produkte der thermischen Zersetzung gebildet werden; in Abbildung 6.5 und 6.6 ist die Summe der Zersetzungsprodukte (engl. Cracked HC) aufgetragen. Dabei ist ein nahezu linearer Anstieg dieser Zersetzungsprodukte zu beobachten.

Im folgenden Abschnitt wird nun die thermische Zersetzung genauer erläutert.

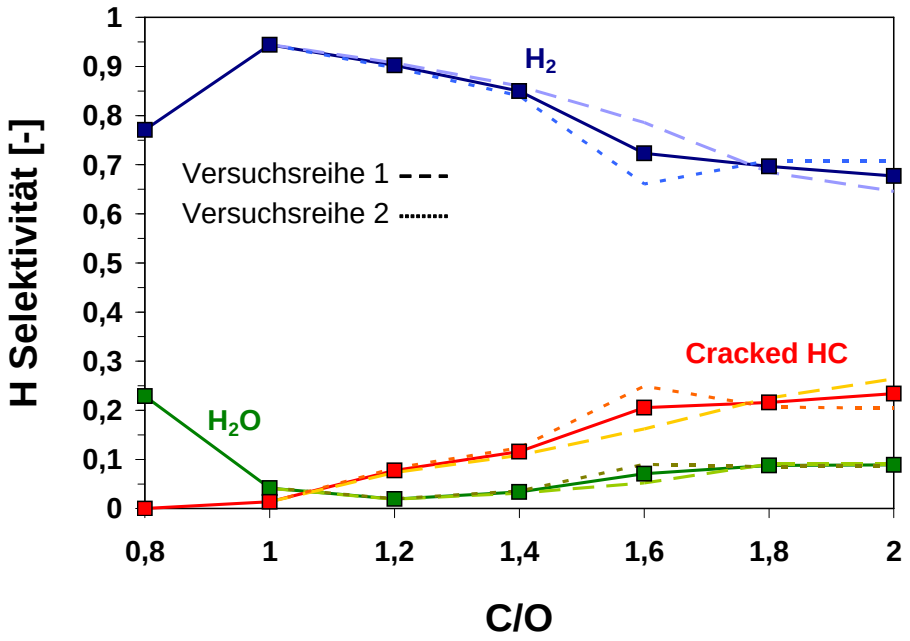


Abbildung 6.5: Vergleich der H Selektivität bei der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan.

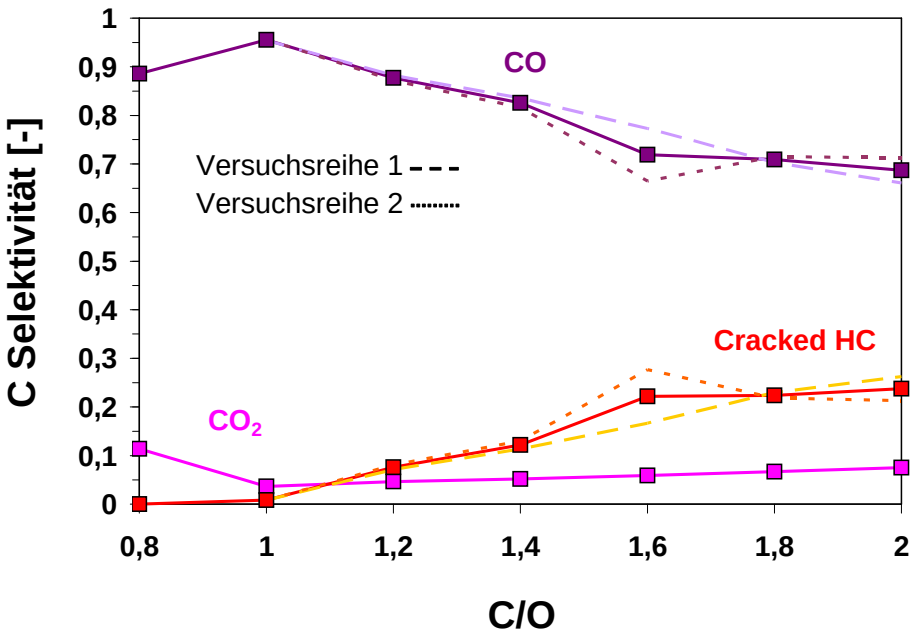


Abbildung 6.6: Vergleich der C Selektivität bei der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan.

6.3 Cracking Produkte

Um einen genaueren Einblick in das Reaktionsgeschehen der CPOX unter kraftstoffreichen Bedingungen zu ermöglichen, wurden C Selektivitäten der Cracking Produkte berechnet

In Abbildung 6.7 sind die C Selektivitäten, in Abbildung 6.8 die Konzentrationen der Cracking Produkte während der CPOX Reaktion als Funktion des C/O Verhältnisses für C/O = 1,0 – 2,0 wiedergegeben.

Die häufigsten Produkte der unter brennstoffreichen Bedingungen während der katalytischen Partialoxidation auftretenden thermischen Zersetzung sind Methan und Isobuten. Es ist bemerkenswert, dass die Bildung von Methan bereits bei C/O = 0,8 einsetzt, während Produkte der thermischen Zersetzung von i-Oktan erst bei Kraftstoffüberschuss gebildet werden. Die Bildung von Methan bereits bei geringem Sauerstoffüberschuss kann mit der Methanisierung von CO nach Gleichung (6.5) erklärt werden.

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H = -207\,\mathrm{kJ/mol} \tag{6.5}$$

Darüber hinaus kann Methan durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus i-Oktan durch Methylradikale (CH_3) gebildet werden; die Bildung von Methylradikalen kann an insgesamt 5 Stellen des i-Oktans Molekül erfolgen; wobei die Abstraktion von H-Atomen am primären, sekundären und tertiären C-Atomen erfolgen kann. Ethan wird durch die Rekombination von zwei Methylradikalen gebildet. Ferner ist in Abbildung 6.7 zu erkennen, dass bei der katalytische Partialoxidation von i-Oktan unter kraftstoffreichen Bedingungen (C/O > 1,0) neben Methan bevorzugt i-Butylen (iC_4H_8) und Propylen (C_3H_6) gebildet werden.

Die Entstehung dieser α-ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist mit einem Durchbruch von i-Oktan verbunden. In Abbildung 6.9 ist der thermische Zerfall von i-Oktan gezeigt. Zur Beschreibung der Bildung der α-ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind in Abbildung 6.10 einige wichtige Radikalreaktionen zusammengefasst Die Werte über

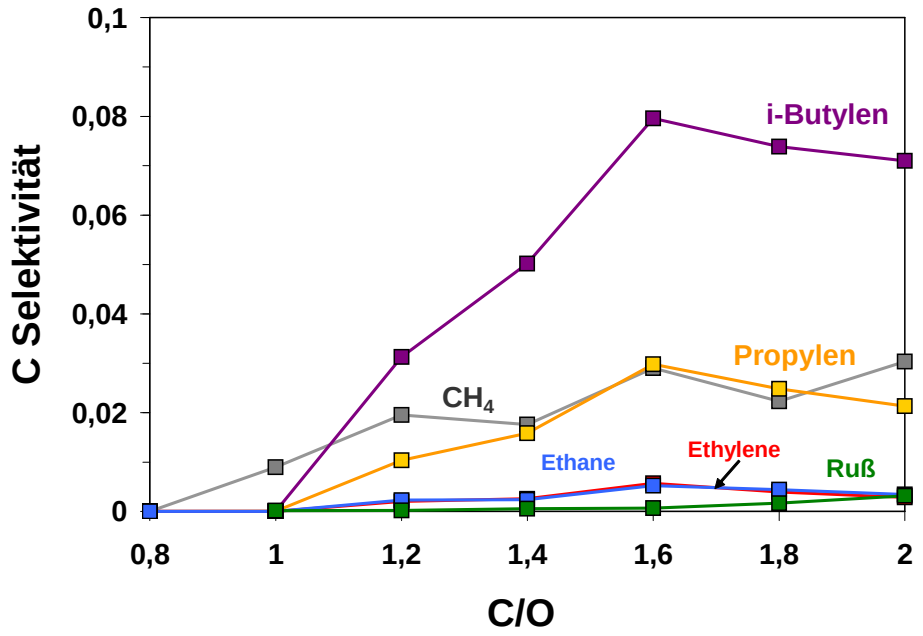


Abbildung 6.7: Vergleich der C Selektivität der thermischen Zersetzungsprodukte von i-Oktan.

den Pfeilen geben die prozentuale Wahrscheinlichkeit des Auftretens der entsprechenden Reaktion.

Für C/O = 1,6 bis C/O = 2,0 wurden im GC-MS außer den bisher diskutierten Produkten weitere Spezies in geringen Mengen nachgewiesen; sie sind in Abbildung 6.11 zusammengefasst.

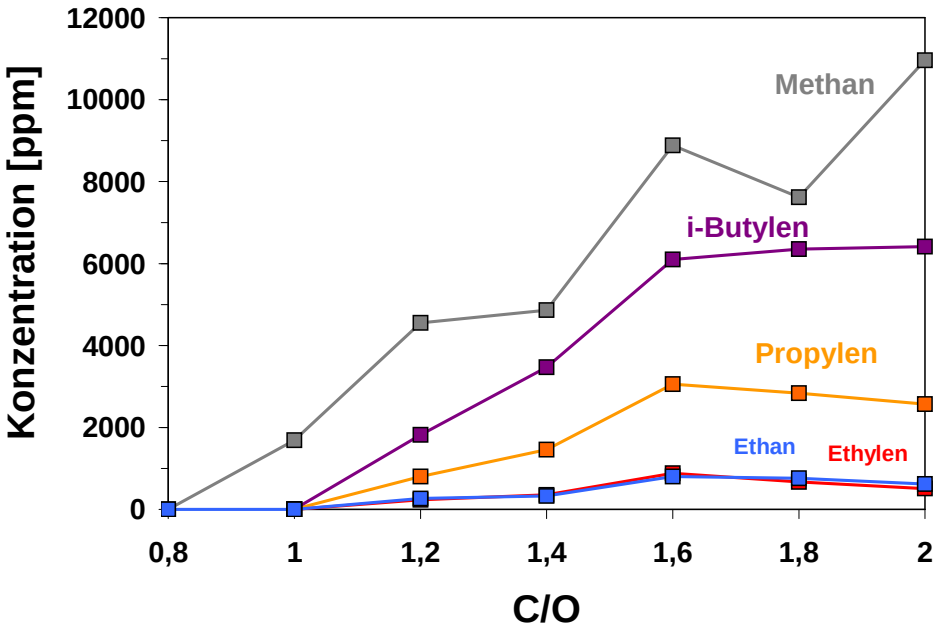


Abbildung 6.8: Konzentrationsprofile der der thermischen Zersetzungsprodukte von i-Oktan.

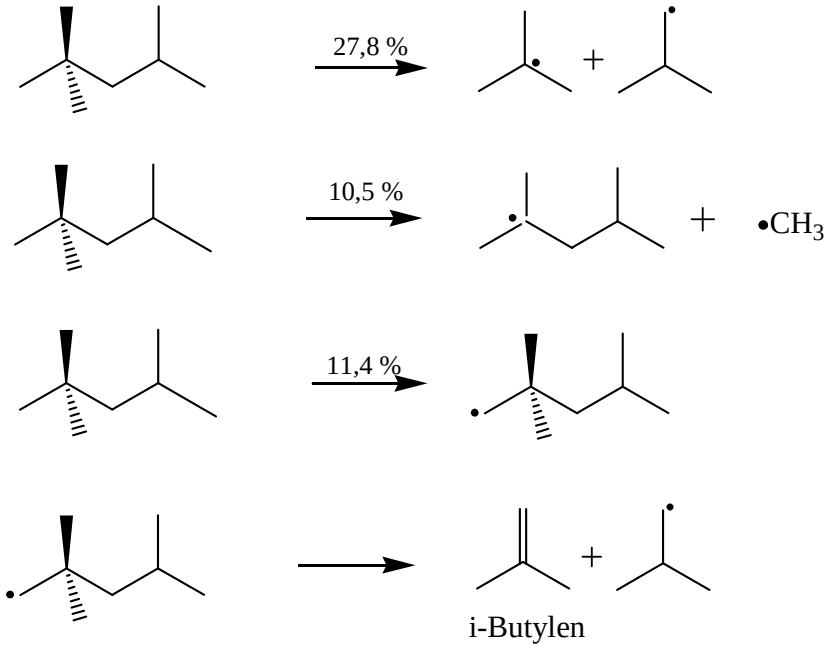


Abbildung 6.9: Thermische Zersetzungsreaktionen bei einer Studie der Oxidationsreaktion von i-Oktan in einem Strömungsrohrreaktor unter atmosphären Druck mit relativer Wahrscheinlichkeit nach Curran et al. [48].

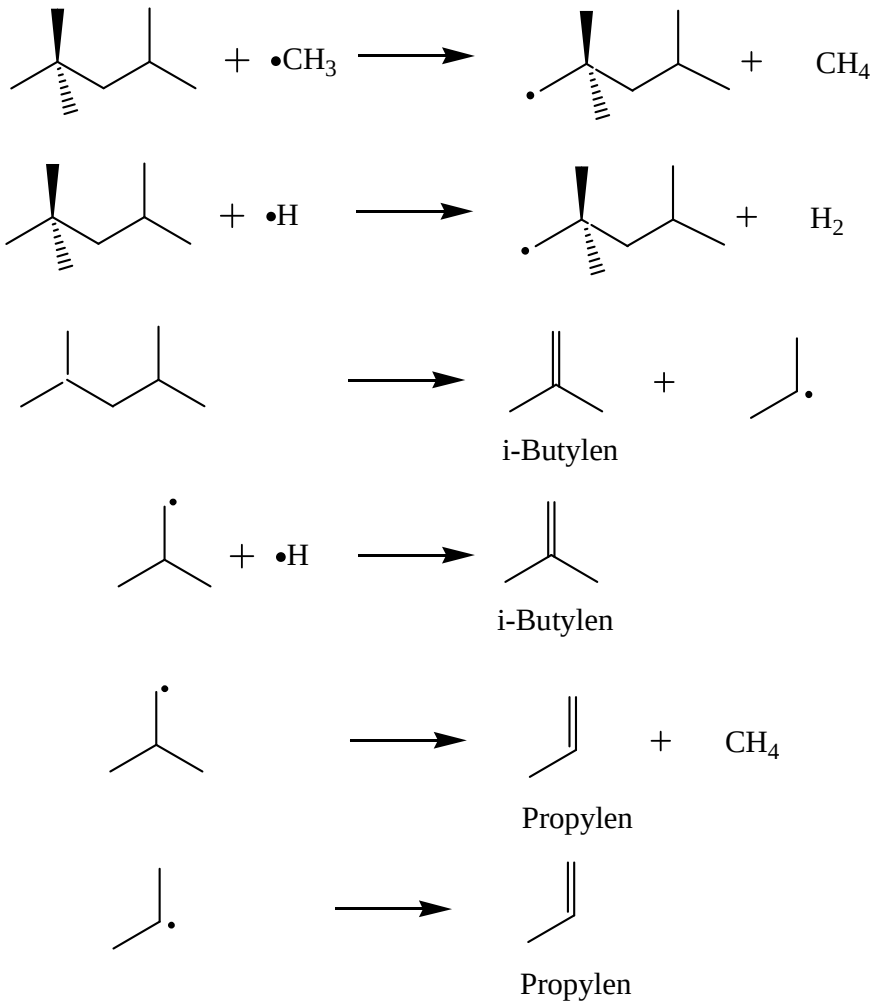
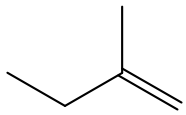
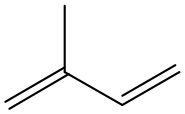


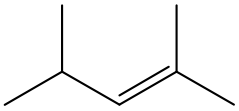
Abbildung 6.10: Radikalreaktionen zur Bildung von Methan, Wasserstoff, i-Butylen und Propylen bei der Oxidationsreaktion von i-Oktan nach Curran et al. [48].



2-Methylbuten



2-Methyl-1,3-Butadien



2,4-Dimethyl-2-penten

Abbildung 6.11: In GC-MS detektierte Produktspezies.

Kapitel 7

Verkokung und Rußbildung

7.1 Verkokung der Katalysatoroberfläche

Chemische und mechanische Prozesse können eine Veränderung der katalytischen Oberfläche während der heterogen katalysierten Reaktion hervorrufen. Insbesondere führt der chemische Prozess zu einer Deaktivierung der Katalysatoroberfläche durch Ablagerung organischer Deposite (Verkokung). Eine hohe Kohlenstoffabscheidung kann die aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche deaktivieren und den Zugang der Reaktanten zu diesen Zentren blockieren. Voruntersuchungen zeigen eine Abhängigkeit der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge von der Eduktzusammensetzung. Insbesondere unter kraftstoffreichen Bedingungen ist eine erhöhte Kohlenstoffabscheidung an der Katalysatoroberfläche zu erwarten, da der Brennstoff, aufgrund der hier herrschenden Temperaturen von 700°C bis 900 °C unter Zunehmendem Ausscluss von O_2 einer thermischen Zersetzung ausgesetzt ist.

Zum besseren Verständnis wird eine lichtmikroskopische Aufnahme, zur Untersuchung der Verkokung der Katalysatoroberfläche zur Diskussion herangezogen.

Abbildung 7.1 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des diagonalen Querschnittes eines monolithischen Wabenkatalysators nach dessen Einsatz in der CPOX unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen. Dabei beobachtet man hin zum Katalysatorauslass stromabwärts eine schwarze Färbung des Washcoats. Diese Färbung ist auf eine Abscheidung von Kohlenstoff zurückzuführen.

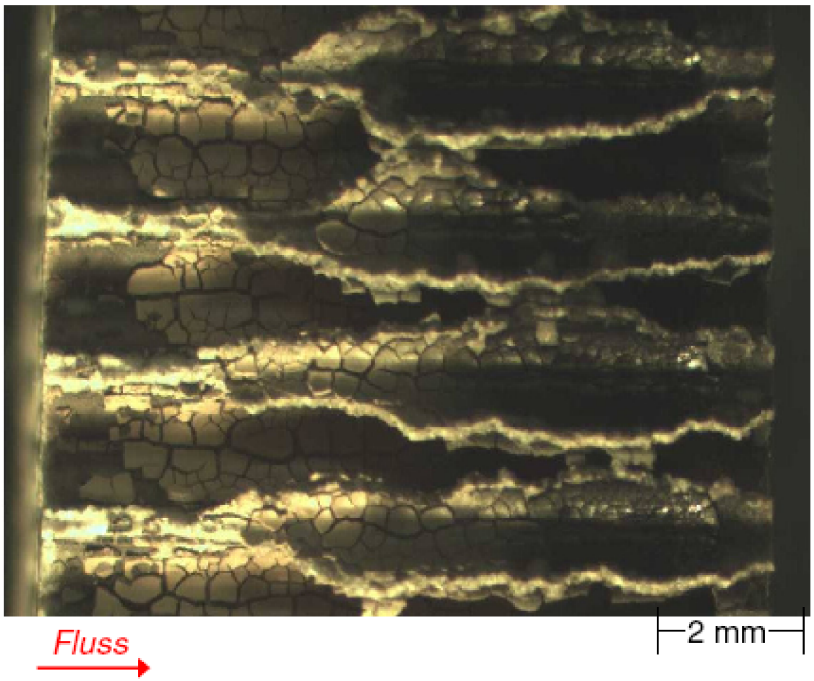


Abbildung 7.1: Lichmikroskopische Aufnahme des diagonalen Querschnittes des Wabenkörpers nach dessen Einsatz in der CPOX.

In Übereinstimmung mit der Simulation des Reaktionsgeschehens in der Gasphase tritt Pyrolyse erst nach Beendigung des Umsatzues auf der Oberfläche auf.

Bereits nach den ersten Millimetern der Katalysatorlänge ist die katalytische Partialoxidation beendet und es befindet sich noch ein beträchtlicher Anteil an Kraftstoff in der Gasphase. Mit dem Erreichen kraftstoffreicher Reaktionsbedingungen wird kein vollständiger Umsatz mehr erreicht. Der überschüssige Kraftstoff ist hohen Temperaturen (700 – 900 °C) ausgesetzt und wird in dessen Folge thermisch zersetzt. Dies führt ferner zu einer erhöhten Kohlenstoffabscheidung auf der Katalysatoroberfläche.

Darüber hinaus sind in Abb. 7.1 Risse auf dem Washcoat zu erkennen. Sie entstehen durch die Oberflächenspannung. Das Abbrechen der Katalysatorbeschichtung, im mittleren und hinteren Bereich ist durch das Spalten des Wabenkörpers während der Präparation verursacht.

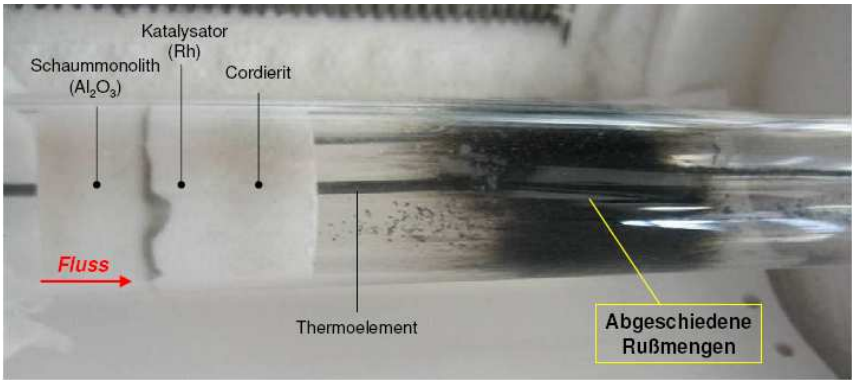


Abbildung 7.2: Rußbildung und -abscheidung während der Reaktionsdurchführung der katalytischen Partialoxidation.

7.2 Rußbildung und Abbrand

7.2.1 Rußabscheidung

Nach Beendigung der CPOX Reaktion waren am hinteren Thermoelement des Strömungsrohres Rußablagerungen festzustellen. Insbesondere bei kraftstoffreicheren Gemischen, d. h. mit zunehmendem C/O Verhältnis, ist eine Zunahme der Rußabscheidung beobachtet worden.

Abbildung 7.2 illustriert die Rußabscheidung auf dem Thermoelement nach der katalytischen Partialoxidationsreaktion.

Die Rußprimärpartikeln beginnen erst nach Austritt aus dem Wabenkörper, nach ca. 25 mm Weglänge, sich am Thermoelement und der Knalwand allmählich auszuscheiden.

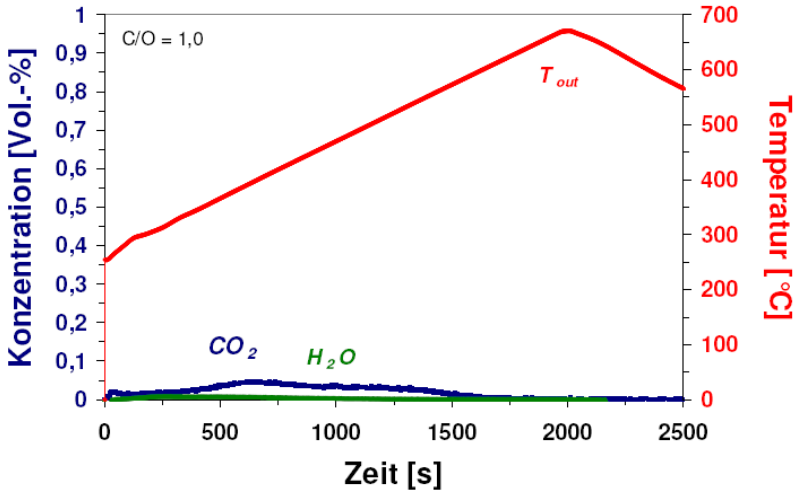
Die überwiegende Abscheidung des Rußes auf dem Thermoelment ist zum einen von der Strömungsgeschwindigkeit und zum anderen von der Temperatur abhängig. Bei hohen Temperaturen befinden sich die Rußvorläufer wie Acetylen und Rußprimärteilchen in gasförmigem Zustand, so dass sie mit der Strömung in der Gasphase weiter transportiert werden. Erst nach Erreichen der Kondensationstemperatur beginnen Rußvorläufer und Rußprimärpartikeln sich allmählich als Feststoff auszuscheiden.

7.2.2 Rußabbrand

Die Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator und die Russablagerungen am Thermoelement wurden durch Oxidation mit Sauerstoff entfernt. Die abgeschiedene Rußmenge wurde mittels **TPD** (**T**emperature-**P**rogrammed **D**esorption; **T**emperatur **P**rogrammierte **D**esorption) quantifiziert. Hierzu wurde mit einem Volumenstrom von 1 SLPM (25% O_2 in N_2) abgebrannt. Unterdessen wurde die Temperatur mit 20 K/min bis auf 680 °C erhöht. Durch Oxidation mit Sauerstoff wird die Kohlenstoffablagerung entfernt. Es wurden die gebildeten Oxidationsprodukte CO_2, H_2O und CO mit dem FT-IR-Spektrometer aufgezeichnet. Anschließend wurde die Gesamtmenge des abgeschiedenen Kohlenstoffs durch Integration der Kurven bestimmt.

In Abbildung 7.3 bis 7.8 ist der zeitliche Verlauf der Konzentration des gebildeten CO_2und H_2O bei Variation des C/O Verhältnisses von C/O = 1,0 bis C/O = 2,0 wiedergegeben. Die Konzentration von CO ist nicht berücksichtigt, weil es vernachlässigbar gering ist (20 ppm).

Die Entstehung von H_2O ist erst ab C/O $\geq$ 1,8 nachweisbar (Abb. 7.7). Dies ist auf die erhöhte Abscheidung von Ruß zurückzuführen, so dass die H_2O Konzentration ins Gewicht fällt. Bei steigendem Krafftstoffüberschuss von C/O = 1,0 bis C/O = 2,0 ist eine vermehrte Bildung von CO_2 zu sehen. Bei C/O = 1,8 und C/O = 2,0 sind für die CO_2 Konzentration allerdings zwei Maxima zu beobachten, ein größeres bei 450 °C und ein kleineres bei 600 °C. Im Vergleich dazu werden in der Literatur maximal drei solcher Maxima beobachtet und verschiedenen Kohlenstoffarten zugeordnet. Der bis 100 °C entfernter Kohlenstoff wird mit C_α einem dreifach gebundenen Oberflächenkohlenstoff zugeordnet. Im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 300 °C wird der Kohlenstoff C_β einer amorphen Phase und bei Temperaturen die über 300 °C gehen wird mit C_γ ein graphitischer Kohlenstoff, der aus adsorbierten Sechsringen besteht, entfernt [47]. In Abbildung 7.3 liegen die Temperaturen der entfernten Kohlenstoffmengen über 300 °C. Folglich handelt es sich hier um eine graphitische Kohlenstoffablagerung, welches aus miteinander verknüpften Sechsringen aufgebaut ist.



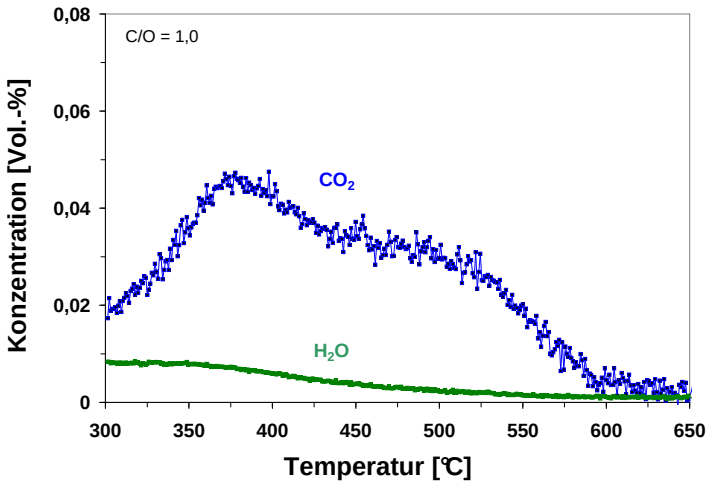
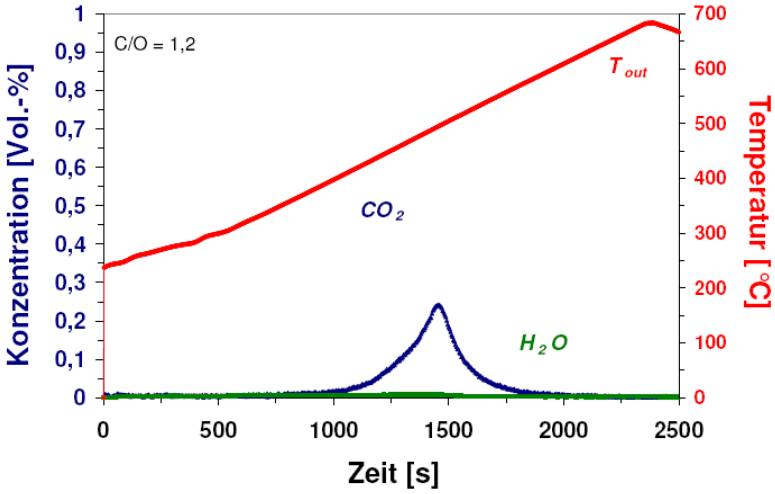


Abbildung 7.3: Verlauf der CO_2 und H_2O Konzentration beim Abbrennen von Kohlenstoff mit einer Temperaturrampe von 20 K/min und TPD-Profil; aufgetragen für das Verhältnis C/O = 1,0.



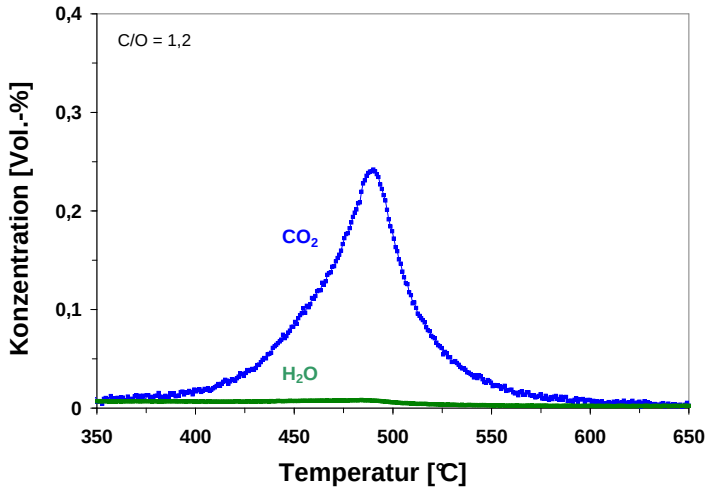
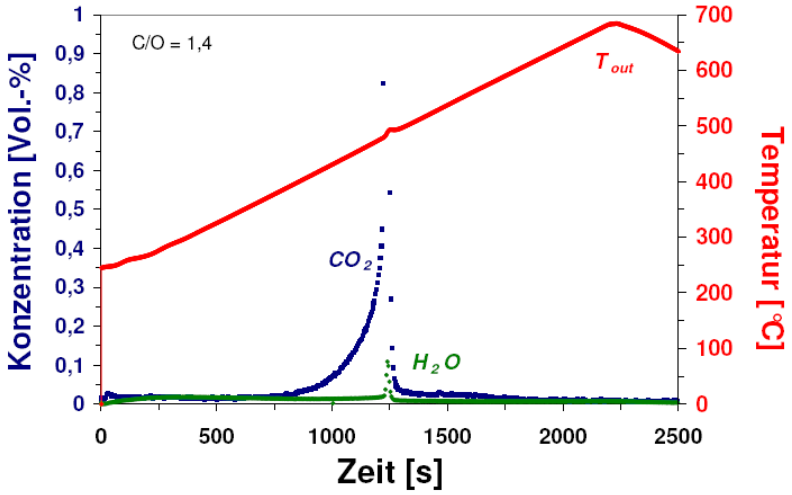


Abbildung 7.4: Verlauf der CO_2 und H_2O Konzentration beim Abbrennen von Kohlenstoff mit einer Temperaturrampe von 20 K/min und TPD-Profil; aufgetragen für das Verhältnis C/O = 1,2.



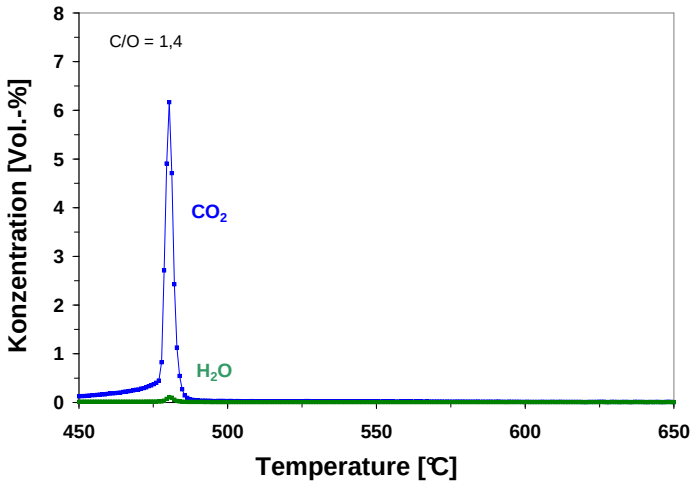
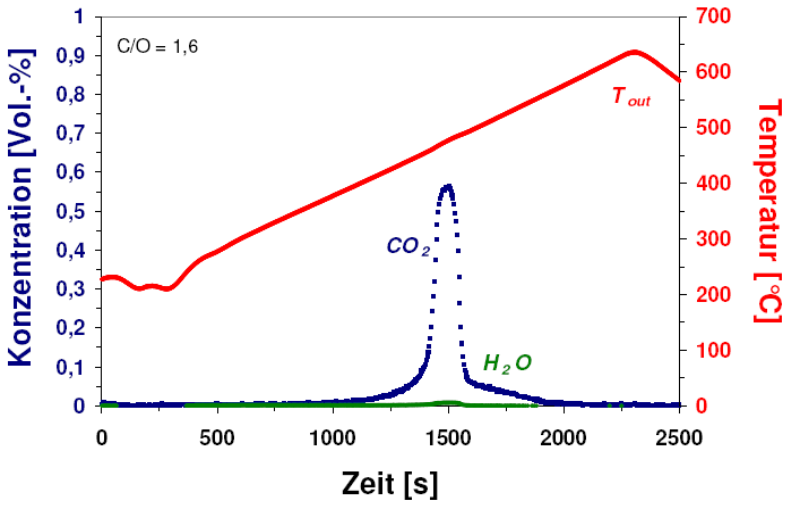


Abbildung 7.5: Verlauf der CO_2 und H_2O Konzentration beim Abbrennen von Kohlenstoff mit einer Temperaturrampe von 20 K/min; aufgetragen für das Verhältnis C/O = 1,4.



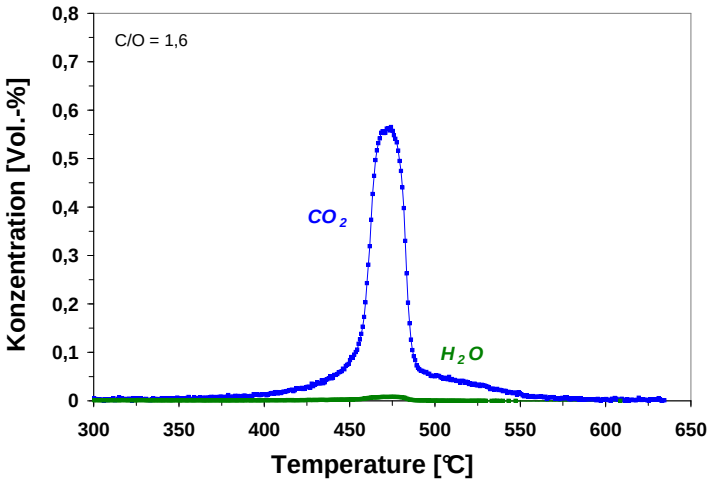
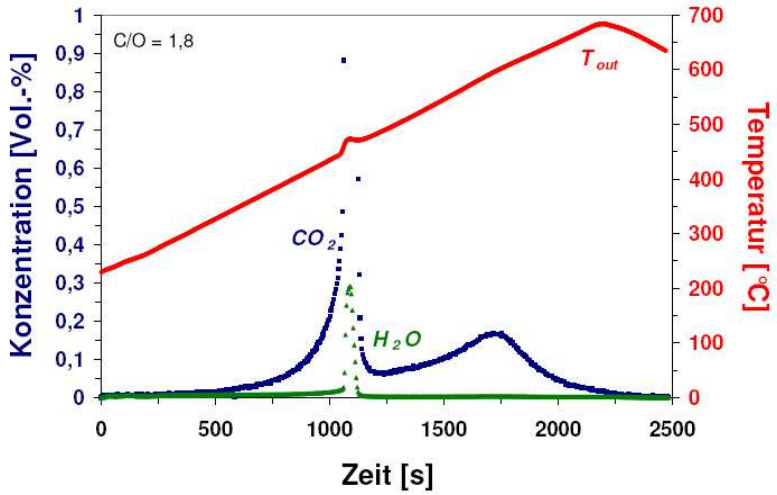


Abbildung 7.6: Verlauf der CO_2 und H_2O Konzentration beim Abbrennen von Kohlenstoff mit einer Temperaturrampe von 20 K/min und TPD-Profil; aufgetragen für das Verhältnis C/O = 1,6.



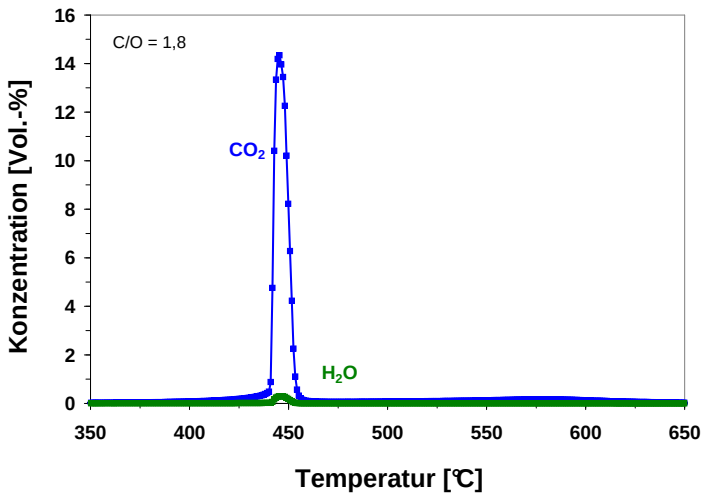
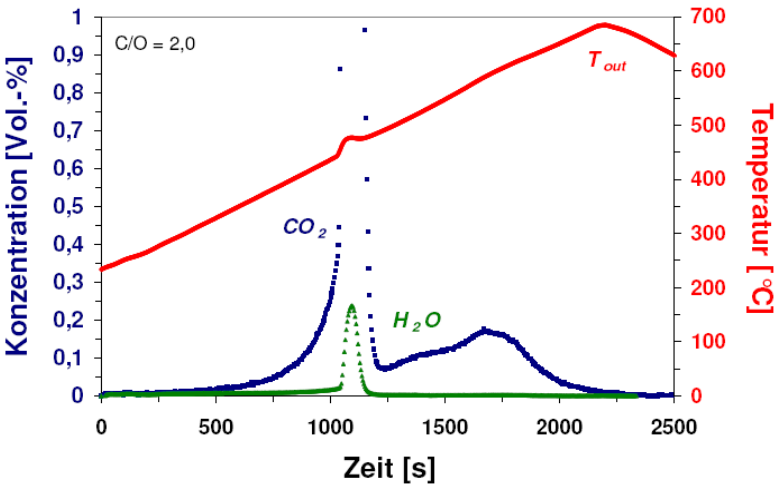


Abbildung 7.7: Verlauf der CO_2 und H_2O Konzentration beim Abbrennen von Kohlenstoff mit einer Temperaturrampe von 20 K/min und TPD-Profil; aufgetragen für das Verhältnis C/O = 1,8.



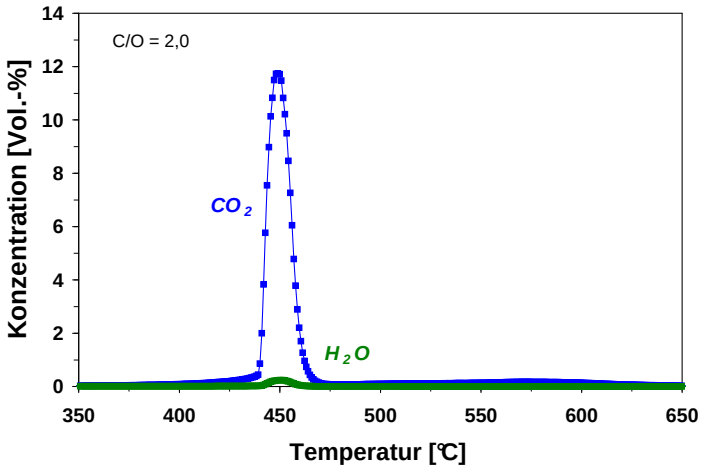


Abbildung 7.8: Verlauf der CO_2 und H_2O Konzentration beim Abbrennen von Kohlenstoff mit einer Temperaturrampe von 20 K/min und TPD-Profil; aufgetragen für das Verhältnis C/O = 2,0.

7.2.3 Rußbildungsgeschwindigkeit

Durch Integration der Kurven in Abbildung 7.3 bis 7.9 ist die Gesamtmenge an abgeschiedenem Kohlenstoff bestimmt und die Rußbildungsgeschwindigkeit $r_{Ruß}$ nach Gl. [5.5] berechnet. Die Rußbildungsgeschwindigkeiten $r_{Ruß}$ sind in Abbildung 7.8 gegen die bei der katalytischen Partialoxidation eingestellten C/O Verhältnisse aufgetragen.

Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Rußbildungsgeschwindigkeit sind zum einen die Verweilzeit des Bennstoffes i-Oktan, die Temperatur und die Eduktzusammensetzung. Die Verweilzeit ist, aufgrund der konstant gehaltenen Strömungsgeschwindigkeit von 4 SLPM als Einflußfaktor auszuschließen. Die Abscheidung ist für Temperaturen über 500 °C nicht oder leicht von der Temperatur abhängig [31]. Da bei der Reaktionsdurchführungen der katalytischen Partialoxidation Temperaturen zwischen 700 °C – 800 °C erreicht worden sind, ist der Einfluss der Temperatur auf die Rußbildungsgeschwindigkeit nicht zu berücksichtigen.

Die Rußbildungsgeschwindigkeit ist ausschließlich von der Eduktzusammensetzung abhängig. Einen fundierten Einblick zu diesem Einfluss gibt Abbildung 7.9 und 7.10 wieder.

7.2.4 Charakterisierung des Rußes

Kohlenstoffablagerungen können auch nach ihren Wasserstoffgehalt in zwei Kategorien eingeteilt werden. Demnach werden Ablagerungen, die relativ hohe molare Mengen an Wasserstoff besitzen, so das das Verhältnis n_H/n_C (Teilchenzahl H/Teilchenzahl C) zwischen $n_H/n_C = 1{,}5$ bis $n_H/n_C = 2{,}0$ beträgt, als „weiß“ bezeichnet. Diese „weiße“ Ablagerung (auch als „weiche“ Ablagerung kennzeichnet) wird zumeist bei niedrigeren Temperaturen gebildet und ist durch Oxidation mit Sauerstoff oder Reduktion mit Wasserstoff leicht entfernbar. Im Gegensatz dazu enthalten „schwarze“ (bzw. „harte“) Ablagerungen wenig Wasserstoff, so das die n_H/n_C-Verhältnisse bei $n_H/n_C < 1{,}0$ liegen. Insbesondere werden „schwarze“ Ablagerunge bei hohen Temperaturen gebildet und sind schlecht entfernbar [31].

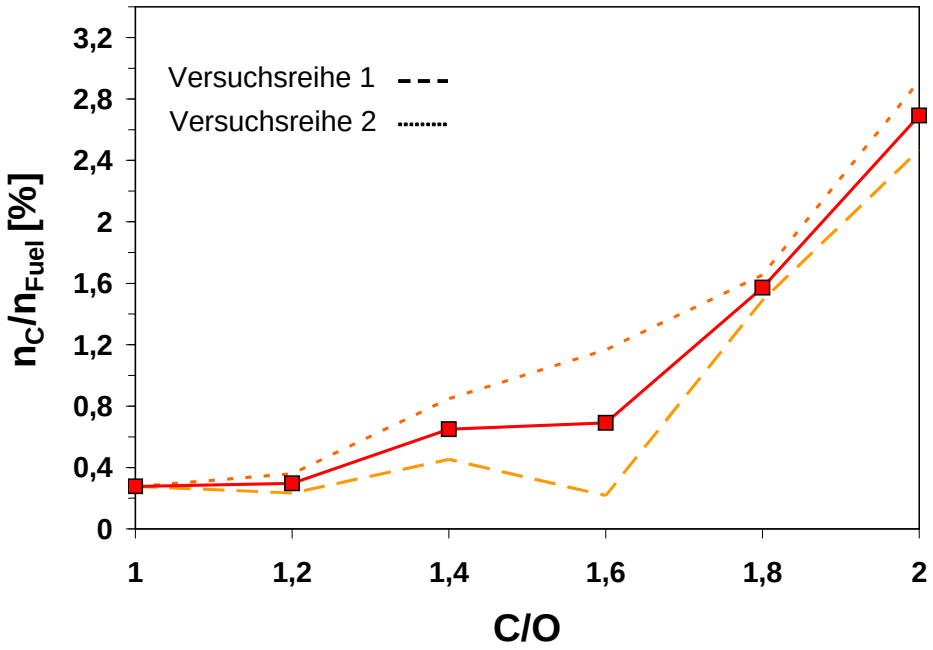


Abbildung 7.9: Verhältnis des als Ruß abgeschiedenen Brennstoffs bezogen auf den molaren Fluss.

Um einen fundierten Einblick über die Zusammensetzung des abgeschiedenen Rußes zu gewährleisten wurden die n_H/n_C Verhältnisse der Rußablagerung bestimmt. In Abbildung 7.11 sind die Verhältnisse n_H/n_C gegen den C/O-Verhältnis aufgetragen.

Der Wasserstoffgehalt des abgeschiedenen Rußes fällt ab C/O = 1,0 von n_H/n_C = 0,08 auf n_H/n_C = 0,01 bei C/O = 2,0 ab. Von C/O = 1,0 bis C/O = 1,6 ist ein starker Abfall des n_H/n_C-Verhältnis zu beobachten. Ab C/O = 1,6 bis C/O = 2,0 nimmt jedoch der n_H/n_C-Verhältnis nahezu einen konstanten Verlauf. Alle n_H/n_C-Verhältnisse liegen damit unter 1,0. Folglich handelt es sich hier um eine „schwarze“ Ablagerung.

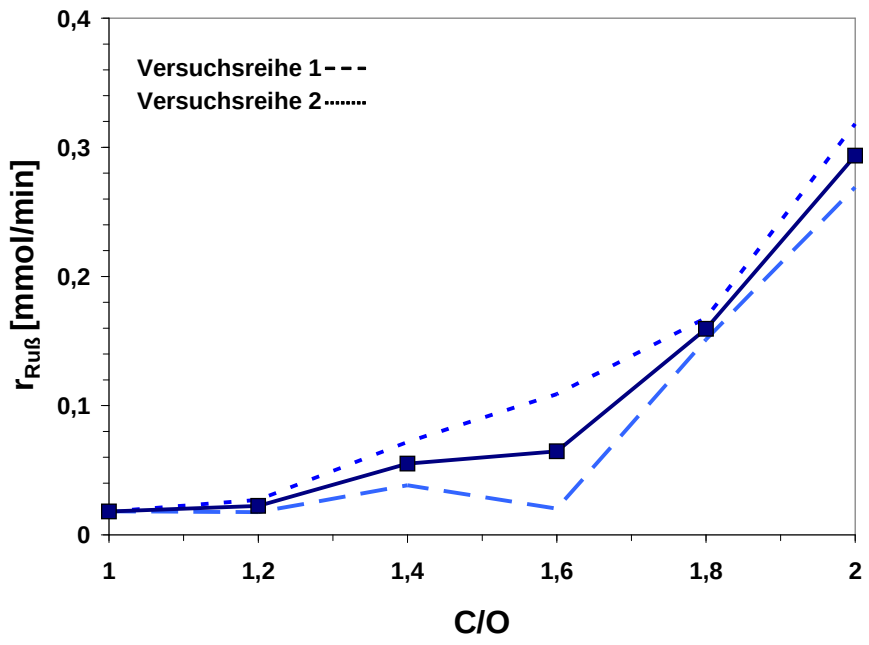


Abbildung 7.10: Geschwindigkeit der Rußbildung in Abhängigkeit der CPOX von i-Oktan bei Variation des C/O Verhältnisses.

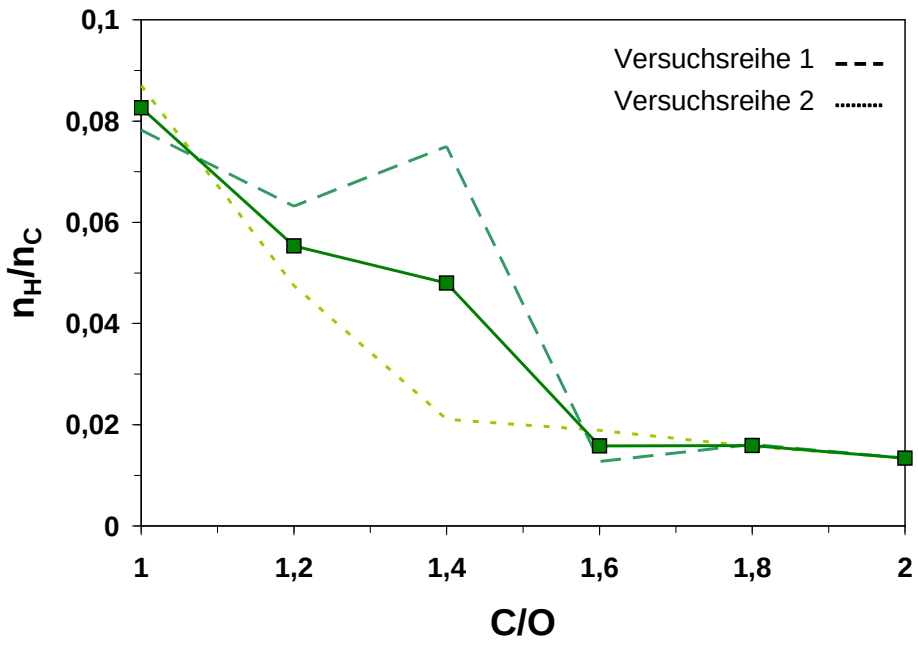


Abbildung 7.11: Verlauf der n_H/n_C Verhältnisse des Rußes, aufgetragen gegen den C/O Verhältnis.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die katalytische Partialoxidation von i-Oktan an einem mit Rhodium beschichteten Wabenkatalysator in einem Strömungsrohr unter kraftsoffreichen Reaktionsbedingungen untersucht. Die Arbeit dient dem Ziel, das Reaktionsgeschehen anhand der, mit verschiedenen analytischen Messverfahren ermittelten, Produktkonzentrationen aufzuklären und die Schaffung einer experimentellen Grundlage für eine detaillierte Modellierung des komplexen Gesamtprozesses am monolithischen Katalysator zu ermöglichen. Zum Erhalt einer abgeschlossenen Untersuchung wurde der Verkokungsprozess und die Russbildung erforscht.

Das verwendete Versuchsanlage ermöglicht eine detaillierte Untersuchung der katalytischen Partialoxidation, auch unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen. Der Kern der Versuchsanlage ist das Strömungsrohr, das aus Quarzglas mit einem Außendurchmesser von 21 mm und einer Länge von 550 mm für die Versuchsdurchführung angefertigt wurde. Zur Durchführung der katalytischen Partialoxidation sind im Strömungsrohr nacheinander ein unbeschichteter Schaummonolith (Al_2O_3), ein mit Rh/Al_2O_3 beschichteter Wabenkatalysator (900 cpsi) und ein unbeschichteter Wabenkörper aus Cordierit angeordnet. Die Gase i-Oktan, Sauerstoff und Stickstoff wurden in den Reaktor geleitet und nach der Reaktion mit FT-IR-Spektrometer, Massenspektrometer (H-Sense) und GC-MS analysiert.

Zur Bestimmung der Größen Umsatz und Selektivität wurde der Gesamtvolumenstrom durch Zugabe eines definierten Volumenstroms von Wasserstoff (als Stoß-

markierung) ermittelt. Zur Aufklärung des Reaktionsgeschehens unter den gewählten Randbedingungen wurde der Umsatz, die Reaktionstemperatur am Katalysatoraustritt, sowie die Konzentrationen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom C/O Verhältnis gemessen und graphisch aufgetragen. Zum besseren Verständnis des Gesamtprozess wurde die Selektivität der H und C Atome berechnet und zu den ablaufenden Reaktionen in Beziehung gesetzt.

Es wurde eine langsame Abnahme der Reaktionstemperatur beobachtet. Im Bereich C/O = 0,8 - 2,0 ging der Umsatz der CPOX von i-Oktan von 99% auf 62% zurück. Der stetige Abfall der CO und H_2 Konzentration ist auf die limitierten Sauerstoffmengen zurückzuführen. Das Maximum der Wasserstoffkonzentration und -ausbeute liegt bei C/O = 1,0 auf 65 mmol/l bzw. 94%. Aus den leicht erhöhten Konzentrationen von H_2O und CO_2 bei C/O = 0,8 kann man schließen, dass die katalytische Partialoxidation mit der Totaloxidation auch bei sauerstoffreichen Reantionsbedingngen konkurriert.

Um einen genaueren Einblick in das Reaktionsgeschehen der CPOX unter kraftsoffreichen Bedingungen zu ermöglichen, wurden die C Selektivität der Zersetzungsprodukte (Chracking Produkte) ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass unter kraftsoffreichen Reaktionsbedingungen Gasphasenreaktionen an Bedeutung gewinnen. Es entstehen thermischen Zersetzungsprodukte wie i-Butylen, Propylen, Ethylen und Ethan. Die Entstehung dieser α-ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist mit einem Durchbruch von i-Oktan gebunden; die Pyrolyse setzt sich bei C/O = 1,0 ein. Zur Erklärung des Bildungsprozesses dieser Zersetzungsprodukte können Radikalreaktionen [48] herangezogen werden. Darüber hinaus gehört Methan zu den dominierenden Nebenprodukte bei der katalytischen Partialoxidation. Während die Produkte der thermischen Zersetzung von i-Oktan erst bei Kraftstoffüberschuss beobachtet werden, beginnt die Bildung von Methan bereits bei geringem Sauerstoffüberschuss ($C/O \geq 0{,}8$).

Zur Untersuchung der Verkokung wurde eine lichtmikroskopische Aufnahme zur Diskussion herangezogen. Unter kraftstoffreichen Bedingungen war eine erhöhte Kohlenstoffabscheidung auf der Katalysatoroberfläche zu beobachten. Zum Katalysatorauslass hin (stromabwärts) wurde eine schwarze Färbung des Washcoats beobachtet. Diese Färbung ist auf eine Abscheidung von Kohlenstoff zurückzuführen.

Ferner wurde eine Abscheidung des Rußes auf dem Thermoelment festgestellt; der abgeschiedene Ruß wurde mittels TPD analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich hier um eine graphitische Kohlenstoffablagerung handelt. Die Geschwindigkeit der Rußbildung $r_{Ruß}$ wurde für eine erweiterte Untersuchung der katalytischen Partialoxidation ermittelt. Dabei ist der exponentielle Anstieg von $r_{Ruß}$ auf die Eduktzusammensetzung zurückzuführen. In dieser Arbeit wurden die n_H/n_C-Verhältnisse der Rußablagerung bestimmt. Aus den Ergebnissen der n_H/n_C-Verhältnisse konnte gezeigt werden, dass es sich um eine „schwarze“ Ablagerung handelt.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Versuchsapparatur ermöglicht die detaillierte Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von i-Oktan unter kraftstoffreichen Reaktionsbedingungen auf Rhodiumkatalysator. Die Ergebnisse zeigen ferner die Notwendigkeit dieser experimentellen Daten zur Aufklärung des Reaktionsgeschehens in der Gasphase und auf der Oberfläche des Katalysators.

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
θ_i	Bedeckungsgrad der Spezies i	–
N_{ads}	Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen	–
N	Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen	–
k_{ads}	Adsorptionskonstante	s^{-1}
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
p	Partialdruck	bar
I	Intensität des transmittierten Lichtes	W/m^2
I_0	Intensität des einfallenden Lichtes	W/m^2
E	Extinktion	–
ϵ_v	molare dekadische Extinktionskoeffizient	l/mol cm
l	Weglänge	cm
c_i	Konzentration der Spezies i	mol/m^3
ν	Wellenzahl	cm^{-1}
$\dot{V}_{ges}$	Gesamtvolumenstrom	l/min
$\dot{V}_{H_2}$	Volumenstrom von Wasserstoff	l/min
X_i	Umsatz	–

Symbol	Beschreibung	Einheit
n_i	Teilchenzahl der Spezies i	mol
t_{ges}	Gesamte Reaktionslaufzeit	min
$r_{Ruß}$	Rußbildungsgeschwindigkeit	mmol/min
S	Selektivität	–
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i	–
H	Enthalpie	J

Literaturverzeichnis

[1] K. Kendal, Hydrocarbon fuels - Hopes for a flame-free future. *Nature* 404 (2000) 233.

[2] Mogensen und Kammer, K. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells, *Anual Review of Materials Research* 33 (2003) 321.

[3] D.A. Hickman and L D Schmidt, Production oof Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane, *Science* 259 (1993) 343.

[4] D.A. Hickman and L D Schmidt, Synthesis Gas-Formation by Direct Oxidation of Methane over Pt Monoliths, *Journal of Catalysis* 138 (1992) 267.

[5] P. M. Witt, L. D. Schmidt, Effect of Flow Rate on Partial Oxidation of Methane and Ethane, *J. Catalysis* 163 (1996), 465.

[6] K. L. Hohn, P. M. Witt, M. B. Davis, L. D. Schmidt, Methane coupling to Acetylene over Pt-coated monoliths at millisecond contact time, *Catalyses Letters* 54 (1998), 113.

[7] D.A. Hickman and L. D. Schmidt, Produktion of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methan, *Science* 259 (1993), 343.

[8] A. S. Bodke und L. D. Schmidt, The effect of ceramic Support on partial oxidation of Hydrocarbons over Noble metal coated monoliths, *J. Catalysis* 179 (1998) 138.

[9] R. Schwidernoch, S. Tischer, C. Correa and O. Deutschmann, Experimentel and numerical study on the transient behaviour of partial oxidation of methane in a catalytic monolith, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 633-642.

[10] Raúl Quiceno, Javier Pérez-Ramírez, Jürgen Warnatz, Olaf Deutschmann, Modeling the high-temperature catalytic partial oxidation of methane over platinum gauze: Detailed gas-phase and surface chemistries coupled with 3D flow field simulations, *Applied Catalysis A- General* 303 (2006) 166–176.

[11] R. P. O'Connor, E. J. Klein and L. D. Schmidt, High yields of synthesis gas by millisecond partial oxidation of higher hydrocarbons, *Catalyses Letter* 70 (2000) 99.

[12] R. P. O'Connor and L. D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of cyclohexan in a single gauze reactor, *Journal of Catalyses* 215 (2003), 332-343.

[13] J. J. Krummenacher, K. N. West und L. D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane and disel fuel, 215 (2003) 332.

[14] N. J. Degenstein, R. Subramanian, L. D. Schmidt, Partialoxidation of n-hexadecane at short contact times: Catalyst and washcoad loading and catalyst morphology, *Applied Catalysis a-General* 305 (2006) 146.

[15] G. J. Panuccio, K. A. Williams und L. D. Schmidt, Contributions of heterogeneous and homogeneous chemistry in the catalytic partialoxidation of octane isomers and mixtures on rhodium coated foams, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 4207.

[16] K. A. Williams und L. D. Schmidt, Catalytic autoignition of higher alkane partial oxidation on Rh-coated foams, *Applied Catalysis a-General* 299 (2006).

[17] R. P. O'Connor, L. D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of cyclohexane in a single-gauze reactor, *Journal of Catalysis*, **191** (2000) 245.

[18] R. Schwidernoch, O. Deutschmann und L. D. Schmidt, Wasserstoffherstellung aus Kohlenwasserstoffen durch Hochtemperaturkatalyse, *Chemie Ingenieur Technik,* 76 (2004) 1268.

[19] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt and X. E. Verkios, *Science* 303 (2004) 993.

[20] B. J. Dreyer, I. C. Lee, J. J. Krummenacher, L. D. Schmidt, *Applied Catalysis a-General* 307 (2006) 184.

[21] A. Lindermeier, S. Kah, S. Kavurucu, M. Muhlner, *Applied Catalysis B-Environmental* 70 (2007) 488.

[22] P. K. Cheekatamarla, C. M. Finnerty, Synthesis gas production via catalytic partial oxidation reforming of liquid fuels, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5012.

[23] Hussam H. Ibrahim, Raphael O. Idem, Kinetik studies of the partial oxidation of isooctane for hydrogen production over a nickel-alumina catalyst, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 5912.

[24] Z. Tian, O. Dewaele, G. B. Marin, Tha state of Rhodium during the partial oxidation of methane into synthesis gas, *Catalyses Letters* 57 (1999) 9.

[25] H. Bockhorn, Chemische Technik II - Einführung in die chemische Verfahrenstechnik, *Vorlesungsunterlagen*, Karlsruhe, 2007.

[26] M. Baerns, A. Behr, A. Brem, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, 2006.

[27] Winnacker und Kühler, *Chemische Technik - Prozesse und Produkte*; Band 1, Methodische Grundlagen; 5. Auflage, WILEY-VCH, 2004, Weinheim.

[28] http://www.chemgapedia.de/vsengine/prinvlu/vsc/de/ch/10/heterogene_katalyse/teilschritte_

[29] Peter W. Atkins und Julio de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, WILEY-VCH, 2007.

[30] D. O. Haywood und B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworth, 1964.

[31] Benjamin Tilo Schädel, Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren: Aktivität und Deaktivierung, *Dissertation* (2008).

[32] Dehuan Hu, Modellierung und Modellenentwicklung der Rußbildung bei hohem Druck in vorgemischten Verbrennungssystemen, *Dissertation* (2002).

[33] B. S. Haynes und H. Gg. Wagner, Soot formation, *Prog. Energy Combust. Science*, Vol. 7 (1981) 229.

[34] M. Frenklach und H. Wang, Detailed mechanism and modeling of soot particle formation. In: H. Bockhorn (Hrsg.), Soot formation in Combustion: Mechanism and models of soot formation, Springer Verlag, Heidelberg S. 165-190 (1994).

[35] J. A. Miller and C. F. Melius, Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combustion and Flame* 91 (1992), S. 21-39.

[36] M. Frenklach und H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, 23rd Symposium (International) on Combustion, *The Combustion Institute*, Pittsburgh (USA), S. 2319 (1996).

[37] M. Hartmann, S. Lichtenberg, N. Hebben, Chan und O. Deutschmann, Experimentelle Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von Modellkraftstoffen unter definierten Randbedingungen, *Chemie Ingenieur Technik*; in Press.

[38] J. McKinnon and J. Howard, The role of PAH and acetylene in soot nucleation and growth, 23rd Symposium (International) on Combustion, T*he Combustion Institute,* Pittsburgh (USA), S. 1559 (1990)

[39] www.ir-spektroskopie.de

[40] R. Schwidernoch, Partialoxidation von Methan, *Diplomarbeit*, 2006.

[41] Hollas, Moderne Methoden in der Spektroskopie, Vieweg (1995).

[42] Volkmann, Handbuch der IR-Spektroskopie, VCH Weinheim (1972).

[43] Bruno Kolb, Gaschromatographie in Bildern-Eine Einführung, 2.Auflage, WILEY-VCH, 2002

[44] Leslie S. Ehre, John V. Hinshaw und Lutz Rohrschneider, Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie, Hüthig Verlag Heidelberg, 1993

[45] G. Schwedt, Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995

[46] Manfred Baerns, Hans Hofmann und Albert Renken, Chemische Reaktiontechnik, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1992

[47] T. Koerts, M. J. A. G. Deelen und R. A. van Santen, Hydrogen Formation from Methane by a Low-Temperature Two-Step Reaktion Squence, *Jornal of Catalysis* 138 (1992) 101.

[48] H. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz und C. K. Westbrook, A Comprehensive Modeling Study of iso-Ocatana Oxidation, *Combustion and Flame* 129 (2002) 253.

[49] http://www.icbm.de/∼mbgc/14422.html