

**Untersuchung zur Oxidation und Partialoxidation von  
Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und niederen  
Kohlenwasserstoffen an einem mit Rhodium beschichteten  
Katalysator in einer Staupunktströmung**

Diplomarbeit

von

**Julian Nicolaas Bär**

am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie  
der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Betreuer: MSc. Chem-Eng. Canan Karakaya

Bearbeitungszeit: 16.04.2011 – 17.10.2011



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbstständig 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 und Unterschrift



## Danksagung

Ich möchte zunächst Canan Karakaya für die gute Anleitung, Betreuung und unzählige Lektionen bezüglich der Vorbereitung, Durchführung und Präsentation wissenschaftlicher Arbeiten danken. Es war sehr aufschlussreich und kurzweilig, mit ihr über die Ergebnisse zu sprechen und deren Interpretation zu formulieren. Einen besonderen Dank möchte ich außerdem Claudia Diehm aussprechen, die mir in allen Belangen mit Rat und Tat zur Seite stand und mit ihren Hilfestellungen, Tipps und Korrekturen wesentlich zur Verschriftlichung dieser Arbeit beigetragen hat. Des Weiteren gilt mein Dank selbstverständlich auch Herrn Prof. Dr. Deutschmann, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Diplomarbeit im spannenden Bereich der katalytischen Partialoxidation anzufertigen. Schließlich möchte ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Deutschmann für ihre stets freundliche und hilfsbereite Haltung mir gegenüber danken.

Mein Dank gilt weiterhin meinen Mit-Diplomanden Meike Gotthardt, Mirja Enders, Tessa Wagner, Sabrina Conrad, Roland Schoch, Tobias Brunner, Lennart Brütsch, Frank Kuhn, Alexander Zellner und Joachim Reimer, die Karlsruhe für mich lebenswert machen.

Schließlich möchte ich meiner Familie danken, allen voran meiner Mutter Maria Bär und meinem Bruder Alexander Wolf, die mich während meines Studiums stets unterstützt haben, auch wenn die Zeiten schwierig waren. Ein letzter Dank gilt besonders meiner Freundin Rebecca Klinkig für Liebe, Beistand, Fürsorge und Verständnis während einer langen Studienzzeit.

Diese Arbeit ist meinem Vater Nicolaas Marinus Zoutendijk gewidmet, der während meines Studiums verstorben ist.



## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CPOX	Katalytische Partialoxidation
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition)
d.h.	das heißt
et al.	und andere (et alii)
etc.	und im übrigen (et cetera)
F.K.	Frank Kamenetskii
F/O	Brennstoff/Sauerstoff (Fuel/Oxygen)
Fa.	Firma
Gew-%	Gewichts-Prozent
Gl.	Gleichung
i.d.R.	in der Regel
inkl.	inklusive
MFC	Masseflussregler (Mass Flow Controller)
Mrd.	Milliarden
Mtoe	Megatonnen Öleinheiten
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s.o.	siehe oben
SLPM	Standard Liter pro Minute (standard liter per minute)
stöch.	stöchiometrisch
TWh	Terawattstunden
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
Vol-%	Volumen-Prozent
z.d.	zu deutsch



## Kurzfassung

Aufgrund des stetig steigenden Weltenergiebedarfs und der limitierten Vorräte der fossilen Energieträger, wie Erdöl und -gas, ist es erforderlich, bestehende Energiegewinnungsprozesse zu optimieren bzw. neue zu erforschen. Hierzu gehört die Verbesserung der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen an Rhodium bzgl. Kinetik, Ausbeute und Selektivität der gewünschten Produkte.

Die Kenntnis des oberflächenkinetischen Phänomens der katalytischen Zündung bei der Entwicklung von Reaktionsmechanismen für katalytische Prozesse, so auch bei der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen. Für die Detektion und Erforschung der katalytischen Zündung unter Ausschluss von Gasphasenreaktionen wird eine Staupunktströmungsanlage verwendet. Aufgrund der besonderen Anordnung des Katalysators und der Strömungsführung innerhalb dieses Reaktors sind die Variablen (Temperatur, Gaszusammensetzung) näherungsweise nur von dem Abstand zum Katalysator abhängig.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Zünd- und Löschexperimente der Oxidationen von Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Methan und Propan an Rhodium ermöglichen eine Interpretation des Oberflächenmechanismus vor, während und nach der katalytischen Zündung. Mit Hilfe von Grenzschichtmessungen und der Simulation dieser Grenzschicht können gängige Oberflächenreaktionsmechanismen auf ihre Gültigkeit überprüft werden.

Für das Zündverhalten der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an Rhodium wurde ein analoges Verhalten im Vergleich zu Platinkatalysatoren gefunden. Mit steigender Brennstoffkonzentration wird die Zündtemperatur größer. Ein gegenläufiges Verhalten wurde im Rahmen dieser Forschungsarbeit für Wasserstoff, Methan und Propan beobachtet. Das Zündverhalten von Wasserstoff an Rhodium ist demnach gegensätzlich zum Zündverhalten an Platin, was in der Literatur bisher nicht bekannt ist. Auf Basis dieser Ergebnisse können bestehende Reaktionsmechanismen der katalytischen Partialoxidation verschiedenster Brennstoffe bzgl. ihres Adsorptionsverhaltens an Rhodium verbessert werden.



# Inhaltsverzeichnis

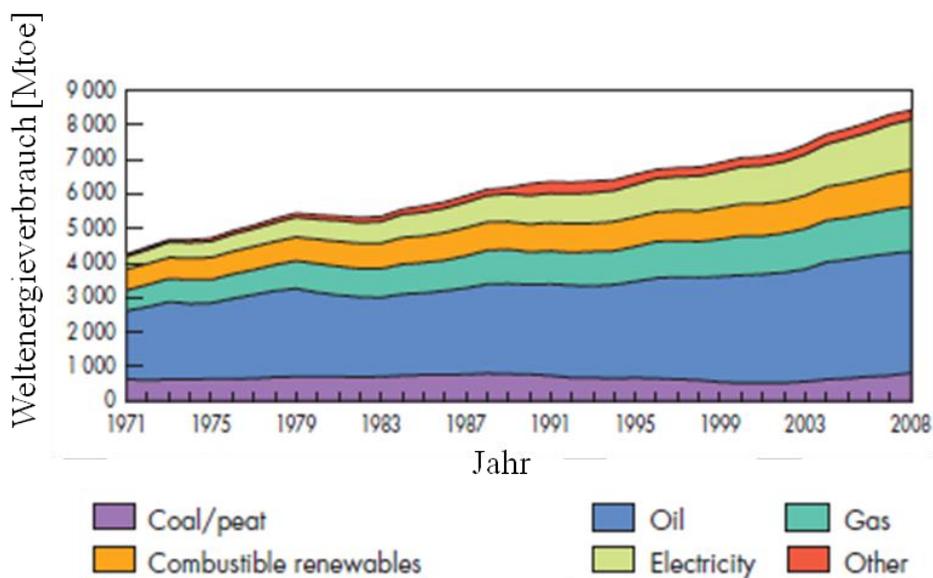
1	Einleitung .....	1
1.1	Hintergrund.....	1
1.2	Aufgabenstellung.....	6
2	Theoretische Grundlagen .....	7
2.1	Mechanismus der katalytischen Oxidation bzw. Partialoxidation von Methan .....	7
2.2	Katalytische Zündung.....	9
2.2.1	Experimentelle Anordnung .....	9
2.2.2	Abhängigkeit von Art und Konzentration des Brennstoffs .....	11
2.2.3	Abhängigkeit von der Art des Katalysatormetalls .....	12
2.3	Modellierung .....	14
2.3.1	Modellierung der katalytischen Zündung .....	14
2.3.2	Staupunktströmung.....	14
3	Experimente .....	19
3.1	Versuchsanlage.....	19
3.1.1	Gasdosierung.....	19
3.1.2	Reaktor .....	21
3.1.3	Verfahren der Probenentnahme.....	26
3.1.4	Analytik.....	27
3.2	Durchführung.....	29
3.2.1	Zünd- und Löschexperimente.....	29
3.2.2	Grenzschichtmessungen .....	30
3.2.3	Verkokungsmessungen.....	31
3.2.4	Präparation des Katalysators .....	31
3.3	Rasterelektronenmikroskopie .....	33
3.4	Auswertung.....	35
3.4.1	Kalibrierungsverfahren.....	35
3.4.2	Berechnungsmethode .....	37
4	Ergebnisse und Diskussion .....	40
4.1	CO-Oxidation .....	40

4.1.1	Zündexperimente.....	41
4.1.2	Löschexperimente .....	46
4.2	H <sub>2</sub> -Oxidation.....	49
4.2.1	Zündexperimente.....	49
4.2.2	Löschexperimente .....	53
4.3	Oxidation und Partialoxidation von CH <sub>4</sub> .....	55
4.3.1	Zündexperimente.....	55
4.3.2	Löschexperimente .....	59
4.3.3	Selektivitätsanalyse der Verkokungsmessung .....	60
4.4	Oxidation und Partialoxidation von C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	63
4.4.1	Zündexperimente.....	63
4.4.2	Selektivitätsanalyse der Verkokungsmessung .....	66
4.5	Katalysatorcharakterisierung durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	69
4.6	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	72
5	Modellierung.....	74
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	80
	Literaturverzeichnis.....	XI
	Anhang .....	XV

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund

Aufgrund der stetig steigenden Nutzung fossiler Brennstoffe sowie deren begrenzter Verfügbarkeit ist es erforderlich, die Energiegewinnung aus Kraftstoffen so effizient wie möglich zu gestalten. Allein in Deutschland ist der Energieumsatz im Jahr 2010 im Vergleich zum Vorjahr um 3,7 % angestiegen. In einem Forschungsbericht von Combarous und Prieur<sup>[1]</sup> wurde ein Weltjahresumsatz von 9600 Mtoe<sup>1</sup> im Jahr 2003 auf Basis einer Weltbevölkerung von 6,5 Mrd. Menschen berechnet, was einem Energiewert von 111,65 TWh/a entspricht. Hierbei hat Deutschland einen Anteil am Weltjahresumsatz in Höhe von ca. 4 % inne<sup>[2]</sup>. *Abbildung 1.1* zeigt die Entwicklung des Umsatzes von diversen Energieträgern vom Beginn der 1970er Jahre bis zum Jahr 2008. Der Anteil der fossilen Energieträger Kohle, Öl und Gas lag im Jahr 2008 bei 67 %<sup>[3]</sup>



*Abbildung 1.1: Entwicklung des Weltjahresumsatzes von 1971 bis 2008 in Mtoe bezogen auf Energieträger<sup>[3]</sup>*

Der Hauptgrund für diesen Trend ist, dass Entwicklungs- und Schwellenländer, wie Indien und China, ihren Energieumsatzwert jährlich stark vergrößern. So hat China beispielsweise

<sup>1</sup> Mtoe = Mega-Tonnen Öleinheiten

seinen Anteil am Weltjahresumsatz von 1973 bis 2008 mehr als verdoppelt<sup>[3]</sup>. Mit 3502 Mtoe ist Öl im Jahr 2008 der am häufigsten genutzte Energieträger, wobei 61,4 % des Öls für den Sektor Transport verwendet werden (vgl. *Abb. 1.2*). In diesem Sektor ist die Erforschung von effizienten Energiegewinnungsmethoden, wie zum Beispiel die Verbrennung der Ölfolgeprodukte (Benzin, Diesel, Kerosin, etc.), von großer Bedeutung. In diesem Bereich haben Einsparungen den größten Effekt auf den Gesamtumsatz.

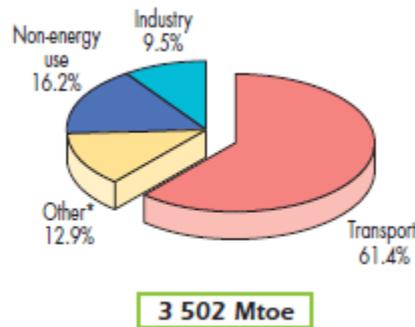
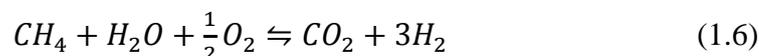


Abbildung 1.2: Aufteilung des Weltölsatzes in Umsatzsektoren im Jahr 2008<sup>[3]</sup>

Eine effiziente Methode zur Energiegewinnung aus Erdgasfolgeprodukten ist die katalytische Partialoxidation (CPOX) von Kohlenwasserstoffen zur Darstellung von Synthesegas. Dieses Gasmisch aus CO und H<sub>2</sub> ist ein wichtiges Zwischenprodukt u.a. zur Herstellung von Grundchemikalien. Von Synthesegas ausgehend kann beispielsweise Methanol (Gl. 1.1) oder, nach Abspaltung von CO, über das Haber-Bosch-Verfahren die wichtige Grundchemikalie Ammoniak (Gl. 1.2) dargestellt werden<sup>[4]</sup>.



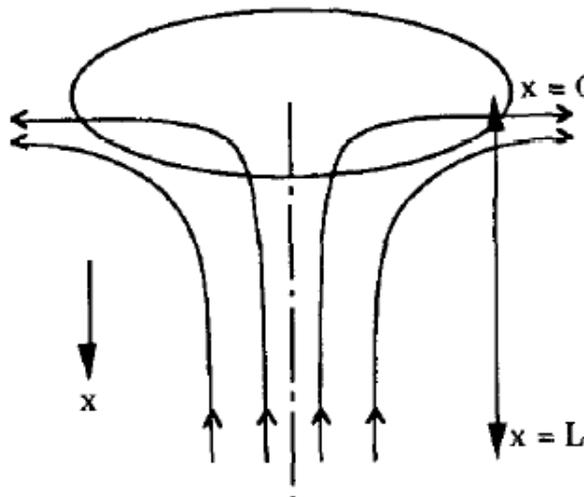
Ein Ausgangsmaterial für Synthesegas ist Methan, der Hauptbestandteil von Erdgas. Hierbei sind u.a. vier Syntheserouten möglich: Trockenreformierung (Gl. 1.3)<sup>[5-6]</sup>, Wasserdampfreformierung (Gl. 1.4)<sup>[7-10]</sup>, die katalytische Partialoxidation (Gl. 1.5)<sup>[11-15]</sup> und die autotherme Reformierung (Gl. 1.6)<sup>[16-17]</sup>.



In der Literatur wird auch über weitere Ausgangsprodukte für die Partialoxidation werden neben Methan auch aktuelle Kraftstoffe wie Ethanol<sup>[18-20]</sup> oder andere Alkohole<sup>[21]</sup>, iso-

Oktan<sup>[22-23]</sup>, Kerosin<sup>[24]</sup> und Diesel bzw. höhere Kohlenwasserstoffe<sup>[25-26]</sup> berichtet. Neben der Hauptanwendung der katalytischen Partialoxidation, der Darstellung von Synthesegas, wird auch über Syntheserouten von höheren Kohlenwasserstoffen zu Olefinen, Alkoholen und Ethern berichtet<sup>[27-29]</sup>. Mit dem gewonnenen Wasserstoff können beispielsweise mobile Brennstoffzellen in Kraft- oder Lastfahrzeugen in sogenannten Auxiliary Power Units (APU) zur Erzeugung von elektrischem Strom betrieben werden<sup>[30-31]</sup>.

Zur weiteren Optimierung oben genannter Prozesse und zum Verständnis der Interaktion zwischen Reaktionsgasen und dem Katalysator sind umfassende Kenntnisse bzgl. Kinetik und Mechanismen der komplexen Reaktionsnetzwerke erforderlich. Dabei werden idealisierte Laborreaktoren, wie z.B. der Staupunktströmungsreaktor, verwendet<sup>[6, 32]</sup>. In einem solchen Reaktor trifft das Gas senkrecht auf eine beheizbare katalytische Oberfläche, auf der es gleichmäßig abgeführt wird. (vgl. *Abb. 1.3*)



*Abbildung 1.3: Zeichnung der modellierten Staupunktströmung*<sup>[33]</sup>

Durch die gleichmäßige Beheizung der Oberfläche und einer begründeten Strömung mit hoher Geschwindigkeit ist die Gaszusammensetzung und Temperaturverteilung direkt an der Oberfläche ( $x = 0$ ) radial nahezu konstant. Die Gaszusammensetzung und die Temperatur sind somit lediglich abhängig von der Distanz zum Katalysator, was eine Berechnung dieser Variablen und des Strömungsfelds wesentlich vereinfacht. Der Einlass ( $x = L$ ) des Reaktors kann auf 30-80 °C thermostatiert werden, wodurch Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden können, die bei wesentlich höheren Temperaturen stattfinden. Auf diese Weise können oberflächenkinetische Reaktionsmechanismen unter Ausschluss von

Gasphasenreaktionen auf Gültigkeit überprüft werden (vgl. Kapitel 2.2). Technisch wurde der Reaktor von McGuire et al. realisiert (Abb. 1.4).

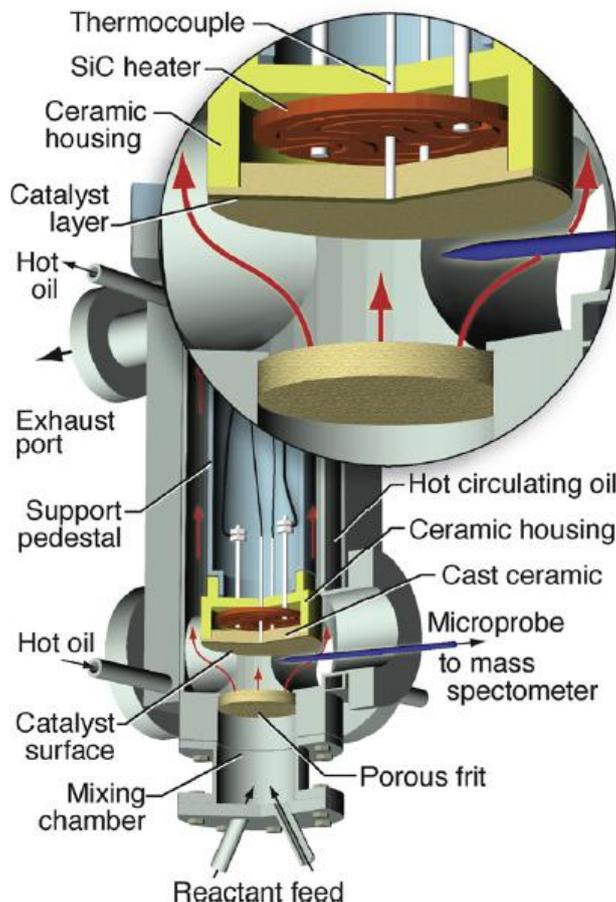


Abbildung 1. 4: Graphische Darstellung des technisch realisierten Staupunktströmungsreaktors von McGuire et al.<sup>[6]</sup>

Ein wichtiges oberflächenkinetisches Phänomen, das mit Hilfe dieses Reaktors untersucht werden soll, ist die katalytische Zündung. Sie stellt einen wesentlichen Bestandteil der Forschung auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen dar. Per Definition ist die katalytische Zündung der Punkt, an dem die von der chemischen Reaktion freigesetzte Wärme ausreicht, um die Temperatur des Systems ohne zusätzliches Heizen konstant zu halten<sup>[32]</sup>. Zündexperimente mit definiertem Sauerstoff zu Brennstoffverhältnis sind in der Literatur vor allem für Platin zu finden. Rinnemo et al.<sup>[34]</sup> untersuchte sowohl die Zündung der CO-Oxidation an Platin, in Kooperation mit Deutschmann et al.<sup>[35]</sup> zudem die der H<sub>2</sub>-Oxidation, ebenfalls an Platin. Zünd- und Löschexperimente der CH<sub>4</sub>-Oxidation und der H<sub>2</sub>-Oxidation wurden von Behrendt et al.<sup>[36]</sup> durchgeführt. Vesper et al.<sup>[37]</sup> erforschten das Zündverhalten der Oxidation von Methan, Ethan, Propan und Isobutan an Platin. Zusätzlich wurde die

Abhängigkeit der Zündtemperatur vom verwendeten katalytisch aktiven Metall (Pt, Pd, Rh, Ir) untersucht.

Im Gegensatz zu Platin sind umfassende Untersuchungen für Rhodiumkatalysatoren bezüglich Zündtemperatur von definierten Brennstoff/Sauerstoff-Mischungen rar. Obwohl Rhodium als Katalysator im Bereich der CPOX breite Anwendung findet, ist das Zündverhalten der Oberflächenreaktionen bei der katalytischen Oxidation von Brennstoffen nur unzureichend erforscht. Lediglich Veser et al.<sup>[37]</sup> untersuchten die Ethanoxidation an Rhodium, Vlachos et al.<sup>[38]</sup> die CO-Oxidation und H<sub>2</sub>-Oxidation, jedoch ohne Angabe des Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnisses.

## 1.2 Aufgabenstellung

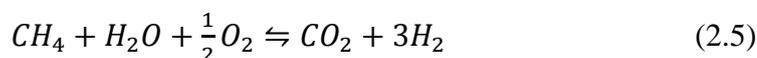
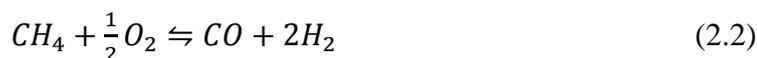
Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird das Zündverhalten der Oxidation verschiedener Brennstoffe an Rhodium untersucht. Hierzu wird die Zünd- und Löschtemperatur der Oxidation von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Methan und Propan als Funktion der Gaszusammensetzung an einem Rhodiumkatalysator in einem Staupunktströmungsreaktor gemessen. Für jede Reaktion werden Grenzschichtmessungen für eine ausgewählte Gaszusammensetzung durchgeführt, damit gängige Reaktionsmechanismen der betrachteten Oxidationen mit dem Programm SPIN auf ihre Gültigkeit überprüft werden können. Im Anschluss an die Grenzschichtmessungen werden für die Reaktionen von Methan und Propan mit Sauerstoff Verkokungsmessungen von ca. 6 h durchgeführt. Diese Verkokungsmessungen sollen die Veränderung im Umsatz der Reaktion im Zeitverlauf zeigen. Anhand dieser Untersuchungen kann zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen für die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen beigetragen werden. Zusätzlich werden die selbst präparierten Katalysatoren mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie auf Reproduzierbarkeit bzgl. Schichtdicke, Geometrie und Katalysatorpartikelverteilung untersucht.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Mechanismus der katalytischen Oxidation bzw. Partialoxidation von Methan

Im Folgenden wird der Mechanismus der Reaktion von Methan mit Sauerstoff an Katalysatoren mit Hilfe der bekanntesten Haupt- und Nebenreaktionen erläutert. Dieser Mechanismus ist prinzipiell auch auf die höheren Kohlenwasserstoffe anwendbar, obwohl bei diesen bei hoher Temperatur noch weitere Nebenreaktionen stattfinden können, wie die Dehydrierung zu Olefinen oder die Oxygenierung zu Alkoholen oder Ethern<sup>[27-28]</sup>.

Es können neben der Partialoxidation (Gl. 2.2) und der Totaloxidation von Methan (Gl. 2.1) auch Folgereaktionen mit den Produkten dieser Oxidationen erfolgen. Die Reaktion von Methan und dem Totaloxidationsprodukt Wasser ist als Wasserdampfreformierung (Gl. 2.3)<sup>[7-10]</sup> bekannt. Die Trockenreformierung mit dem anderen Totaloxidationsprodukt Kohlenstoffdioxid führt zu den gleichen Produkten (Gl. 2.4)<sup>[5-6]</sup>. Die autotherme Reformierung stellt eine Kombination aus Wasserdampfreformierung und Partialoxidation dar<sup>[16-17]</sup> (Gl. 2.5).



Aus den Produkten der Partialoxidation ist eine anschließende Oxidation zu den Produkten der Totaloxidation möglich (Gl. 2.6, Gl. 2.7). Die Ausbeute an Wasserstoff kann durch Zusatz von Wasser erhöht werden. Die sogenannte Wassergas-Shift-Reaktion konvertiert das Kohlenstoffmonoxid des Synthesegases zum Kohlenstoffdioxid und einem Äquivalent Wasserstoff (Gl. 2.8)<sup>[38-39]</sup>. Schließlich kann  $\text{CO}_2$  mit Kohlenstoffablagerungen am Katalysator in der Boudouard-Gleichgewichtsreaktion zu zwei Äquivalenten CO reagieren (Gl. 2.9).



Die Simulation des Oxidationsmechanismus des einfachsten Kohlenwasserstoffs umfasst demnach mindestens 9 Reaktionspfade. Aufgrund der Auflösung dieser katalytischen Reaktionen zu 38 Elementarreaktionen (vgl. *Anhang C, S. XXXIV*) an der katalytischen Oberfläche inkl. Adsorption und Desorption aller Reaktionsgase ist die Entschlüsselung des vollständigen Reaktionsmechanismus komplex. Da bei höheren Kohlenwasserstoffen noch weitere Reaktionspfade hinzukommen, vervielfacht sich die Anzahl der zu simulierenden Elementarschritte erheblich.

Zum besseren Verständnis einzelner Teilreaktionen, wie beispielsweise der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, ist es unumgänglich, diese Reaktionen einzeln zu betrachten und oberflächenmechanistische Untersuchungen durchzuführen. Die Grundlagenuntersuchungen zur katalytischen Zündung dieser Brennstoffe tragen dazu bei, den Mechanismus der Oxidation von Methan bzw. höheren Kohlenwasserstoffen besser zu verstehen.

## 2.2 Katalytische Zündung

Die Zündung einer chemischen Reaktion ist nach Rinnemo et al.<sup>[35, 40]</sup> definiert als der Übergang von einem kinetisch-kontrollierten Prä-Zündzustand zu einem transport-kontrollierten Post-Zündzustand bei einer katalytischen exothermen Reaktion darstellt. Damit eine Reaktion zündet, muss die sogenannte Frank-Kamenetskii-Zündbedingung (Gl. 2.1) erfüllt sein:

$$\gamma \equiv \frac{\frac{dQ_c}{dT}}{\frac{dQ_l}{dT}} > 1 \quad (2.1)$$

$\gamma$	<i>Frank-Kamenetskii-Faktor</i>	/
$Q_c$	<i>freigesetzte Reaktionswärmemenge</i>	<i>J</i>
$Q_l$	<i>Wärmeverlust</i>	<i>J</i>
$T$	<i>Temperatur</i>	<i>°C</i>

$Q_c$  bzw.  $Q_l$  sind die temperaturabhängigen Terme der freigesetzten Reaktionswärme bzw. der Wärmeverluste. Ist die Zündbedingung mit  $\gamma > 1$  erfüllt, so fällt das System in den Zündungszustand, da der Überschuss an Reaktionswärme im Vergleich zu den Wärmeverlusten das System erhitzt.

### 2.2.1 Experimentelle Anordnung

Prinzipiell werden in der Literatur zwei Arten von Reaktoren zur Untersuchung des katalytischen Zündverhaltens einer Reaktion verwendet. Zum einen wird eine Anordnung mit einer katalytischen Folie (oder eines Drahtes), die gleichzeitig Katalysator, Thermoelement und Heizung ist, für Grundlagenforschungen bzgl. Zündtemperaturbestimmung verwendet.<sup>[36-37, 41]</sup> Zum anderen kommt der Festbettreaktor zum Einsatz, der hauptsächlich verwendet wird, um den Zustand des Katalysators per in-situ-Spektroskopie zu erforschen<sup>[13, 42]</sup>. Zudem ist die Produktgasverteilung des Abgases in diesem Reaktor durch Verwendung einer zeitlich aufgelösten Analytik direkt detektierbar. Um eine katalytische Zündung in Form einer plötzlichen Änderung des Temperaturgradienten nachweisen zu können, bedarf es experimenteller Versuchsanlagen, die eine genaue Messung der Temperatur an der

katalytischen Oberfläche erlauben. Die Heizung sollte möglichst am Katalysator lokalisiert sein, damit Gasphasenreaktionen, die im Vorfeld der Oberflächenreaktionen stattfinden könnten, ausgeschlossen werden können. Meistens wird hierfür eine Anordnung verwendet, bei der das katalytische Metall in Form eines Drahtes <sup>[41]</sup> oder einer Folie <sup>[36-37]</sup> über Anlegen eines elektrischen Stroms als Widerstandheizung direkt beheizt wird, ohne einen Ofen zu benutzen. Anhand der schrittweisen Erhöhung der Oberflächentemperatur durch Einstellung der elektrischen Spannung kann der Zündpunkt bestimmt werden. Es kann ein plötzlicher Temperaturanstieg am Zündpunkt beobachtet werden. Die Versuchsanordnung mit Folie ist in *Abb. 2.1* dargestellt. Hier strömt das Reaktionsgas senkrecht zur Folie aus katalytisch aktivem Metall, wobei die Temperatur der Folie mit einem Thermoelement genau gemessen werden kann. Diese staupunktähnliche Anordnung minimiert die von Cho und Law <sup>[41]</sup> postulierte Abhängigkeit der Zündtemperatur von den Strömungseigenschaften. Hierzu gehört die Ausbildung einer Grenzschicht oder das Auftreten einer Rückvermischung im Nachstrom bei hohen Reynoldszahlen. Diese Phänomene können die Interpretation der experimentellen Daten erheblich erschweren.

Andererseits ist es wiederum möglich, die katalytische Zündung in einem Festbettreaktor, der mit einem elektrischen Ofen beheizt wird, zu untersuchen. Hier ist jedoch keine direkte Messung der Temperatur am Katalysator möglich, da entlang des Katalysators ein Temperaturgradient vorliegt. Als Zündpunkt kann hier der Punkt definiert werden, an dem sich die Produktgaszusammensetzung plötzlich ändert. Alternativ ist die Zündung der Punkt, ab dem der Reaktor autotherm, also ohne äußeres Beheizen durch den Ofen, betrieben werden kann. Der Vorteil des Festbettreaktors ist, dass er der technischen Anordnung näher kommt, die Produktzusammensetzungen genauer verfolgbar sind und der Zustand des Katalysators bzgl. Verkokung, Oxidationsstufe und Adsorptionsverhalten mit Hilfe von verschiedenen Spektroskopiearten in-situ charakterisiert werden kann. Allerdings sind die Entschlüsselung des Reaktionsmechanismus an der Oberfläche oder die Bestimmung der Zündtemperatur besser mit der Folien- bzw. Drahtanordnung zu bewerkstelligen.

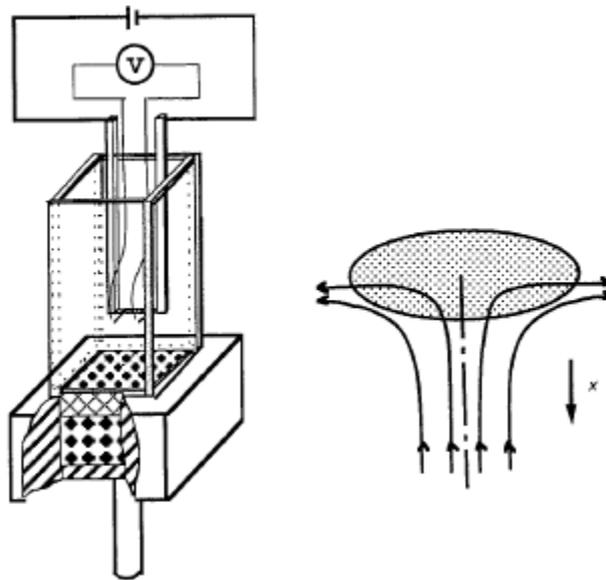


Abbildung 2.1: links: Zeichnung eines experimentellen Aufbaus zur Detektion der katalytischen Zündung von Behrendt et. al.<sup>[43]</sup>, rechts: Schema einer Staupunktströmung<sup>[43]</sup>

### 2.2.2 Abhängigkeit von Art und Konzentration des Brennstoffs

Aufgrund des unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens verschiedener Brennstoffe, wie Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, aber auch Kohlenstoffmonoxid, liegt es nahe, dass das Zündverhalten stark abhängig ist von der Art und der Konzentration des Brennstoffs. Dies wurde bereits in vielen Veröffentlichungen zu diesem Thema beschrieben. Bei einer steigenden Brennstoffkonzentration der gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden abnehmende Zündtemperaturen an Pt-Katalysatoren beobachtet<sup>[36-37, 41]</sup>. Für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe an Pt gilt die Annahme, dass Sauerstoffmoleküle aufgrund ihres größeren Haftkoeffizienten die Oberfläche vor der Zündung bedecken und mit steigender Temperatur desorbieren. Mit zunehmender Brennstoffkonzentration wird die Wahrscheinlichkeit größer, dass die zur Reaktion benötigten Brennstoffmoleküle adsorbieren, dissoziieren und mit dem Oberflächensauerstoff reagieren. Die Zündtemperatur wird mit steigendem Brennstoffgehalt im Reaktionsgas geringer, da die Wahrscheinlichkeit größer wird, dass Brennstoffteilchen freigewordene Adsorptionsplätze besetzen und eine Oberflächenreaktion stattfinden kann. Ein gegensätzlicher Trend in der Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Konzentration der Brennstoffe Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff oder Alkene wurde in den Forschungen von Rinnemo et al.<sup>[34]</sup>, Behrendt et al.<sup>[36]</sup>, sowie Cho und Law<sup>[41]</sup> gefunden. Als Hauptgrund wird der höhere Haftkoeffizient der Brennstoffe an Platin im Vergleich zum Sauerstoff angeführt. Hier ist die Oberfläche vor der Zündung mit Brennstoffmolekülen bedeckt, die mit steigender Temperatur desorbieren und freie Adsorptionsplätze für Sauerstoffmoleküle zur Verfügung

stellen. Mit steigender Brennstoffkonzentration in der Gasphase ist es unwahrscheinlicher, dass die zur Reaktion nötigen Sauerstoffmoleküle adsorbieren. Somit muss mehr Energie zugeführt werden, um die Reaktion zu initiieren, was sich anhand einer höheren Zündtemperatur beobachten lässt.

Es ist für die Oxidation des Brennstoffs nötig, dass die Moleküle an der Oberfläche adsorbiert sind, was dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus einer katalysierten Reaktion entspricht <sup>[44]</sup>. Für diese Reaktion müssen die Brennstoff- und die Sauerstoffmoleküle dissoziiert werden. Somit kann das Zündverhalten einer katalytischen Reaktion direkt mit der Stärke der intramolekularen Bindung korreliert werden. Am Beispiel der Oxidation der Kohlenwasserstoffe kann gezeigt werden, dass mit größerer C-H-Bindungsenergie mehr Energie zur Spaltung der Bindung nötig ist. Somit steigt die Zündtemperatur, was durch Experimente von Vesper et al. <sup>[37]</sup> an Pt-Katalysatoren belegt wurde.

### 2.2.3 Abhängigkeit von der Art des Katalysatormetalls

Das Adsorptionsverhalten der Reaktionsgase wurde im vorigen Unterkapitel bereits erläutert, jedoch sind für die Erforschung der Adsorption die Eigenschaften des Katalysatormetalls essentiell. In einer Studie von Ziauddin et. al. <sup>[45]</sup> wurden für die Ethanoxidation verschiedene Metalle verwendet, um die Zündtemperatur mit den Katalysatoreigenschaften korrelieren zu können. Hierbei wurde neben Pt, auch Pd, Rh, Ir, und Ni als Katalysator verwendet. In dieser Studie wurde beobachtet, dass sich die Zündtemperaturen für die gleiche Reaktion erheblich voneinander unterscheiden. <sup>[45]</sup> Der Grund hierfür ist in erster Linie die unterschiedliche Adsorptionsstärke der Metalle zu den Reaktanden. Des Weiteren können die Reaktanden die aktive Oberfläche des Metalls durch Verkokung oder Oxidbildung irreversibel vergiften, was zu höheren Zündtemperaturen führt. Dies ist abhängig von der Affinität des Metalls, eine Bindung zu den Reaktanden auszubilden.

Ziauddin et al. <sup>[45]</sup> zeigte weiterhin, dass die Zündtemperatur mit zunehmender Stärke der Sauerstoff-Metall-Bindung und zunehmender Oxidstabilität aufgrund der stärker vergiftenden Eigenschaften der Sauerstoffadsorption ansteigt.

Die Metalle Rh, Ir und Ni wechselwirken stark mit Sauerstoff, daher liegen die Zündtemperaturen für brennstoffarme („magere“) Bedingungen bei vergleichsweise hohen Werten. Ni bildet beispielsweise auch bei brennstoffreichen („fetten“) Bedingungen Oxide, welche die katalytische Oberfläche deaktivieren. Daher werden Rh, Ir und Ni in der Industrie

häufig mit brennstoffreichen Gasmischungen eingesetzt. Pt hingegen wird aufgrund seiner geringen Oxophilie im brennstoffarmen Bereich, aber auch im brennstoffreichen Bereich, nicht deaktiviert.

## 2.3 Modellierung

### 2.3.1 Modellierung der katalytischen Zündung

Die katalytische Zündung wird häufig in der Staupunktströmungsanordnung untersucht. Zur Simulation der katalytischen Zündung in der Staupunktströmung wird der heterogene Reaktionsmechanismus verwendet <sup>[33, 36, 46]</sup>, da Gasphasenreaktionen während der Zündung meist vernachlässigt werden können. Die Staupunktströmung bietet den Vorteil, dass das Problem eindimensional behandelt werden kann. Dies vereinfacht die Berechnung der Strömung erheblich (siehe *Kapitel 2.2.3*).

Trevino <sup>[46]</sup> fand für die Oxidation von Methan an Pt unter Verwendung der Reaktionskinetik von Schwiedernoch et al. <sup>[15]</sup> heraus, dass die Zündtemperatur stark von den Adsorptionsraten der Reaktanden abhängt.

Des Weiteren wurde von Deutschmann et al. <sup>[15, 47]</sup> die Partialoxidation von Methan mit Rh beschichteten Monolithen mit Hilfe von heterogenen und homogenen Reaktionsmechanismen simuliert. Es wurde hier beobachtet, dass die Oberfläche vor der Zündung größtenteils mit Sauerstoffmolekülen bedeckt war. Die Desorption von Sauerstoff, die durch hohe Temperaturen begünstigt wird, ist daher der reaktionsbestimmende Schritt der katalytischen Verbrennung. Somit werden aktive Zentren für die Adsorption von Methan nur bei höheren Temperaturen frei und die Zündung der Reaktion findet erst bei hohen Temperaturen statt.

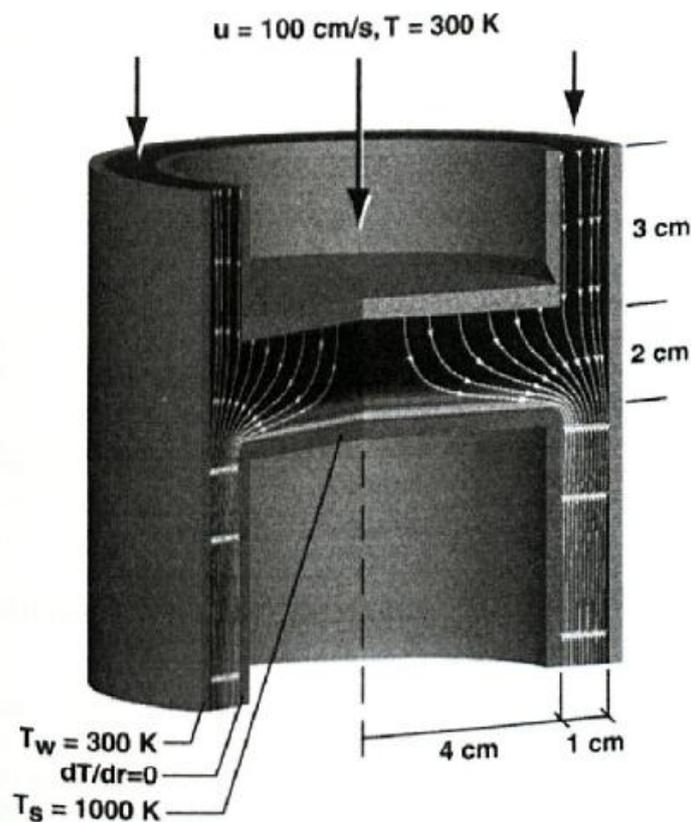
### 2.3.2 Staupunktströmung

Bei einer Staupunktströmung wird eine Strömung betrachtet, die senkrecht auf eine flache Oberfläche trifft (Vgl. *Abb. 1.3*, *Abb. 2.1*). Der Staupunkt ist in diesem Fall als der Punkt definiert, an dem die Strömungsgeschwindigkeit an der flachen Oberfläche Null beträgt <sup>[46]</sup>.

Zur Modellierung dieser Strömung wird angenommen, dass die Geschwindigkeitsverteilung gleichmäßig in axialer Richtung von  $x = 0$  bis  $x = L$  verläuft, wobei die radiale Strömungsgeschwindigkeit gleich Null gesetzt wird. Zudem wird eine ideal glatte Oberfläche ohne Ecken und Kanten angenommen. Dies erlaubt eine nulldimensionale Verteilung von Dichte, Impuls, Temperatur und Gaszusammensetzung an der Oberfläche. Somit können die Navier-Stokes-Gleichungen auf ein eindimensionales Problem reduziert werden <sup>[33]</sup>. Die Variablen, wie die Temperatur und die Gaszusammensetzung, sind in diesem Fall nur abhängig vom Abstand zur katalytischen Oberfläche.

Zur technischen Realisierung einer solchen, idealisierten Staupunktströmung ist es notwendig, die Oberfläche gleichmäßig zu beheizen und die Reaktorwände durch Thermostatierung auf einer bestimmten Temperatur zu halten. Durch die Abgrenzung des Gasverlaufs des Abgases durch Reaktorwände ist eine unendliche Ausbreitung des Gasmischs in alle Richtungen nicht möglich. Somit ist das Temperatur- und Konzentrationsprofil radial quasi konstant, was einer Grenzschicht-Staupunktströmung sehr nahe kommt. Ein Modellierungsbeispiel für einen Staupunktreaktor ist in *Abb. 2.2* dargestellt.

Die Simulation ist bei einem Unterdruck von 1/10 atm durchgeführt worden. Das Abgas wird um die Staupunktfläche herum abgepumpt, was zu einer höheren Strömungsgeschwindigkeit führt<sup>[48]</sup>. Nach diesem Vorbild ist der Staupunktreaktor der Arbeitsgruppe Deutschmann aufgebaut worden.



*Abbildung 2.2: Graphische Darstellung eines Modellierungsbeispiel eines staupunktähnlichen CVD-Reaktors.<sup>[48]</sup> Die Gase werden über eine Pumpe abgepumpt und mit dem speziellen Aufbau wird eine turbulenzfreie Umströmung der Staupunktfläche ermöglicht*

Die zur Modellierung gehörigen, vereinfachten Grenzschicht-Fundamentalgleichungen sind im Folgenden aufgelistet.<sup>[33, 48-49]</sup> Sie setzen sich zusammen aus der Massenerhaltung

(Gl. 2.2), der Impulserhaltung (aufgeteilt in radialer (Gl. 2.3) und axialer Richtung (Gl. 2.4)), der eindimensionalen Energieerhaltung unter Vernachlässigung der Wärmestrahlung (Gl. 2.5) und der eindimensionalen Spezieserhaltung (Gl. 2.6). Für die Berechnung des Gaszustands wird die allgemeine Gasgleichung (Gl. 2.7) verwendet.

Massenerhaltung

$$\frac{\partial \rho u}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial r \rho v}{\partial r} = 0 \quad (2.2)$$

Axiale Impulserhaltung

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu \cdot r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (2.3)$$

Radiale Impulserhaltung

$$0 = \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2.4)$$

Energieerhaltung (1-D, ideales Gas)<sup>[48]</sup>

$$\rho u c_p \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{p,k} \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{k=1}^K h_k M_k \dot{\omega}_k \quad (2.5)$$

Spezieserhaltung (1-D)<sup>[48]</sup>

$$\rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} (\rho Y_k V_k) + M_k \dot{\omega}_k \quad (k = 1, K) \quad (2.6)$$

Zustandsgleichung für ideale Gase

$$p = \rho R T \sum_{k=1}^K \frac{Y_k}{M_k} \quad (2.7)$$

$\rho$	<i>Dichte</i>	$\text{kg m}^{-3}$
$u$	<i>axiale Geschwindigkeit</i>	$\text{m s}^{-1}$
$z$	<i>axiale Koordinatenachse</i>	$\text{m}$
$r$	<i>radiale Koordinatenachse</i>	$\text{m}$
$v$	<i>radiale Geschwindigkeit</i>	$\text{m s}^{-1}$
$p$	<i>Druck</i>	$\text{Pa}$
$\mu$	<i>dynamische Viskosität</i>	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$

$c_p$	<i>spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck</i>	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$h_k$	<i>spezifische Enthalpie der Spezies <math>k</math></i>	$J\ kg^{-1}$
$\lambda$	<i>Wärmeleitfähigkeit</i>	$W\ K^{-1}\ m^{-1}$
$Y_k$	<i>Massenbruch der Spezies <math>k</math></i>	/
$V_k$	<i>Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies <math>k</math></i>	$m\ s^{-1}$
$M_k$	<i>Molekulargewicht der Spezies <math>k</math></i>	$kg\ mol^{-1}$
$\dot{\omega}_k$	<i>Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies <math>k</math></i>	$mol\ m^{-3}\ kg^{-1}$
$R$	<i>allgemeine Gaskonstante</i>	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$



## 3 Experimente

### 3.1 Versuchsanlage

Ein Schema der für die durchgeführten Experimente verwendeten Versuchsanlage ist in *Abb. 3.1* gezeigt. Im Folgenden werden die vier Hauptkomponenten der Anlage, die Gasdosierung, der Reaktor, die Probenentnahme und die Analytik, näher beschrieben.

#### 3.1.1 Gasdosierung

Die Produktnamen und die entsprechenden Reinheiten des Hauptanteils der verwendeten Gase, welche ausschließlich von der Firma Air Liquide bezogen werden, sind in *Tabelle 3.1* dargestellt.

*Tabelle 3.1: Produktnamen und Reinheiten der verwendeten Gase. Entnommen aus jeweiligem Produktdatenblatt des Herstellers Air Liquide*

Gas	Produktname	Reinheit [Vol-%]
Argon	Ar N46	> 99,996
Sauerstoff	LASAL 2003	> 99,95
Kohlenstoffmonoxid	CO N37	> 99,97
Wasserstoff	H <sub>2</sub> N50	> 99,999
Methan	CH <sub>4</sub> N45	> 99,995
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N35	> 99,95

Mit Hilfe thermischer Masseflussregler (Fa. Bronkhorst) werden die Reaktionsgase dosiert. Der jeweilige gasförmige Brennstoff wird mit dem Trägergas Argon vermischt und in die Mischkammer des auf 40 °C vortemperierten Reaktors geleitet, wo sie mit Sauerstoff durchmischt werden. Bei Bedarf können die Rohrleitungen auf bis zu 150 °C beheizt werden, damit Kondensation von Flüssigkeiten an den Rohrwänden ausgeschlossen werden kann. Die Rohrheizungen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht benötigt, da nicht mit Flüssigkeiten gearbeitet wird. Nachdem die Gase die Mischkammer durchlaufen haben, gelangen sie in den eigentlichen Reaktor, in dem sie mit einer Strömungsgeschwindigkeit von bis zu 0,80 m/s auf den Katalysator geleitet werden, beim Auftreffen ist die axiale Geschwindigkeitskomponente an der Oberfläche null.

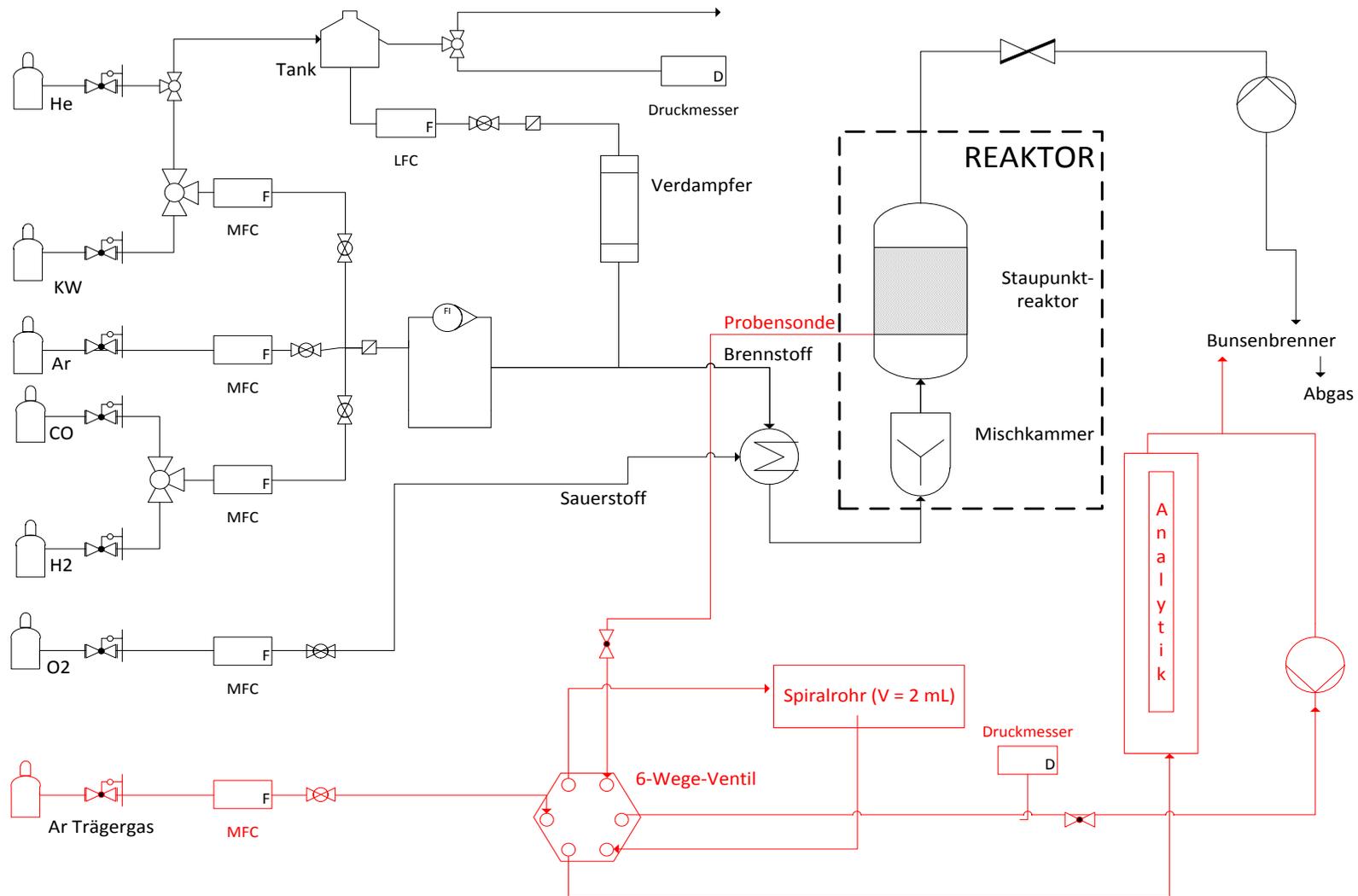
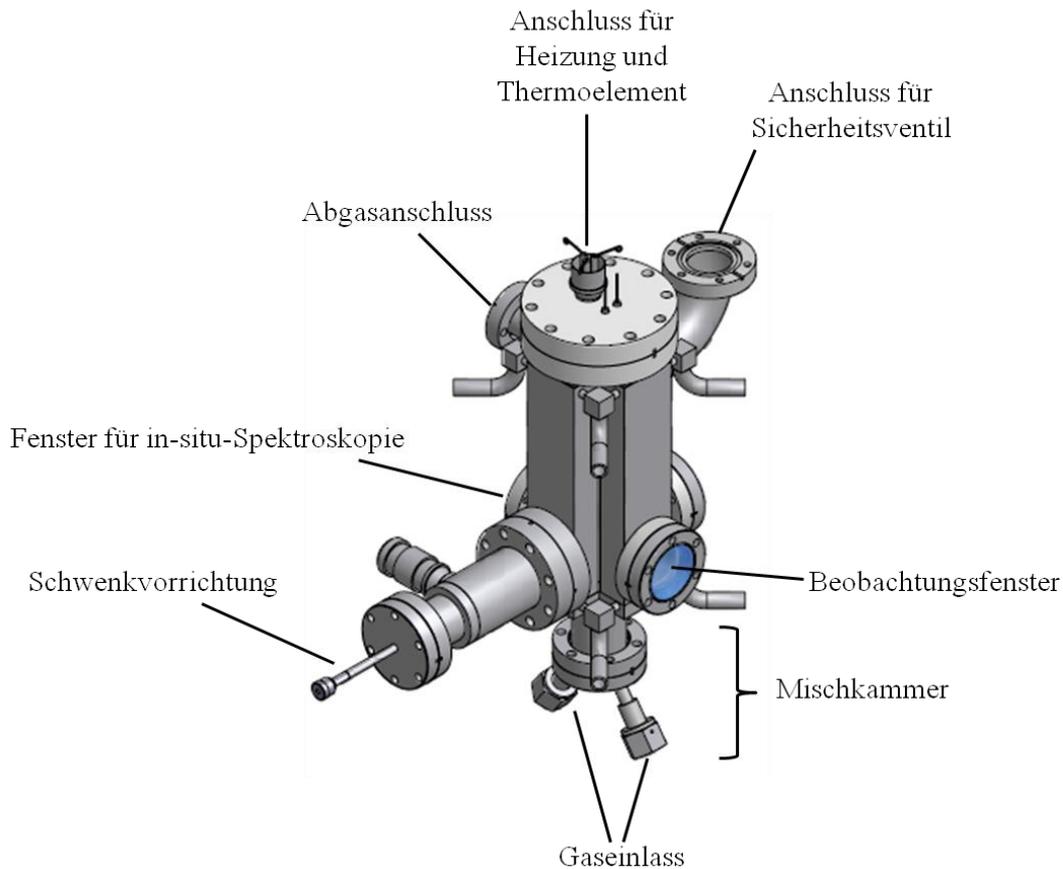


Abbildung 3.1: Fließschema der Versuchsanlage, die Probenentnahme ist in rot eingezeichnet

### 3.1.2 Reaktor

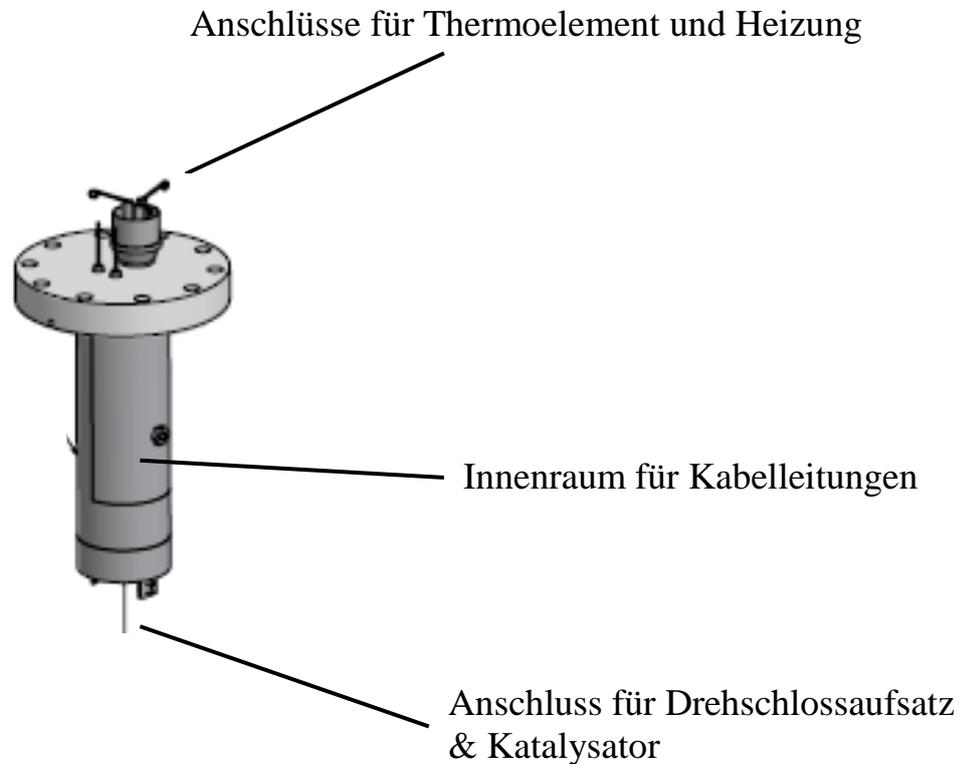
Zunächst wird der Reaktor anhand der schematischen Darstellung aus *Abb. 3.2* näher beschrieben. Anschließend wird kurz auf den Innenteil des Reaktors (*Abb. 3.3*) eingegangen, bevor die vier Hauptkomponenten des Reaktors, die Mischkammer, der Katalysator, die Heizung und die Mikrosonde, im Detail vorgestellt werden.



*Abbildung 3.2: Darstellung des Staupunktströmungsreaktors*

Die Reaktionsgase werden in einer vorgeschalteten Mischkammer optimal vermischt, bevor sie senkrecht zur Katalysatoroberfläche auf den selbst präparierten Katalysator auftreffen. Zur Regelung des Drucks innerhalb des Systems und zur Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit ist der Reaktor am Abgasanschluss an eine Pumpe angeschlossen. Diese wird mit einem Drosselventil reguliert. Eine Quarz-Mikrosonde, die über ein 6-Wege-Ventil an eine weitere Pumpe angeschlossen ist, kann über die Schwenkvorrichtung relativ zur Oberfläche sowohl axial als auch radial bewegt werden. Die Gase werden mit der Mikrosonde per Unterdruck angesaugt. Daher ist eine Auflösung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des Abstands zur Katalysatoroberfläche möglich. Die Lage dieser Mikrosonde zum Katalysator kann durch ein Beobachtungsfenster betrachtet werden. Der genaue

Mechanismus der Probenentnahme wird im *Kapitel 3.2.2* detailliert erklärt. Das gesamte Abgas wird schließlich einem Bunsenbrenner zugeführt, der die unverbrannten Reaktionsgase vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert.



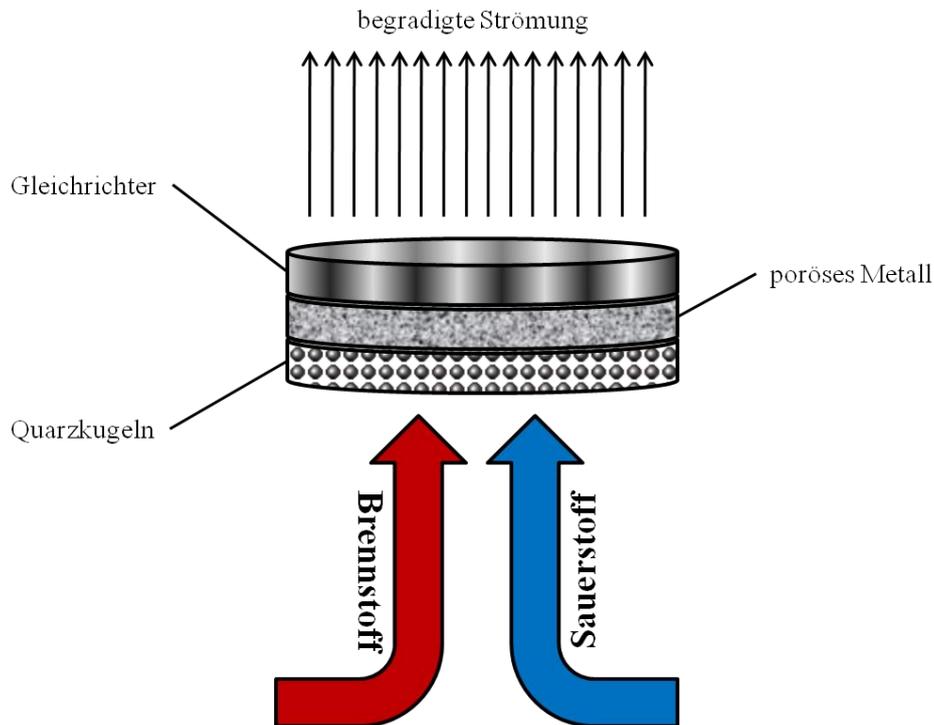
*Abbildung 3.3: Zeichnung des Innenteils des Staupunktreaktors*

Die Verbindung von Katalysator und Innenteil des Reaktors wird durch ein Drehschlossaufsatz (Fa. Ceramico Inc.) aus Keramik ermöglicht. Als Verbindungsmaterial zwischen dem Aufsatz und dem Katalysator wird aushärtende, hochoberflächstabile Aluminiumoxidkeramik „Resbond 989“ von der Firma Cotronics Corporation verwendet. Zur Herstellung der elektrischen Verbindung zum Temperaturregler werden Hochtemperaturkabel bzw. Kupferdrähte verwendet, die durch den Innenraum des Reaktors nach oben zu den Außenanschlüssen verlaufen.

Im Folgenden wird auf die Kernkomponenten des Reaktors, die Mischkammer, den Katalysator, die Heizung und die Mikrosonde genauer eingegangen.

## i. Mischkammer

Eine Skizze der Mischkammer ist in *Abbildung 3.4* gezeigt. Die Mischkammer ermöglicht eine optimale Vermischung der Brennstoff- und Sauerstoff-Komponenten, die getrennt in die Mischkammer eingeleitet werden.



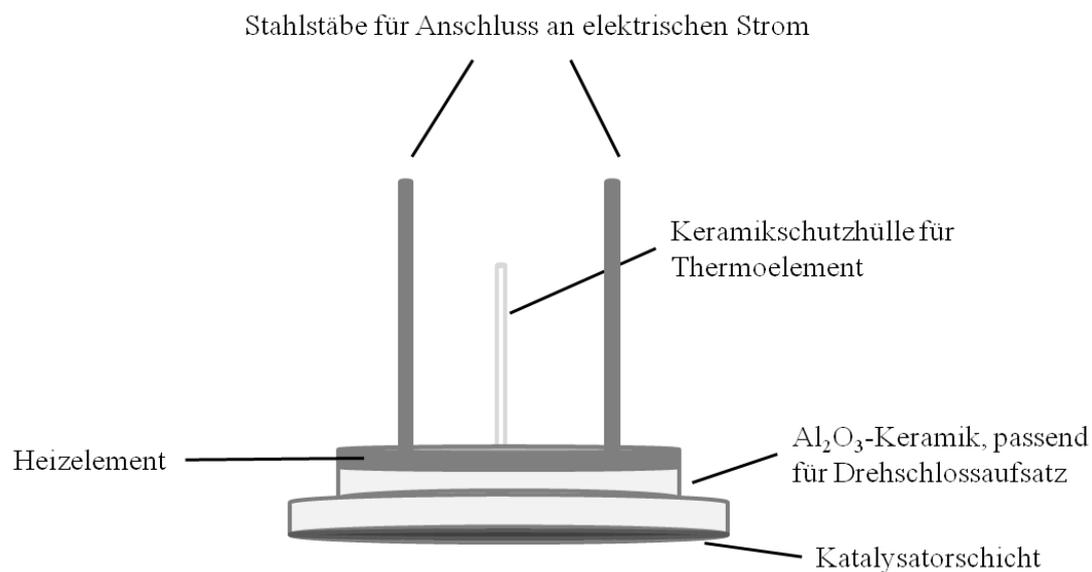
*Abbildung 3.4: Schematisches Modell der Mischkammer*

Nach der Einleitung der Gase in die Mischkammer durchlaufen diese eine Aufschüttung von Quarzkugeln (25 mL, Durchmesser der Kugeln = 2 mm, Fa. QCS GmbH). Danach durchströmen die Gase ein 0,125 Zoll dickes Metall mit einer Porosität von ca. 100  $\mu\text{m}$  (rostfreier Stahl Typ 316L, CrNiMo-legiert, Fa. Mott Corporation). Schließlich wird die Strömung durch einen wabenförmigen Gleichrichter (rostfreier Stahl Typ 304L, CrNi-legiert, Fa. Indy Honeycomb; Durchmesser der Waben = 1/32 Zoll) mit einer Dicke von 1,475 Zoll geleitet, der die Strömung glättet. Die Möglichkeit einer katalytischen Reaktion wird auf diesen Materialien minimiert, indem die Mischkammer für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente auf ca. 40 °C thermostatiert wird. Die begradigte Strömung wird so ausgerichtet, dass das Gas senkrecht zum Katalysator fließt.

ii. Katalysator

Zunächst wird kurz der Aufbau des Katalysatorteils erläutert. Auf die Präparation des Katalysators wird in *Kapitel 3.2.4* eingegangen. Im folgenden Unterkapitel wird das Heizelement erläutert.

Der Katalysator muss in einer bestimmten Form hergestellt werden, damit dieser genau in den Drehschlossaufsatz passt. In diesem Aufsatz sind drei Löcher gebohrt worden, um die Stahlstäbe des Heizelements und die Thermoelementleitungen einsetzen zu können. Eine grobe Skizze des Aufbaus ist in der *Abbildung 3.5* zu finden.



*Abbildung 3.5: Skizze des Aufbaus des Katalysators*

Das Heizelement wird auf die Keramikform des Katalysators gelegt. Darauf wird Quarzwolle als Isolierungsmaterial ausgelegt, um die Kabel im oberen Teil des Innenreaktors vor Hitze zu schützen. Die Schutzhülle für die Thermoelemente dient der optimalen Führung der Kabel aus dem Inneren der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik in den Innenraum des Reaktors.

iii. Heizung

Das 3 mm dicke Heizungselement wurde speziell für diesen Reaktor entworfen. Seine spezielle Form ermöglicht eine gleichmäßige Beheizung der Katalysatoroberfläche. Er besteht aus dem Material Kanthal A1, einer ferritischen FeCrAl-Legierung (Fa. Sandvik Materials

Technology). Das Material hat eine hohe Temperaturbeständigkeit von bis zu 1400 °C sowie einen elektrischen Widerstand von ca. 1,3  $\Omega$ . Die Heizung wird an einen Temperaturregler angeschlossen, mit dem zwei Temperatursteuerungsarten möglich sind. Zum einen kann die Steuerung manuell erfolgen. Es wird in diesem Modus ein definierter Prozentsatz der Maximalspannung ausgegeben, welche bei 20 V liegt. Die Spannung und somit die resultierende Heizleistung wird so lange konstant gehalten, bis der Prozentsatz neu eingestellt wird. Zum anderen kann der automatische Modus verwendet werden, bei dem eine Temperatur festgelegt wird. Es wird automatisch die Spannung ausgegeben, die ausreicht, um die fixierte Temperatur konstant zu halten. Der Vorteil dieser Methode ist, dass das System Temperaturschwankungen automatisch kompensieren kann.

#### iv. Mikrosonde

Eine Skizze der Quarz-Mikrosonde ist in *Abbildung 3.6* dargestellt. Die Quarz-Mikrosonde wurde eigens für den Staupunktreaktor von der Fa. Hilgenberg angefertigt. Innerhalb der Sonde befindet sich ein 50  $\mu\text{m}$  breites Rohr, durch welches die Gasprobe durch Anlegen eines Unterdrucks angesogen wird. Die Mikrosonde befindet sich 0,8 cm entfernt vom Mittelpunkt des Katalysators. Die Breite der Mikrosonde beträgt 3 mm. Sie ist an eine hydraulische Bewegungsvorrichtung angeschlossen, die es ermöglicht, den Abstand der Sonde zur Katalysatoroberfläche mit einer Genauigkeit von bis zu 0,5 mm zu vergrößern bzw. zu verkleinern.

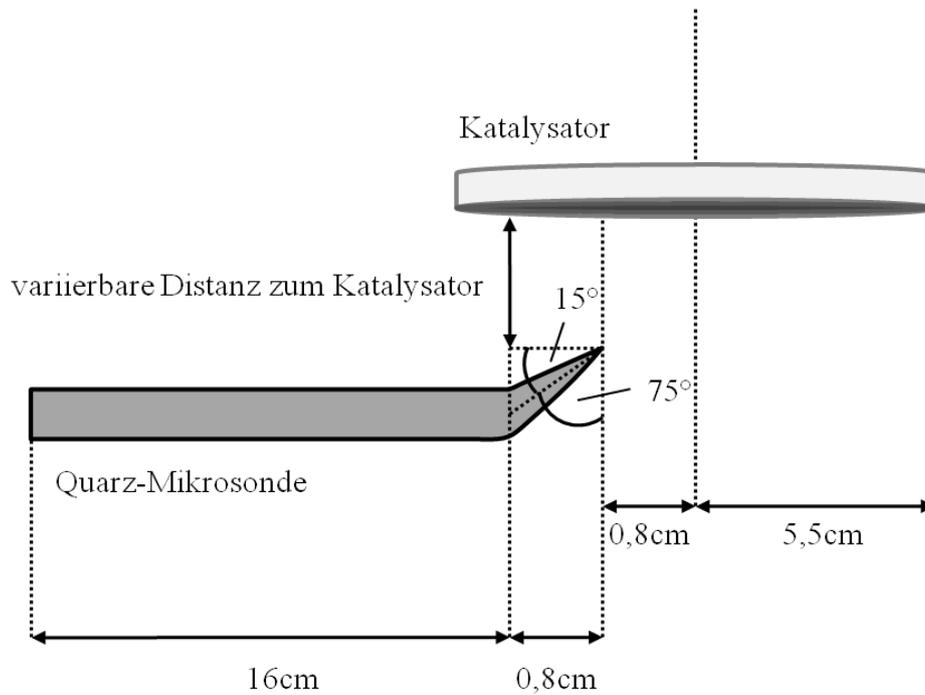


Abbildung 3.6: Quarz-Mikrosonde (nicht maßstabsgetreu) mit Maßangaben

### 3.1.3 Verfahren der Probenentnahme

Die Probenentnahme relativ zur Katalysatoroberfläche erfolgt über die Mikrosonde, die an ein 6-Wege-Ventil (Fa. Valco Instruments Inc.) angeschlossen ist. Im „Load“-Modus (vgl. Abb. 3.7, rechts) wird das Gas aus dem Reaktor (Sample) in eine Probenschleife mit definiertem Volumen (Sample Loop) expandiert, das wiederum an eine Pumpe (Vent/Waste) angeschlossen ist. Die Menge kann über die Variierung des Drucks durch die Kugelventile innerhalb dieses Rohrs eingestellt werden. Nach Umstellen in den „Inject“-Modus wird die Probe mit Argon als Trägergas (Carrier/Mobile Phase) in die Analytik (Column) gespült (Abb. 3.7, links). Hierbei muss der Weg zwischen Probensonde und Pumpe unterbrochen werden, da die Pumpe sonst Gas aus dem Reaktor ansaugen würde. Dies würde zu einer starken Veränderung des Strömungsfeldes, und somit auch der örtlichen Gaszusammensetzung, innerhalb des Reaktors führen. Das Konzentrationssignal der Analytik wird gegen die Zeit aufgetragen. Das Signal entspricht einer Gauß-ähnlichen Funktion, die durch Integration mit der Stoffmenge der detektierten Spezies korreliert werden kann (Vgl. Kapitel 3.4).

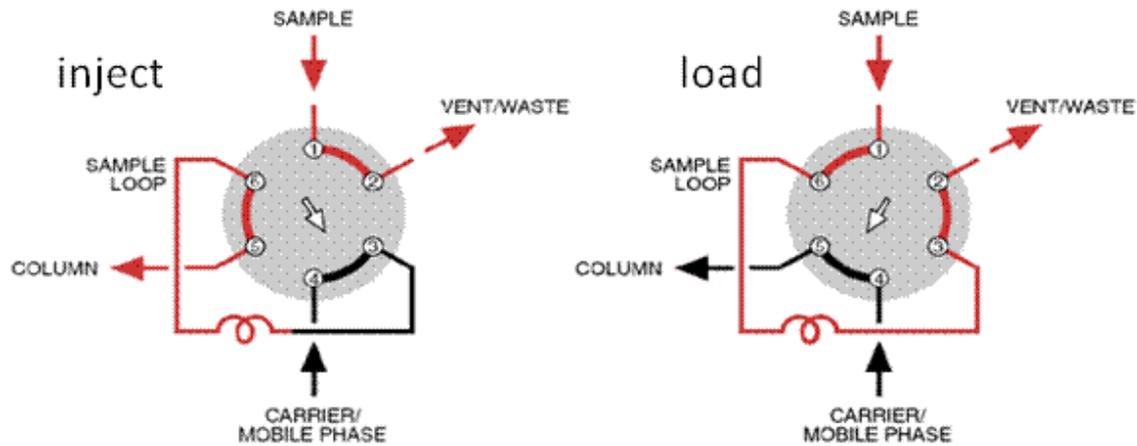


Abbildung 3.7: Darstellung beider Positionen des 6-Wege-Ventils: rechts: „Load“-Modus; links: „Inject“-Modus; Quelle: <http://www.vici.com/support/app/app11j.php>, Stand: 20.09.2011

### 3.1.4 Analytik

Das Probegas, welches über die Mikrosonde in eine Probenschleife mit definiertem Volumen angesogen wird, wird mit Argon als Trägergas pulsweise in die Analytik gespült. Das Gas wird in ein Sektorfeld-Massenspektrometer (H-Sense, Fa. MS 4) zur zeitlichen Detektion von Wasserstoff bzw. in ein Prozess-Fourier-Transformiertes-Infrarot-Spektrometer (FTIR, Multigasanalyser MG 2030, Fa. MKS Instruments) zur Detektion von IR aktiven Spezies, wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und niederen Kohlenwasserstoffen, geleitet. Zur Analyse des Sauerstoffgehalts der Probe wird ein Quadrupol-Massenspektrometer (Air-Sense, Firma V + F Analysetechnik) verwendet, das dem FTIR-Spektrometer nachgeschaltet ist. Das Abgas wird nach der Analytik einem Bunsenbrenner zugeführt, um unvollständig verbrannte Gase zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu oxidieren.

Für diese Arbeit wurde mit drei verschiedenen Schaltweisen der Analytik gearbeitet, um die Wege für die Gase in die Analytik möglichst gering zu halten. Für die Untersuchung der  $\text{CO}$ -Oxidation wurde ausschließlich die Air-Sense verwendet (Anordnung A). Anordnung B (Abb. 3.8) hingegen wurde für die  $\text{H}_2$ -Oxidation entworfen, in der Air-Sense und H-Sense parallel geschaltet sind. Zur Untersuchung der Oxidation der niederen Kohlenwasserstoffen wurde Anordnung C (Vgl. Abb. 3.8), in dem das FTIR der Air-Sense vorgeschaltet ist, aufgebaut.

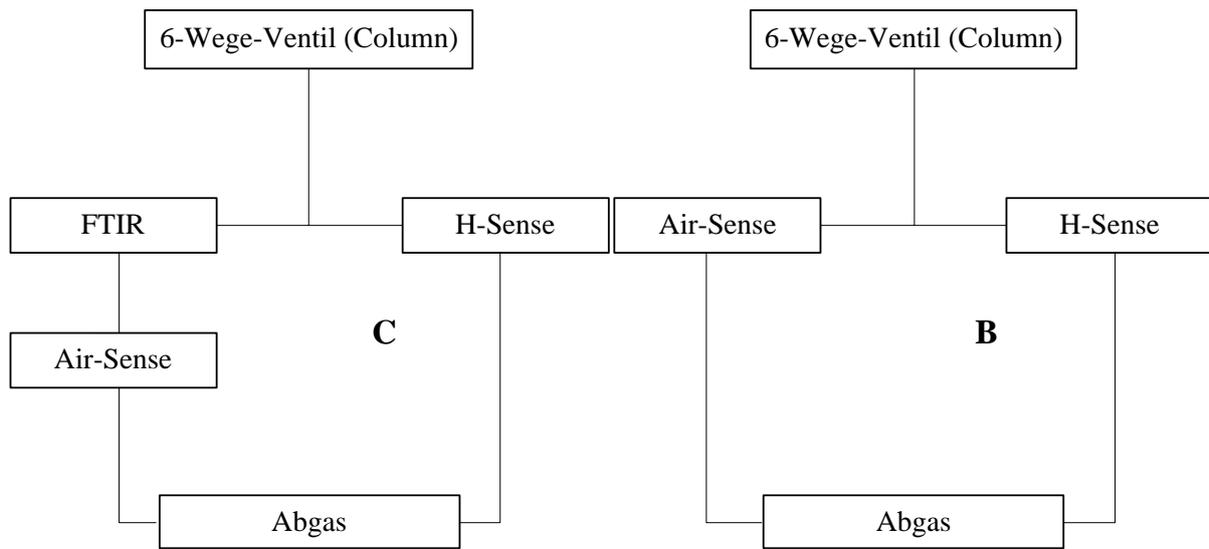


Abbildung 3.8: Anordnungen B und C der Analytik, welche an das 6-Wege-Ventil (Column, Abb. 3.7) angeschlossen ist

## 3.2 Durchführung

Für alle im folgenden beschriebenen Experimente wird in Anlehnung an die Literatur <sup>[36]</sup> die Größe  $\alpha$  (Gl. 3.1) eingeführt, die in dieser Arbeit alle dargestellten Gaszusammensetzungen darstellen soll.

$$\alpha = \frac{P_{\text{Brennstoff}}}{P_{\text{Brennstoff}} + P_{\text{Sauerstoff}}} \quad (3.1)$$

$\alpha$	Gaszusammensetzung	/
$p_k$	Partialdruck der Spezies $k$	bar

Es wurden für die Reaktionen von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Methan und Propan mit Sauerstoff drei verschiedene Experimente durchgeführt, die in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert werden.

### 3.2.1 Zünd- und Löschexperimente

Zum Detektieren der Zündung der Oberflächenreaktionen von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Methan und Propan mit Sauerstoff wird die Temperatur des Systems schrittweise erhöht. Hierfür wird über die manuelle Temperatursteuerungsart des Temperaturreglers (Vgl. Kapitel 3.1.2) bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts ein definierter Prozentsatz der Heizleistung  $P$  an die Widerstandsheizung angelegt. Das Verhältnis  $a$  stellt die Temperatursteigerungsrate des Systems dar.

$$a = \frac{\Delta T}{\Delta P} \quad \left[ \frac{^{\circ}\text{C}}{\%} \right] \quad (3.2)$$

$a$	Temperatursteigerungsrate	$^{\circ}\text{C}/\%$
$P$	Prozentsatz der Heizleistung von Maximalleistung	%
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$

Die Leistungsschritte  $\Delta P$  werden so gewählt, dass die Steigung  $a$  konstant bleibt. Bei Erreichen des stationären Punktes, also bei Einstellung einer konstanten Temperatur, wird die Temperatur  $T$  aufgezeichnet. Die Spannung wird in dem Maße weiter erhöht, dass die Oberflächentemperatur um  $\Delta T \sim 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zum vorigen Messpunkt steigt. Der

Wertebereich für  $a$  liegt während der schrittweisen Erhöhung der Temperatur im Prä- und im Post-Zündzustand zwischen  $100 < a < 300$ .

Dieser Vorgang wird so lange wiederholt bis Wärme aus der chemischen Reaktion freigesetzt wird. Für den sogenannten Zündpunkt ist  $a \gg 100$ , was sich durch einen plötzlichen Anstieg der Temperatur beobachten lässt. Nach Erreichen des oberen Zündpunktes (Vgl. Abb. 3.9) werden zwei bis drei weitere Punkte gemessen. Bei ausgewählten Reaktionen werden die gleichen Punkte rückläufig nochmals aufgenommen, um mögliches Hystereseverhalten der gezündeten Reaktion, sowie den Löschpunkt (Vgl. Abb. 3.9) zu bestimmen. Zusätzlich wird zur Berechnung des Umsatzes direkt nach bzw. zwei Messpunkte nach der Zündung der Reaktion die Gaszusammensetzung gemessen. An einem Beispiel in Abb. 3.9 wird gezeigt, wie eine typische Zünd- und Löschkurve bei Auftragung der Oberflächentemperatur gegen die Heizleistung mit Hystereseverhalten aussieht.

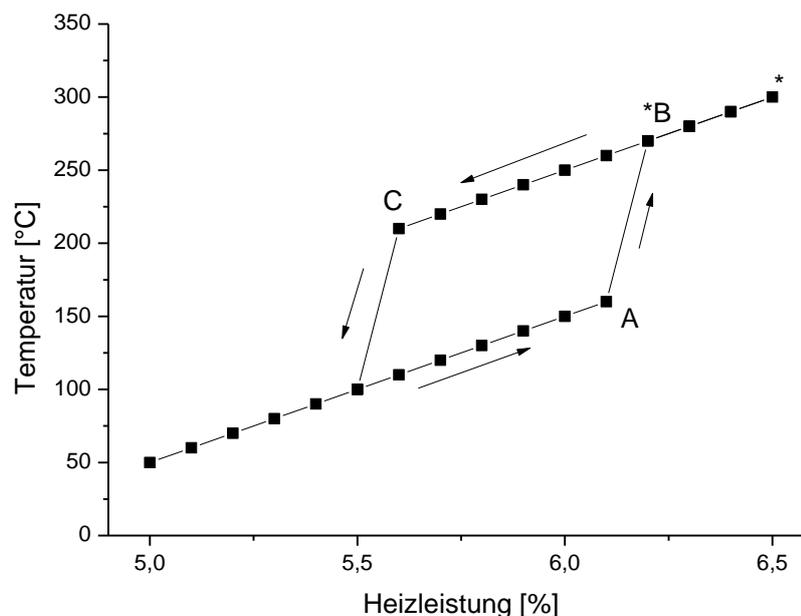


Abbildung 3.9: Allgemeiner Verlauf einer Zünd- und Löschkurve mit Hystereseverhalten; A: unterer Zündpunkt, B: oberer Zündpunkt, C: Löschpunkt, \*: an dieser Position werden Umsatzmessungen durchgeführt

### 3.2.2 Grenzschichtmessungen

Mit der beweglichen Mikrosonde ist eine Aufnahme der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des Abstands zur Oberfläche möglich. Nachdem das Strömungsprofil seinen stationären Zustand erreicht hat, was in der Regel nach 2-3 min der Fall ist, kann die Probe entnommen werden. An jeder Position wird bei gleicher Oberflächentemperatur mindestens

zwei Mal die Gaszusammensetzung gemessen und das Ergebnis gemittelt. Nach der Messung wird die Mikrosonde um 0,5 mm vom Katalysator weg bewegt und der Vorgang bis zu einem Abstand von 10 mm zur Oberfläche fortgeführt. Falls bei geringerem Abstand die Einlassbedingungen erreicht sind, wird auf die Messung weiterer Punkte verzichtet.

Die experimentellen Ergebnisse der Grenzschichtmessungen werden mit verschiedenen von der Arbeitsgruppe Deutschmann entwickelten Reaktionsmechanismen via SPIN (Fa. Reaction Design Inc., vgl. *Kapitel 5*) simuliert. Basierend auf diesen Ergebnissen können die Reaktionsmechanismen der Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff verbessert werden.

### 3.2.3 Verkokungsmessungen

Zur Beobachtung der Verkokungseffekte während der (Partial-)Oxidation von Kohlenwasserstoffen wird eine Verkokungsmessung von ca. 6 h durchgeführt, die direkt im Anschluss an die Grenzschichtmessung stattfindet. Hierbei wird jede halbe Stunde die Gaszusammensetzung an der Katalysatoroberfläche gemessen. Bei der Verkokung sind Schwankungen der Produktkonzentrationen sowie der Temperatur zu erwarten. Um die Temperaturschwankungen bestimmen zu können, wird die Heizleistung konstant gehalten. Es wird auf Basis dieser Ergebnisse eine Selektivitätsanalyse durchgeführt, welche die Tendenz der Reaktion zur Partialoxidation oder zur Totaloxidation darstellen soll. Sind während der Messung keine Änderungen der Konzentrationen aller Gasspezies zu beobachten, wird die Messung abgebrochen.

### 3.2.4 Präparation des Katalysators

Eine bei Raumtemperatur aushärtende Aluminiumoxidkeramik „Rescor 780“ (Fa. Cotronics Corporation) wird in eine mit Wasser befeuchtete Form gegeben und das Thermoelement (R-Typ: Pt, Pt/13 % Rh; d = 0,2 mm; Fa. Omega Inc.) in die noch feuchte Keramik in der Mitte der Form platziert. Der Rohkörper wird anschließend an der Luft für 12 h bei Raumtemperatur, für 2 h bei 130 °C getrocknet und für weitere 2 h bei 600 °C kalziniert. Anschließend wird das Rhodium mit einer Mischung aus 236,1 mg wässriger Rhodiumnitratlösung (9 Gew-%, Fa. Umicore) und 2,75 g Aluminiumoxidsuspension in

Wasser (20 Gew-%, Fa. Alfa Aesar), die auf 30 mL Wasser aufgefüllt wurde, die glatte Oberfläche gesprüht und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Die Mischung wurde so berechnet, dass die Beladung von elementarem Rhodium auf das Trägermaterial 5 Gew-% beträgt. Dieser Vorgang wird 10mal wiederholt. Abschließend wird der Katalysator bei 700 °C für 2 h kalziniert. Nach Einbauen in den Reaktor wird der Katalysator für 2 h bei 5 SLPM und 500 °C mit 5 Vol-% O<sub>2</sub> in Ar oxidiert und anschließend für 1 h bei 5 SLPM und 500 °C mit 5 Vol-% H<sub>2</sub> in Ar reduziert. Der Katalysator wird nach dreistündiger Benutzung in einer kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre für jeweils 0,5 h unter gleichen Bedingungen oxidiert und reduziert.

### 3.3 Rasterelektronenmikroskopie

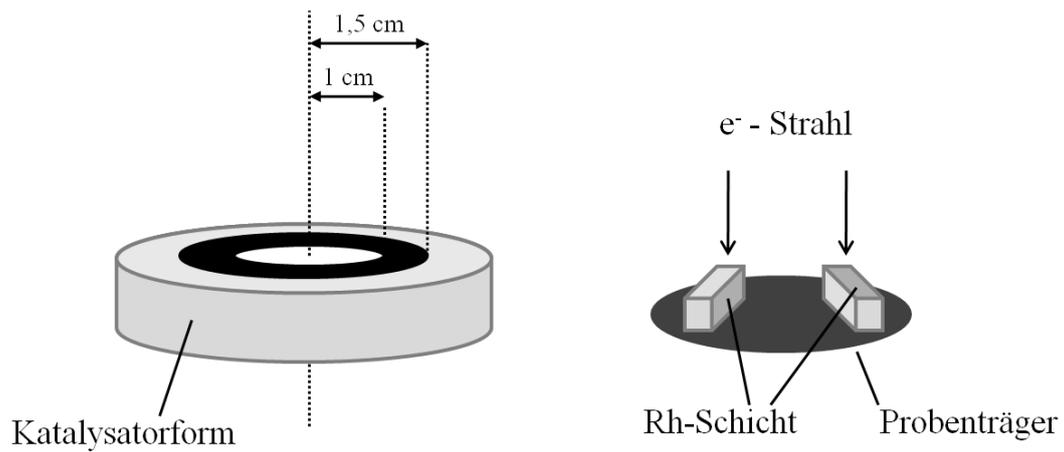
Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Katalysatoren wird mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM, S570 SEM, Fa. Hitachi) die Katalysatorschicht analysiert. Diese Schicht wird eigens mittels Sprühtechnik aus einer Mischung von Rhodiumnitratlösung und Aluminiumoxidsuspension auf den Rohträger aufgebracht. Hierbei wird die Morphologie der Oberfläche, die Dicke der aufgesprühten katalytisch aktiven Schicht aus Rh und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die Rhodiumpartikelgröße und -verteilung von verschiedenen Katalysatorformen verglichen.

Zwei der vier vermessenen Proben dienen als Referenz. In *Tabelle 3.2* ist eine Auflistung der Proben dargestellt. Die Referenzkatalysatoren wurden keinem Reaktionsgas ausgesetzt, damit die Veränderung der Partikelgröße und - Verteilung vor und nach der Anwendung als Katalysator beobachtet werden kann.

*Tabelle 3.2: Verwendete Katalysatoren für REM-Analysen*

Probe	Anzahl Sprühvorgänge	Für Reaktion verwendet
1 (Referenz)	0	nein
2 (Referenz)	11	nein
3	11	ja, CO-, H <sub>2</sub> -, CH <sub>4</sub> -Oxidation
4	11	ja, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -Oxidation

Es wurden jeweils zwei Stücke aus der Katalysatorform entnommen, ca. 1 cm bzw. 1,5 cm vom Mittelpunkt des Katalysators entfernt. Diese Stücke wurden so geschliffen, dass eine Beobachtung parallel und orthogonal zur Rhodium-Schicht je Probe möglich ist (Vgl. *Abb. 3.10*). Die Probenträger werden vor der Messung eingebettet und mit Goldatomen bedampft.



*Abbildung 3.10: Links: Markierung des Messbereichs an der Katalysatorform, ca. 1 – 1,5 cm vom Mittelpunkt entfernt. rechts: Lage der Schnittstücke zum Elektronenstrahl auf dem Probenträger*

## 3.4 Auswertung

In diesem Kapitel wird zum Einen das Verfahren der Kalibrierung der Analytik, zum Anderen die Methode zur Berechnung der Gaszusammensetzung im Staupunktströmungsreaktor erklärt.

### 3.4.1 Kalibrierungsverfahren

Im Folgenden werden zwei Kalibrierungsmethoden vorgestellt, mit denen die Rohdaten der Analytik in die Konzentrationen der verschiedenen Spezies umgerechnet werden.

Die von der Analytik direkt gemessene Konzentration entspricht nicht derjenigen im Reaktor, da die Gasprobe mit Argon als Trägerstrom in die Analytik gespült wird. Der resultierende Peak entspricht in einer Auftragung von Zeit gegen Konzentration einer Gauß-Kurve. Die Fläche unter diesem Graphen stellt die gesamte Menge des gemessenen Gases in der betrachteten Gasphase dar. Diese kann mit einem Korrekturfaktor direkt in den Gasmolenbruch  $x_k$  umgerechnet werden.

#### a) direkte Kalibrierung

Zur Bestimmung des Korrekturfaktors wird eine Kalibriergasflasche an das 6-Wege-Ventil (Sample, Vgl. *Abb. 3.7*) angeschlossen. Über die Einstellung des Drucks  $p_{ges}$  in der Probenschleife werden unterschiedliche Mengen des Kalibriergases in die Analytik (Anordnung C, Vgl. *Abb. 3.8*) gespült. Indem für die Eigenschaften des Gases ideale Bedingungen angenommen werden, kann die Stoffmenge des Kalibriergases über die allgemeine Gasgleichung (Gl. 3.3) und über die Definition des Molenbruchs (Gl. 3.4) berechnet werden.

$$n_k = \frac{p_k V_{Loop}}{RT^0} \quad (3.3)$$

$$p_k = x_k p_{ges} \quad (3.4)$$

$n_k$                       *Stoffmenge der Spezies k*                      *mol*

$p_k$	<i>Partialdruck der Spezies k</i>	<i>bar</i>
$V_{Loop}$	<i>Volumen des Probenschleife</i>	$m^3$
$T^0$	<i>Raumtemperatur</i>	$^{\circ}C$
$R$	<i>Allgemeine Gaskonstante</i>	$J K^{-1} mol^{-1}$
$x_k$	<i>Molenbruch der Spezies k</i>	/
$p_{ges}$	<i>messbarer Druck innerhalb der Probenschleife</i>	<i>bar</i>

Die Stoffmenge der Spezies kann mit der entsprechenden Fläche unter der Gauß-Kurve gleichgesetzt werden. (Vgl. *Kapitel 3.4.2*)

b) Kalibrierung via Masseflußregler (MFC)

Für diese Kalibrierungsart ist kein Umbau der Probenentnahme erforderlich. Es werden mit Hilfe der MFCs verschiedene Mengen einer Spezies bei gleichbleibender Gesamtflußmenge in den Staupunktreaktor dosiert und die Gasproben über die Mikrosonde entnommen. Die Stoffmenge, die über (Gl. 3.3) berechnet wird, wird mit der Analytikanordnung B (Vgl. *Abb. 3.8*) bestimmt. Es werden sechs verschiedene Gaskonzentrationen für die Kalibrierung verwendet. Zudem wird bei gleichbleibender Konzentration die Gesamtflußmenge variiert, um Dosierungsfehler der MFCs bestimmen zu können.

Diese Methode wurde speziell für die Detektion von Sauerstoff angewendet, da keine geeignete Kalibriergasflasche zur Verfügung stand.

Für beide Kalibrierungsverfahren wurde nach der Aufnahme von sechs Punkten die berechnete Fläche unter der Gauß-Kurve gegen die eingesetzte Stoffmenge in  $\mu\text{mol}$  aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Die hieraus resultierende Steigung der Kalibrierungsgeraden wird als Umrechnungsfaktor für alle Experimente verwendet. Die Ergebnisse der jeweiligen Kalibrierungen sind in *Tabelle 3.3* dargestellt, die zugehörigen Graphen sind im *Anhang A* zu finden.

Tabelle 3.3: Auflistung der Umrechnungsfaktoren (Geradensteigung der linearen Regression) inkl. Bestimmtheitsmaß für alle verwendeten Gasspezies; a) direkte Kalibrierung (Analytikanordnung C), b) MFC-Kalibrierung (Analytikanordnung B)

Spezies	Umrechnungsfaktor [1/ $\mu\text{mol}$ ]	Bestimmtheitsmaß $R^2$	Analysegerät (Analytikanordnung)
Wasserstoff <sup>a)</sup>	1182,3	0,996	H-Sense (C)
Wasserstoff <sup>b)</sup>	1496,0	0,988	H-Sense (B)
Sauerstoff <sup>b)</sup>	1001,2	0,994	Air-Sense (B)
Kohlenstoffmonoxid <sup>a)</sup>	1217,6	0,999	FTIR (C)
Kohlenstoffdioxid <sup>a)</sup>	1226,6	0,999	FTIR (C)
Methan <sup>a)</sup>	1150,0	0,999	FTIR (C)
Ethan <sup>a)</sup>	1012,8	0,997	FTIR (C)
Ethen <sup>a)</sup>	1166,3	0,999	FTIR (C)
Ethin <sup>a)</sup>	1232,6	0,999	FTIR (C)
Propan <sup>a)</sup>	1091,6	0,999	FTIR (C)
Propen <sup>a)</sup>	1332,0	1	FTIR (C)

### 3.4.2 Berechnungsmethode

Mit Hilfe der Umrechnungsfaktoren aus *Tabelle 3.3* kann die integrierte Fläche der Peaks einer Messung in die Stoffmenge  $n_i$  der detektierten Spezies umgerechnet werden.

Mit der allgemeinen Gasgleichung (Gl. 3.3) und dem Druck der Probenschleife  $p_{ges}$  wird die Stoffmenge des gesamten Gases  $n_{ges}$  berechnet. Somit kann mit Gl. 3.4 der Molenbruch der detektierten Spezies  $k$  bestimmt werden.

Für die Berechnung des Umsatzes (Gl. 3.5), der Ausbeute (Gl. 3.6) und der Selektivität (Gl. 3.7) einer chemischen Reaktion aus der Stoffmenge werden die Definitionen aus Baerns et al.<sup>[4]</sup> verwendet.

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad \text{Umsatz} \quad (3.5)$$

$$Y_{k,i} = \frac{n_{k,0} - n_k}{n_{i,0}} \cdot \frac{v_i}{v_k} \quad \text{Ausbeute} \quad (3.6)$$

$$S_{k,i} = \frac{Y_{k,i}}{X_i} \quad \text{Selektivität} \quad (3.7)$$

$X_i$	<i>Umsatz oder Umsatz des Reaktands <math>i</math></i>	/
$Y_{k,i}$	<i>Ausbeute des Produkts <math>k</math>, bezogen auf Reaktand <math>i</math></i>	/
$S_{k,i}$	<i>Selektivität des Produkts <math>k</math>, bezogen auf Reaktand <math>i</math></i>	/
$n_{i,0}$	<i>Anfangsstoffmenge des Reaktands <math>i</math></i>	mol
$n_i$	<i>Stoffmenge des Reaktands <math>i</math></i>	mol
$n_{k,0}$	<i>Anfangsstoffmenge des Produkts <math>k</math></i>	mol
$n_k$	<i>Stoffmenge des Produkts <math>k</math></i>	mol
$\nu_i$	<i>stöchiometrischer Koeffizient des Reaktands <math>i</math></i>	/
$\nu_k$	<i>stöchiometrischer Koeffizient des Produkts <math>k</math></i>	/



## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Zünd- und Löschexperimenten, sowie die Ergebnisse aus den Verkokungsmessungen dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse jeder Einzelmessung sind im *Anhang B* als graphische Darstellung zu finden. Im Folgenden werden diese Messungen aus Gründen der Übersichtlichkeit nach Art des Brennstoffs aufgeteilt und zusammengefasst dargestellt. Die Darstellung und Interpretation der Grenzschichtmessungen ist im *Kapitel 5* zu finden.

Alle Experimente wurden bei einem Druck von 300 mbar, einer Gesamtströmungsgeschwindigkeit von 15 SLPM, einer Einlasstemperatur von 40 °C und unter Verdünnung der Reaktionsgase mit Argon durchgeführt.

### 4.1 CO-Oxidation

Zur Untersuchung der CO-Oxidation am Staupunktreaktor wurden für verschiedene  $\alpha$ -Werte (Gl. 3.1; S. 26) Experimente durchgeführt. Die verwendeten  $\alpha$ -Werte sind in *Tabelle 4.1* aufgeführt. Zusätzlich ist dort gezeigt, für welche  $\alpha$ -Werte die Löschtemperatur und die Grenzschicht bestimmt wurden. Die Ergebnisse der einzelnen Zündexperimente sind im *Anhang B* in den *Abbildungen B.1 – B.7* zu finden.

*Tabelle 4. 1: Auflistung der durchgeführten Experimente zur CO-Oxidation; \*stöchiometrischer Punkt; \*\*Probereaktionen*

$\alpha$	Zündexperiment	Löschexperiment	Grenzschichtexperiment
0,15	✓	⊘	⊘
0,25	✓	⊘	⊘
0,3	✓	✓	⊘
0,4	✓	⊘	⊘
0,5	✓	⊘	⊘
0,57**	✓	✓	⊘
0,6	✓	⊘	✓
0,66* **	✓	⊘	⊘
0,7	✓	⊘	⊘

Die Gesamtkonzentration der Reaktionsgase liegt bei 7,5 %. Dieser Wert wurde im Voraus bestimmt, um dem optimalen Detektionsbereich der Analytikanordnung A (Vgl. *Unterkapitel 3.1.4*) zu entsprechen. Für ein  $\alpha$ -Wert von 0,66 bzw. 0,57 ( $F/O = 1$  bzw.  $F/O = 1,5$ ) wurden Testmessungen zur Einführung in die Steuerung der Staupunktanlage durchgeführt, die in der folgenden Diskussion nicht weiter betrachtet werden.

#### 4.1.1 Zündexperimente

Zur besseren Vergleichbarkeit sind in *Abb. 4.1* alle durchgeführten Zündexperimente abgebildet. Die einzelnen Zündverläufe sind im *Anhang B* zu finden. Als Referenz wird eine Messung ohne Reaktionsgase („Blank“) genutzt, die die Heizrate des Systems ohne den Anteil der Reaktionswärme repräsentiert.

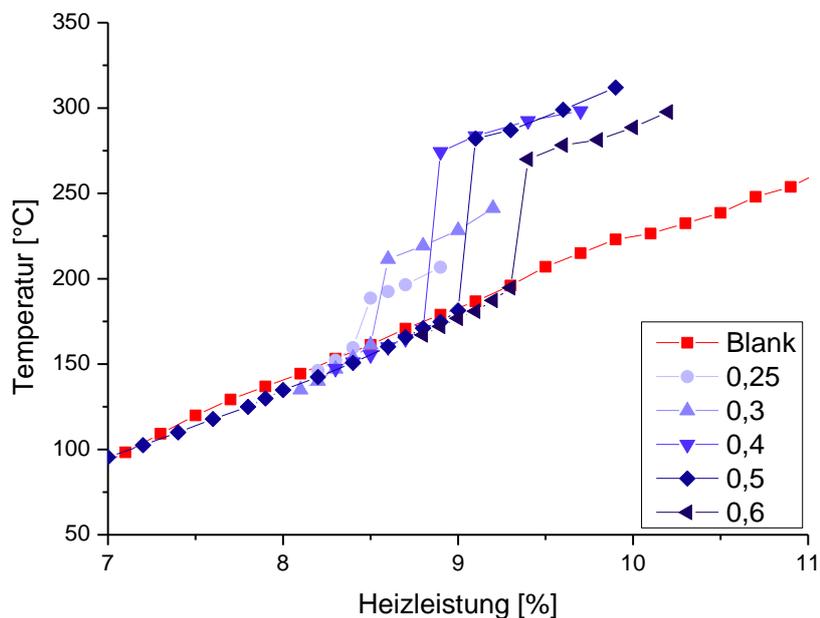
Allgemein bestehen die Zündkurve aus drei Teilen (Vgl. *Abb. 3.9*), die Prä-Zündphase, die Zündphase und die Post-Zündphase. In der Prä-Zündphase findet keine Reaktion statt. Die dargestellte Temperatur entspricht der Heiztemperatur, die die katalytische Oberfläche bei der entsprechenden Heizleistung annimmt. Die Temperatur wird für jeden Punkt weiter erhöht, die daraus resultierende Geradensteigung stellt die Heizrate des Systems dar. Nach Erreichen des unteren Zündpunkts setzt die Reaktion ein, was in Form eines plötzlichen Temperaturanstiegs zu erkennen ist. Am unteren Zündpunkt geht das System in die Zündphase über. Nach Erreichen des oberen Zündpunkts wird durch weitere Steigung der Temperatur die Heizrate des Systems in der Post-Zündphase festgestellt. Sie ist i.A. gleich der Heizrate in der Prä-Zündphase. Die Gerade der Heizrate der Post-Zündphase ist um den Betrag der Temperaturdifferenz zwischen oberem und unterem Zündpunkt verschoben.

Diese Temperaturdifferenz ist für jeden Wert für  $\alpha$  unterschiedlich (Vgl. *Abb.4.1*). Sie wird ausgehend von  $\alpha = 0,25$  ( $\Delta T = 28$  °C) mit zunehmendem  $\alpha$ -Wert größer und erreicht ihr Maximum bei  $\alpha = 0,5$  ( $\Delta T = 101$  °C). Ausgehend von  $\alpha = 0,5$  wird die Temperaturdifferenz mit weiter steigendem  $\alpha$ -Wert kleiner ( $\alpha = 0,6$ ;  $\Delta T = 75$  °C). Der untere Zündpunkt bzw. die Zündtemperatur unterscheidet sich für verschiedene  $\alpha$ -Werte deutlich. Die Zündtemperatur mit steigendem CO-Anteil im Reaktionsgas. Die Heizrate des Systems ist bei jedem Experiment gleich und entspricht der Heizrate der Blank-Messung. Oberhalb eines  $\alpha$ -Werts von 0,7 konnte keine Zündung beobachtet werden (Vgl. *Abb.B.7*, S. XXVII). Im Vergleich zur Blank-Messung als Referenz kann aufgrund der steigenden Temperaturdifferenz zwischen Experiment und Referenz geschlossen werden, dass dennoch eine chemische Reaktion

stattfindet. Es ist erkennbar, dass sich für größere  $\alpha$ -Werte, die für einen steigenden Anteil an CO in der Gasmischung stehen, die Zündtemperatur ebenfalls erhöht, was in *Abb. 4.2* in der Gegenüberstellung der Zündtemperatur mit der jeweiligen Gaszusammensetzung noch einmal verdeutlicht wird.

Die unterschiedliche Temperaturdifferenz bei jeder Gasmischung deutet auf eine ungleiche freigesetzte Reaktionswärmemenge hin. Bei vollständigem Umsatz ist diese Wärmemenge für den stöchiometrischen Punkt ( $\alpha = 0,66$ ) am größten. Außerhalb des stöchiometrischen Punkts kann die Reaktion nicht mehr vollständig ablaufen und es wird somit weniger Reaktionswärme freigesetzt. Mit größerer Abweichung der Gaszusammensetzung vom stöchiometrischen Punkt sinkt demnach die freigesetzte Reaktionswärme, was in *Abb. 4.1* durch die geringer werdende Temperaturdifferenz zwischen dem oberem und unterem Zündpunkt mit sinkendem  $\alpha$ -Wert dargestellt ist.

Die Abhängigkeit der Zündtemperatur und des Umsatzes von der Gaszusammensetzung wird in entsprechenden Auftragungen gezeigt (*Abb. 4.2*, *Abb. 4.3*).



*Abbildung 4. 1: Katalysatortemperatur als Funktion der Heizleistung während der CO-Oxidation für verschiedene Gaszusammensetzungen ( $\alpha$  – Werte). Die Zahlenwerte in der Legende entsprechen den  $\alpha$ -Werten.*

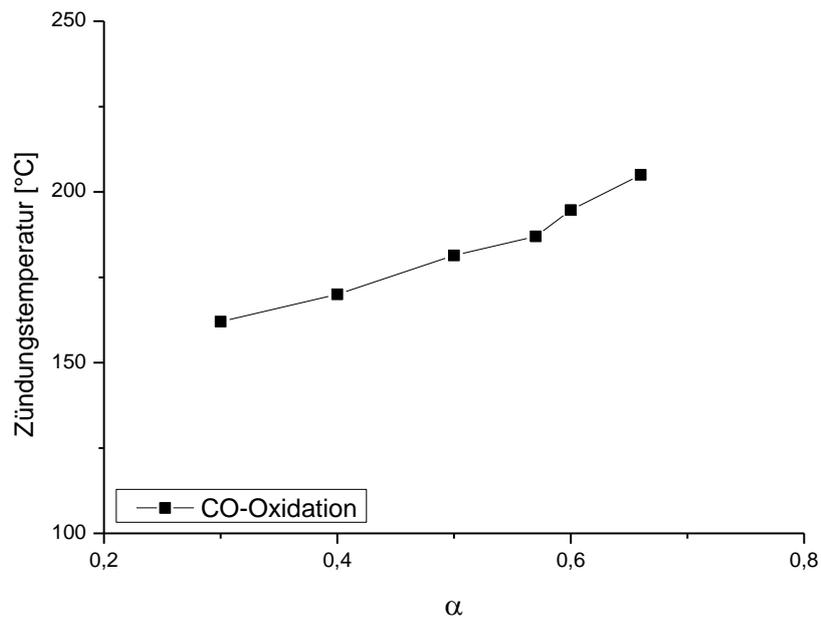


Abbildung 4. 2: Zündtemperatur in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung für alle Zündexperimente

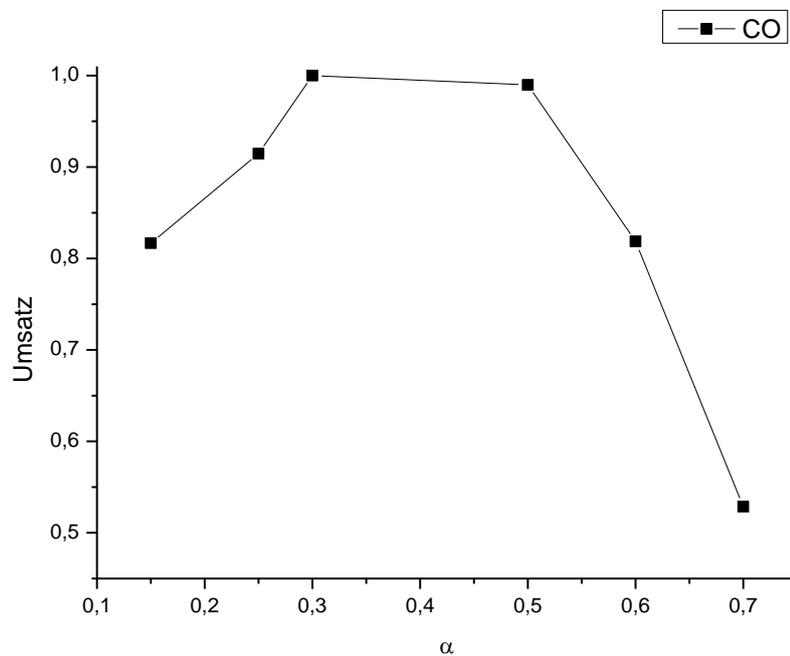


Abbildung 4. 3: Umsatz an Katalysatoroberfläche ( $d = 0 \text{ mm}$ ) von Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung für alle Zündexperimente am oberen Zündpunkt

In Abb. 4.2 ist ein Anstieg der Zündtemperatur (von  $T = 160 \text{ °C}$  auf  $T = 195 \text{ °C}$ ) mit steigendem Brennstoffanteil (steigendes  $\alpha$ ) zu beobachten. Experimente zur CO-Oxidation an

Rhodium von Vlachos et al. <sup>[38]</sup> zeigen einen vergleichbaren Verlauf der Zündtemperatur in Abhängigkeit der CO-Konzentration.

Auf molekularer Ebene müssen bei einer katalytischen Zündung unter Annahme des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beide Spezies am Katalysator lokalisiert sein. Ist dies nicht der Fall, können Reaktion bzw. Zündung nicht stattfinden. In der Prä-Zündphase muss somit eine Gaskomponente die Oberfläche bedecken. Durch eine Erhöhung der Temperatur ist die Desorption im Vergleich zur Adsorption begünstigt. Freiwerdende Adsorptionsstellen werden neu besetzt, was durch die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption im präexponentiellen Faktor (Gl. 4.2) der Arrhenius-Gleichung (Gl. 4.1) ausgedrückt wird. <sup>[50]</sup>

$$k_j = A_j \cdot e^{-E_{A,j}/RT} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

$$A_{Ads} = \frac{N_A RT}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \cdot a_m \cdot \Gamma_{Kat} \cdot S^0 \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$k_j$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der $j$ -ten Reaktion	/
$A_j$	präexponentieller Faktor der $j$ -ten Reaktion	/
$E_{A,j}$	Aktivierungsenergie der $j$ -ten Reaktion	/
$R$	allgemeine Gaskonstante	$J K^{-1} mol^{-1}$
$T$	Temperatur	$K$
$A_{ads}$	präexponentieller Faktor der Adsorption	/
$N_A$	Avogadrokonstante	$mol^{-1}$
$a_m$	Oberflächenbedarf eines Atoms	$m^2$
$\Gamma_{Kat}$	Oberflächenplatzdichte	$mol m^{-2}$
$S^0$	Anfangshafteffizient bei einer Bedeckung von $\theta = 0$	/
$\theta_i$	Bedeckungsgrad der Spezies $i$	/
$M_i$	molare Masse der Spezies $i$	/

Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  (Allgemeine Definition in Gl. 4.3 <sup>[50]</sup>) proportional zur Konzentration der Spezies in der Gasphase und dem Haftkoeffizienten  $S^0$ .

$$r_{ij} = k_j \prod_{i=1}^N p_i^{v_{ij}} \prod_{i=1}^N \theta_i^{v_{ij}}$$

$r_{ij}$	Reaktionsgeschwindigkeit bzgl. Spezies $i$ der Reaktion $j$	$mol/s$
$p_i$	Partialdruck der Gasspezies $i$	$bar$
$v_{ij}$	stöch. Koeffizient bzgl. Spezies $i$ der Reaktion $j$	/

Mit steigender CO-Konzentration nimmt im Experiment (*Abb. 4.2*) die Zündtemperatur zu. Aufgrund des sinkenden Sauerstoffanteils im Reaktionsgas sinkt die Wahrscheinlichkeit bei einer festgelegten Temperatur, dass Sauerstoffmoleküle adsorbieren. Somit sind mehr Adsorptionsstellen nötig, um die Reaktion zu initiieren. Durch eine höhere Temperatur werden mehr freie Adsorptionsstellen generiert. Daher steigt die Zündtemperatur mit sinkendem Sauerstoff bzw. steigendem Kohlenstoffmonoxidanteil im Reaktionsgas. Diese Abhängigkeit lässt darauf schließen, dass im Prä-Zündzustand der größte Teil der aktiven Oberfläche mit CO-Molekülen bedeckt ist. Der Grund hierfür ist in der größer werdenden CO-Konzentration und des größeren Haftkoeffizienten des CO gegenüber Sauerstoff zu sehen. Wird die Zündtemperatur erreicht, sind adsorbierte und dissoziierte Sauerstoffmoleküle vorhanden, die durch die Reaktion mit CO Reaktionswärme freisetzen. Ist die Reaktionswärme größer als der Wärmeverlust des Systems, ist die Frank-Kamenetskii-Bedingung (*Gl. 2.1*, S. 8) erfüllt und die Temperatur steigt sprunghaft bis zur Stabilisierung im Post-Zündzustand an. In der Erstellung eines geeigneten Mechanismus für die CO-Oxidation an Rhodium ist somit ein größerer Haftkoeffizient für CO im Vergleich zu O<sub>2</sub> anzusetzen. Dies wurde auch in der Literatur beschrieben <sup>[15]</sup>.

Da für  $\alpha = 0,7$  keine Zündtemperatur gefunden werden konnte, ist es nicht möglich, die in für die Zündung nötige Sauerstoffbedeckung zu erreichen. Es findet zwar eine Reaktion statt, was an der Differenz zwischen Experiment und Blank-Messung zu erkennen ist (Vgl. *Abb.B.7*, S. XXVII), jedoch wird die Frank-Kamenetskii-Bedingung für keine Temperatur erfüllt. Somit findet für dieses Reaktionsgemisch keine Zündung statt. Da für höhere Brennstoffkonzentrationen der gleiche Effekt erwartet wird, wurden keine Messungen für  $\alpha > 0,7$  durchgeführt.

Aus der Gegenüberstellung des Umsatzes von CO mit der Gaszusammensetzung (*Abb. 4.3*) ist erkennbar, dass nur im Bereich  $0,3 < \alpha < 0,55$  ein Umsatz von 1 gemessen wurde. Für  $\alpha < 0,3$  und  $\alpha > 0,55$  ist ein Abfall des Umsatzes an CO zu verzeichnen. Der Grund für diese Abweichung ist, dass bei besonders fetten oder mageren Bedingungen eine der beiden Spezies (CO bzw. O<sub>2</sub>) in der Gasphase im Überschuss vorliegt. Die Geschwindigkeit der Diffusion zum Katalysator steigt mit größerem Konzentrationsgradient bzw. sinkt mit geringerem Konzentrationsgradient der entsprechenden Spezies in der Gasphase. Dadurch wird die Konzentration in der Gasphase auf die Bedeckung an der Oberfläche abgebildet. Ein vollständiger Umsatz ist daher nicht mehr möglich, da die Spezies im Unterschuss nur langsam durch Diffusion nachgeliefert wird und somit den Ablauf der Reaktion verzögert.

Der Abfall des Umsatzes für zunehmend fette Bedingungen ist größer als für zunehmend magere Bedingungen. Dies kann wiederum mit dem größeren Haftkoeffizienten von CO erklärt werden. Die stärkere Adsorption von CO im Vergleich zum Sauerstoff erschwert die Adsorption von Sauerstoff und bewirkt somit eine stärkere Verringerung des Umsatzes bei fetten Bedingungen.

#### 4.1.2 Löschemperimente

In den *Abbildungen 4.4* und *4.5* sind die für die CO-Oxidation durchgeführten Zünd- und Löschemperimente dargestellt.

Nach der Aufnahme der Zündkurve, bei der mit steigender Heizleistung die Heizrate und die Zündung beobachtet werden kann, kann im Anschluss die Löschkurve aufgenommen werden. Hierbei wird die Heizrate nach Erreichen des letzten Messpunkts auf den Wert des oberen Zündpunkts eingestellt, bevor Schritt für Schritt jeder Messpunkt rückläufig neu gemessen wird. Stimmen die neu bestimmten Messpunkte mit denen aus der Zündkurve überein, so entspricht der Löschpunkt der oberen Zündtemperatur. Reicht die Abkühlung des Systems nicht aus, um eine Löschung zu erreichen, entsprechen die Messpunkte der Löschkurve der Kühlungsrate des Systems im Post-Zündzustand. Ist dies der Fall, findet ein Hystereseverhalten statt. Die Reaktion verbleibt im gezündeten Zustand, obwohl eine geringere Heizleistung eingestellt wurde, als die Heizleistung, bei der die Reaktion initiiert wird.

Die Löschttemperaturen der CO-Oxidation mit den  $\alpha$ -Werten 0,3 bzw. 0,57 betragen 214,3 °C bzw. 263,7 °C. In *Abb. 4.4* ist der Zünd- und Löschemverlauf der CO-Oxidation für  $\alpha = 0,3$  aufgeführt. Es ist kein Hystereseverhalten festzustellen, da der Löschpunkt mit dem oberen Zündpunkt übereinstimmt. Hier reicht die freigesetzte Reaktionswärme nicht aus, um das System bei niedriger Heizleistung im Post-Zündzustand zu erhalten.

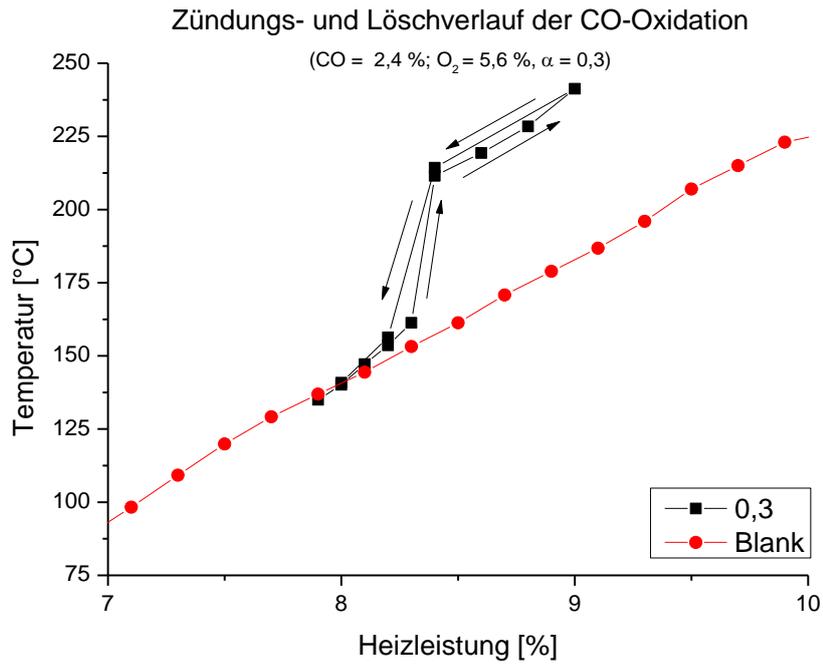


Abbildung 4. 4: Vergleich des Zünd- und Löschverlaufs der CO-Oxidation ( $\alpha = 0,3$ ) mit einer Blank-Messung (Messung ohne Reaktionsgase)

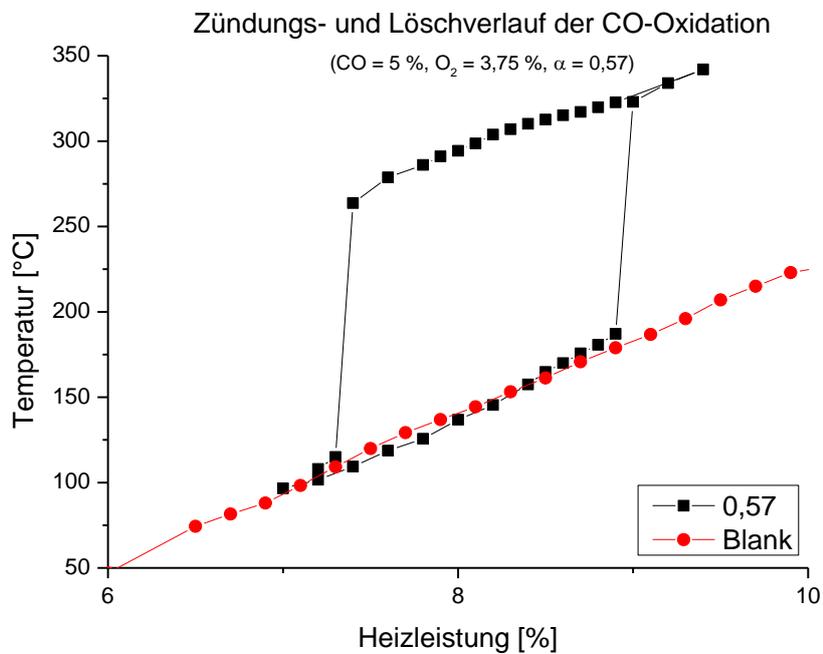


Abbildung 4. 5: Vergleich des Zünd- und Löschverlaufs der CO-Oxidation ( $\alpha = 0,57$ ) mit einer Blank-Messung (Messung ohne Reaktionsgase)

Im Gegensatz dazu ist ein Hystereseverhalten für  $\alpha = 0,57$  festzustellen, wobei die Heizleistung um 1,5 % verringert werden muss, um das System in den Prä-Zündzustand zurückzusetzen. Der Umsatz von CO und O<sub>2</sub> ist bei hoher Temperatur maximal. Sinkt die Temperatur während der Aufnahme der Löschkurve, wird der Umsatz und somit die freigesetzte Wärme geringer. Für die Löschung muss die inverse Frank-Kamenetskii-Bedingung erfüllt sein, wobei am Löschpunkt der Frank-Kamenetskii-Faktor  $\gamma = 1$  ist. Die eigentliche Löschung findet statt, wenn der Term der Wärmeverluste  $Q_1$  größer als der Term der freigesetzten Wärme  $Q_c$ , also  $\gamma < 1$ , ist. Somit verliert das System am Löschpunkt Wärme, wodurch der Umsatz der Reaktion zurückgeht. Es geht dadurch wieder Wärme verloren, bis der Prä-Zündzustand erreicht ist.

Im Vergleich zur CO-Oxidation bei  $\alpha = 0,3$  wird bei  $\alpha = 0,57$  mehr Reaktionswärme aufgrund der um 100 °C höheren Temperaturdifferenz zwischen oberem und unterem Zündpunkt freigesetzt. Dadurch, dass mehr Reaktionswärme aufgrund der größeren Konzentration an CO bei der Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,57$  frei wird, ist eine stärkere Kühlung nötig, um die Löschbedingung zu erfüllen. Somit findet die Löschung bei einer Gaszusammensetzung von  $\alpha = 0,57$  erst nach einer Hysterese ab.

## 4.2 H<sub>2</sub>-Oxidation

Die  $\alpha$ -Werte (Gl. 3.1) für die Untersuchung der H<sub>2</sub>-Oxidation am Staupunktströmungsreaktor, sowie die ausgewählten Experimente zur Löschtemperatur- und Grenzschichtbestimmung, sind in folgender Tabelle, *Tabelle 4.2*, zu finden. Für die Detektion der Edukte wurde die Analytikanordnung B verwendet und der Anteil der Reaktionsgase auf 12 Vol-% festgelegt.

*Tabelle 4. 2: Auflistung der durchgeführten Experimente zur H<sub>2</sub>-Oxidation;  
\*stöchiometrischer Punkt*

$\alpha$	Zündexperiment	Löschexperiment	Grenzschichtexperiment
0,3	✓	⊗	⊗
0,4	✓	✓	⊗
0,5	✓	⊗	⊗
0,6	✓	⊗	⊗
0,66*	✓	✓	✓
0,7	✓	⊗	⊗
0,8	✓	✓	⊗
0,9	✓	⊗	⊗

### 4.2.1 Zündexperimente

Alle durchgeführten Experimente sind in den *Abbildungen B.8 – B.16* im *Anhang B* dargestellt. In *Abb. 4.6* ist eine Zusammenstellung der Experimente im Vergleich zur Blank-Messung zu finden. Wie auch bei der CO-Oxidation sind die Differenzen zwischen oberen und unteren Zündpunkt unterschiedlich. Diese Temperaturdifferenz steigt mit sinkendem  $\alpha$  ausgehend von  $\alpha = 0,9$  bis zu  $\alpha = 0,5$ , wo der Maximalwert beobachtet wird. Die maximal mögliche Wärmefreisetzung ist bei vollständigem Umsatz am stöchiometrischen Punkt zu erwarten, der bei einem  $\alpha$ -Wert von 0,66 liegt. An diesem Punkt werden alle Reaktionsgase bei einem Umsatz von 1 vollständig verbraucht. Allerdings wird, wie *Abb. 4.7* zeigt, bei keinem Messpunkt ein vollständiger Umsatz erreicht. Auch bei der H<sub>2</sub>-Oxidation gilt der Trend, dass bei  $\alpha$ -Werten um 0,5 der Umsatz und damit die freigewordene Wärmemenge am größten sind. Weiterhin kann beobachtet werden, dass bei sauerstoffreichen Bedingungen ( $\alpha < 0,4$ ) keine Zündung stattfindet und der Umsatz stärker abnimmt als bei brennstoffreichen Bedingungen. Die Begründung für diese Beobachtung ist aus *Abb. 4.8* ersichtlich, in der ein Absinken der Zündtemperatur mit steigender Brennstoffkonzentration zu beobachten ist. Im Vergleich zur Interpretation der CO-Oxidation kann in diesem Fall die Schlussfolgerung

gezogen werden, dass Sauerstoffmoleküle die katalytische Oberfläche vor Eintreten der katalytischen Zündung bedecken. Dieser Effekt bewirkt mit steigender Sauerstoffkonzentration in der Gasphase, dass weniger Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche adsorbieren und die chemische Reaktion langsamer stattfinden kann. Die Frank-Kamenetskii-Bedingung wird nicht erfüllt, das System verbleibt im Prä-Zündzustand bei sauerstoffreichen Bedingungen. Zur Zündung ist die Adsorption des Wasserstoffs nötig, der, aufgrund der geringeren Adsorptionswahrscheinlichkeit im Vergleich zu Sauerstoff, bei höherer Temperatur erfolgt.

Für die Wasserstoffoxidation an Platin wurde bereits eine gegenläufige Abhängigkeit gefunden <sup>[35-36, 40]</sup>. An Platin steigt die Zündtemperatur des Wasserstoffs mit steigender Brennstoffkonzentration. In diesem Fall ist Wasserstoff die oberflächenbedeckende Spezies in der Prä-Zündphase. Im Vergleich zu Platin als Katalysatormetall ist die Adsorption von Sauerstoff auf Rhodium stärker begünstigt, was durch einen größeren Haftkoeffizienten  $S^0$  ausgedrückt werden kann. Die in der Literatur gefundenen Haftkoeffizienten für Wasserstoff an Platin und Rhodium sind in Tabelle 4.3 dargestellt:

*Tabelle 4. 3: Haftkoeffizienten  $S^0$  von Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Reaktionsmechanismus von Methan mit Sauerstoff an verschiedenen Übergangsmetallkatalysatoren*

	Sauerstoff	Wasserstoff
$S^0$ an Rhodium <sup>[15]</sup>	0,01	0,01
$S^0$ an Platin <sup>[51]</sup>	0,023	0,046

Anhand der Untersuchungen bzgl. des Zündverhaltens von Gasgemischen mit verschiedenen  $\alpha$ -Werten ist festzustellen, dass im Prä-Zündzustand der Sauerstoff, aufgrund seines gegenüber Wasserstoff größeren Haftkoeffizienten, die Oberfläche bedeckt. In dem von Schwiedernoch et al. <sup>[15]</sup> erstellten Mechanismus ist der Haftkoeffizient von Sauerstoff und Wasserstoff gleichgesetzt, was nicht mit den hier gezeigten Untersuchungen übereinstimmt. In der Veröffentlichung von Deutschmann et al. <sup>[51]</sup> hingegen entsprechen die Haftkoeffizienten der Reaktionsgase an Platin der Interpretation der Ergebnisse des Zündverhaltens von Wasserstoff mit Sauerstoff an Platin <sup>[35-36, 40]</sup>. Aufgrund des Zündverhaltens der Wasserstoffoxidation auf Rhodium müssen neue Werte für die Haftkoeffizienten von Wasserstoff und Sauerstoff gefunden werden.

Des Weiteren ist die Bindungsenergie zwischen Rhodium und Sauerstoff im Vergleich zu Platin und Sauerstoff größer. Dies ist ein Indiz für die unterschiedliche Wechselwirkung der

Metalle mit Sauerstoff<sup>[37, 45]</sup>. Es wurde bei sauerstoffreichen Bedingungen ( $\alpha = 0,3$ ;  $\alpha = 0,25$ ) keine Zündtemperatur gefunden. Aufgrund der mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche, spricht dies für eine Vergiftung der aktiven Oberfläche durch Sauerstoff unter Bildung von Rhodiumoxid.

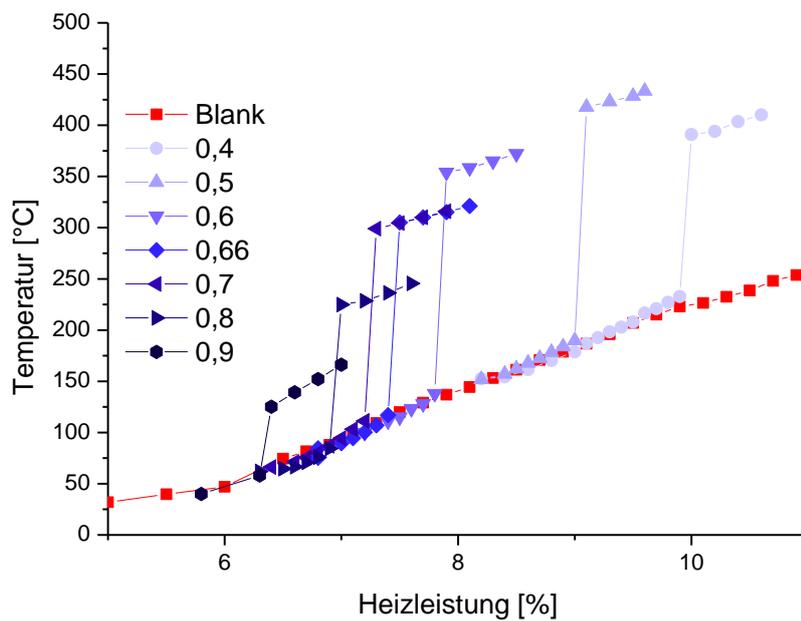


Abbildung 4. 6: Katalysatortemperatur als Funktion der Heizleistung während der  $H_2$ -Oxidation mit verschiedenen  $\alpha$ -Werten im Vergleich zur Blank-Messung. Die Zahlenwerte in der Legende entsprechen den  $\alpha$ -Werten.

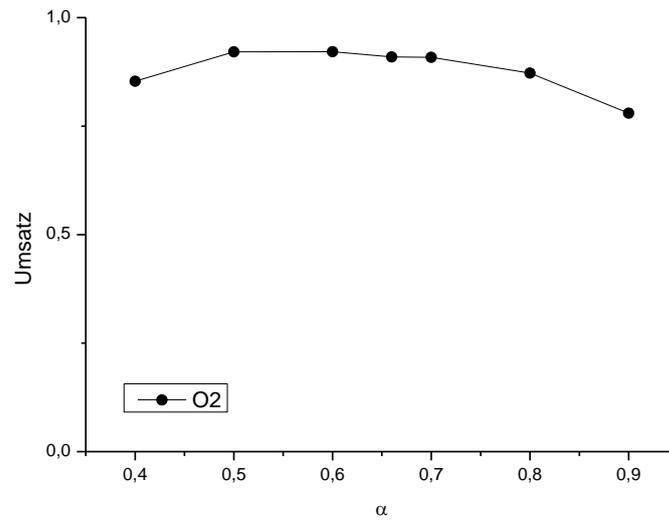


Abbildung 4. 7: Darstellung der Abhängigkeit des Umsatzes an der Katalysatoroberfläche ( $d = 0 \text{ mm}$ ) von Sauerstoff von der Gaszusammensetzung  $\alpha$

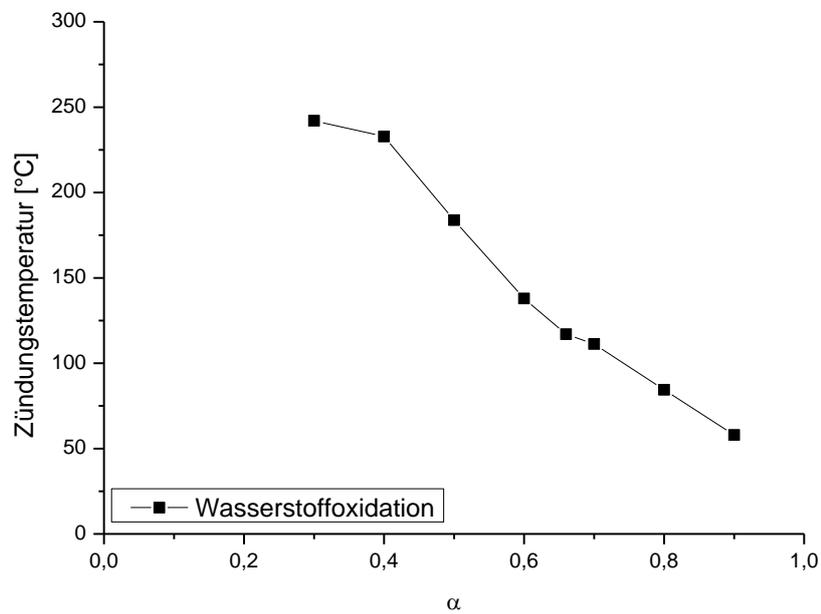


Abbildung 4. 8: Zündtemperatur in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung ( $\alpha$ ) für die Wasserstoffoxidation an Rhodium

### 4.2.2 Löschexperimente

Für die  $\text{H}_2$ -Oxidation wurden drei Experimente zur Bestimmung des Löschpunkts durchgeführt. Die Zünd- und Löschkurve für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,4$  ist in *Abb. 4.9* zu finden. Die Löschttemperatur beträgt für diese Gaszusammensetzung  $297\text{ °C}$ . Hierbei wurde ein unerwartet großes Hystereseverhalten gefunden, da der Löschpunkt bei geringerer Heizleistung lag als der Startpunkt der Messung. Zur Bestimmung des Löschpunkts war eine Verringerung der Heizleistung um  $2,6\%$  nötig. Aufgrund der stark exothermen Wasserstoffoxidation ( $\Delta H_R = -286\text{ kJ mol}^{-1}$ ) wird im Vergleich zur CO-Oxidation ( $\Delta H_R = -282\text{ kJ/mol}^{-1}$ ) mehr Wärme freigesetzt. Dadurch wird im gezündeten Zustand die inverse Frank-Kamenetskii-Bedingung erst nach langer Abkühlung erfüllt. Durch den Rückgang des Umsatzes wird weniger Reaktionswärme frei und der Betrag der Reaktionswärme  $Q_c$  nähert sich somit dem Betrag der Wärmeverluste  $Q_1$  an. Für die Löschungsbedingung sind die beiden Terme gleich groß.

Wie in den Abbildungen im *Anhang B (Abb. B.13 und Abb. B.15)* ersichtlich ist, konnte für  $\alpha = 0,8$  bzw.  $\alpha = 0,66$  keine Löschttemperatur gefunden werden. Hier stabilisierte sich die Temperatur nach der Abschaltung des Heizelements (Heizleistung =  $0\%$ ) bei  $150\text{ °C}$  bzw.  $225\text{ °C}$ . Der Grund hierfür ist der vergleichbar niedrige Zündpunkt ( $84\text{ °C}$  bzw.  $117\text{ °C}$ ). Aufgrund des ausgeprägten Hystereseverhaltens der Wasserstoffoxidation wäre zur Findung des Löschpunkts eine Kühlung des Katalysators unter Raumtemperatur vonnöten. Dies ist technisch in der Versuchsanlage momentan nicht realisierbar.

Für die  $\alpha$ -Werte von  $0,8$  bzw.  $0,66$  wurde die inverse Frank-Kamenetskii-Bedingung im Rahmen der technischen Möglichkeiten nicht erfüllt. Zur Vergrößerung des Wärmeverlustterms  $Q_1$  müsste der Reaktor bzw. die Oberfläche gekühlt werden, um die Löschung der Reaktion zu initiieren. Die Reaktion kann bei diesen Gaszusammensetzungen nach der Zündung ohne weiteres Heizen autotherm betrieben werden.

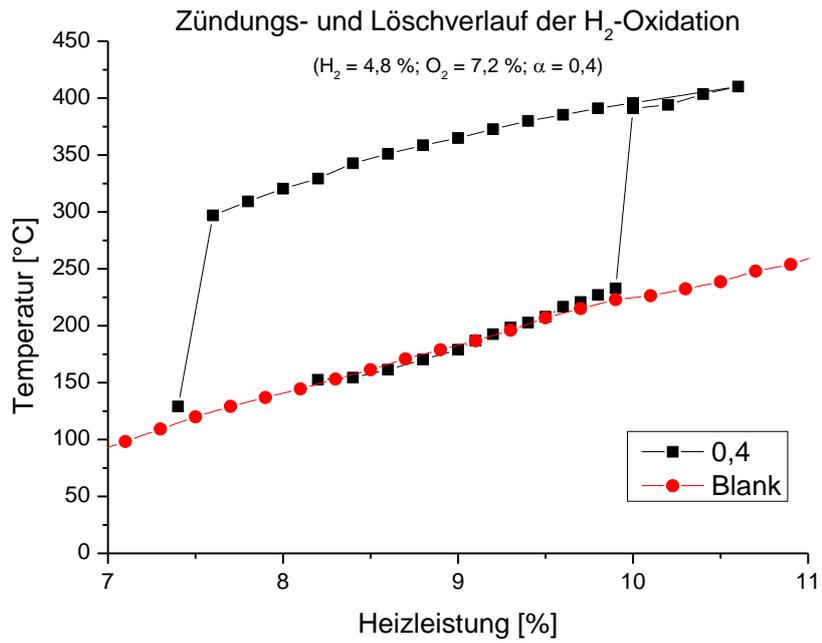


Abbildung 4. 9: Katalysatortemperatur bei Wasserstoffoxidation als Funktion der Heizleistung für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,4$

### 4.3 Oxidation und Partialoxidation von CH<sub>4</sub>

Die  $\alpha$ -Werte (Gl. 3.1) für die Untersuchung der CH<sub>4</sub>-Oxidation bzw. –Partialoxidation am Staupunktströmungsreaktor, sowie die ausgewählten Experimente zur Löschtemperatur- und Grenzschichtbestimmung, sind in *Tabelle 4.4* zu finden. Für die Detektion der Gasspezies, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, wurde die Analytikanordnung C verwendet und der Anteil der Eduktgase im Reaktionsgas auf 12 Vol-% festgelegt.

*Tabelle 4. 4: Auflistung der durchgeführten Experimente zur Oxidation und Partialoxidation von Methan; \*stöchiometrisch für Totaloxidation; \*\*stöchiometrisch für Partialoxidation*

$\alpha$	Zündexperiment	Löschexperiment	Grenzschicht- und Verkokungsexperiment
0,2	✓	⊘	⊘
0,33*	✓	✓	⊘
0,4	✓	✓	⊘
0,5**	⊘	⊘	✓
0,6	✓	⊘	⊘
0,7	✓	⊘	⊘
0,8	✓	⊘	⊘

Im Anschluss an die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse der Zünd- und Löschexperimente wird auf die Abhängigkeit der Selektivität zu CO und CO<sub>2</sub> der Reaktion von Methan und Sauerstoff von der Gaszusammensetzung eingegangen. Hierbei werden die Ergebnisse des Verkokungsexperiments aufgeführt und diskutiert.

#### 4.3.1 Zündexperimente

Alle durchgeführten Experimente sind im Anhang dargestellt. In *Abbildung 4.10* sind die Experimente in einem Diagramm im Vergleich mit einer Blank-Messung zusammengefasst. In dieser Abbildung ist eine ansteigende Zündtemperatur mit abnehmender Brennstoffkonzentration zu beobachten. Das Zündverhalten dieser Reaktion unterscheidet sich deutlich von der CO- und H<sub>2</sub>-Oxidation, da für bestimmte Gaszusammensetzungen ( $\alpha = 0,33$ ;  $\alpha = 0,7$ ;  $\alpha = 0,8$ ) zwei Zündpunkte gefunden wurden. Das Maximum der Temperaturdifferenz zwischen oberem und unterem Zündpunkt liegt bei einem  $\alpha$ -Wert von

0,4 ( $\Delta T = 115 \text{ °C}$ ). Mit größer werdendem Brennstoffanteil im Reaktionsgas wird diese Temperaturdifferenz kleiner. Für brennstoffarme Bedingungen ( $\alpha < 0,33$ ) konnte keine Zündung beobachtet werden.

Die Besonderheit der Reaktion von Methan mit Sauerstoff ist, dass mehrere Parallel- bzw. Folgereaktionen stattfinden können (Vgl. *Unterkapitel 2.1*). Der zweite Zündpunkt befindet sich bei einer höheren Temperatur im Vergleich zum ersten Zündpunkt. Wie in *Unterkapitel 4.3.3* dargestellt, findet eine Umverteilung der Produktgaskonzentrationen unter größerer Freisetzung von Wärme statt. Dies ist ebenfalls in *Abb. 4.11* ersichtlich. Hier sind die unterschiedlichen Umsätze bzgl. beider Edukte am oberen Zündungspunkt und am letzten Messpunkt aufgetragen. Für die  $\alpha$ -Werte zwischen 0,33 und 0,6 ist ein Umsatz von 1 für Sauerstoff bereits am oberen Zündpunkt zu beobachten. Zudem sind im Vergleich zur Messung des letzten Messpunkts für die Gaszusammensetzungen von  $\alpha = 0,33$  bzw.  $\alpha = 0,7$  deutliche Erhöhungen des Verbrauchs von Methan bzw. Sauerstoff zu erkennen. Das Maximum des Umsatzes von Methan liegt bei  $\alpha = 0,4$ , wobei mit größerer Methankonzentration aufgrund des daraus resultierenden Mangels an Sauerstoff der Umsatz kleiner wird. Bei zwei Reaktionen ( $\alpha = 0,33$  bzw.  $\alpha = 0,7$ ) wurde eine zweite Zündung beobachtet. Das Auftreten der zweiten Zündung innerhalb der Post-Zündphase ist ein Indiz für eine Umverteilung der Produktgaskonzentrationen. Vermutlich wird am letzten Messpunkt bei höherer Temperatur ein größerer Anteil der Partialoxidationsprodukte, CO und H<sub>2</sub> gebildet, da bei dieser Reaktion mehr Methan bei gleichbleibendem Sauerstoffumsatz verbraucht wird.

Am stöchiometrischen Punkt der Totaloxidation,  $\alpha = 0,33$ , geht in Richtung größerer Brennstoffkonzentration der Umsatz von Methan am letzten Messpunkt (Vgl. *Abb. 4.11*) zurück. Der limitierende Faktor hierfür ist der Mangel an Sauerstoff, dessen Konzentration in der Gasphase mit steigendem  $\alpha$ -Wert zurückgeht.

In *Abb. 4.12* ist die Zündtemperatur gegen die Gaszusammensetzung  $\alpha$  aufgetragen. Hierbei lässt sich eine mit der Wasserstoffoxidation vergleichbare Tendenz beobachten. Die Zündtemperaturen für die Methanoxidation sind bei höheren Temperaturen zu finden. Die in *Abb. 4.12* beobachtete Tendenz der sinkenden Zündtemperatur mit steigendem Brennstoffgehalt im Gas bedeutet, dass in der Prä-Zündphase die Rhodiumoberfläche vollständig mit Sauerstoffmolekülen bedeckt ist. Dieses Verhalten entspricht dem Zündverhalten der Methanoxidation an Platin, das in der Literatur beschrieben wird<sup>[33, 36]</sup>. Die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption von Methan wird mit steigendem  $\alpha$ -Wert größer, da freie

Adsorptionsplätze aufgrund des höheren Brennstoffgehalts im Gas bevorzugter mit Methanmolekülen besetzt werden. Für das Einsetzen der Reaktion sind weniger Adsorptionsplätze nötig und die Zündung kann bei geringerer Temperatur erfolgen. Im sauerstoffreichen Bereich, also für  $\alpha < 0,33$ , konnte keine Zündtemperatur gefunden werden. Als Grund hierfür ist, wie auch bei der Oxidation von Wasserstoff, die starke Tendenz des Rhodiums zur Ausbildung von Metall-Sauerstoff Bindungen anzuführen <sup>[37, 45]</sup>.

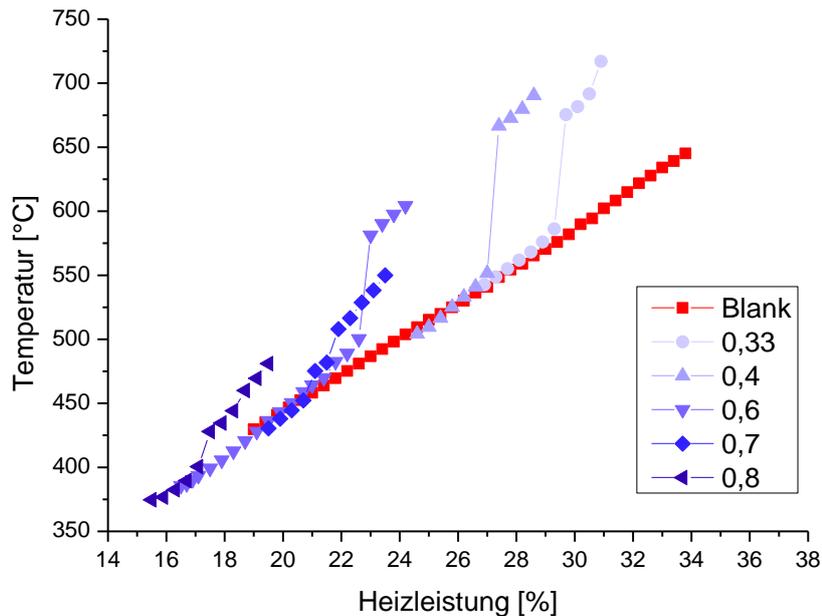


Abbildung 4. 10: Katalysatortemperatur als Funktion der Heizleistung während der Oxidation bzw. Partialoxidation von Methan mit verschiedenen  $\alpha$ -Werten im Vergleich zur Blank-Messung. Die Zahlenwerte in der Legende entsprechen den  $\alpha$ -Werten.

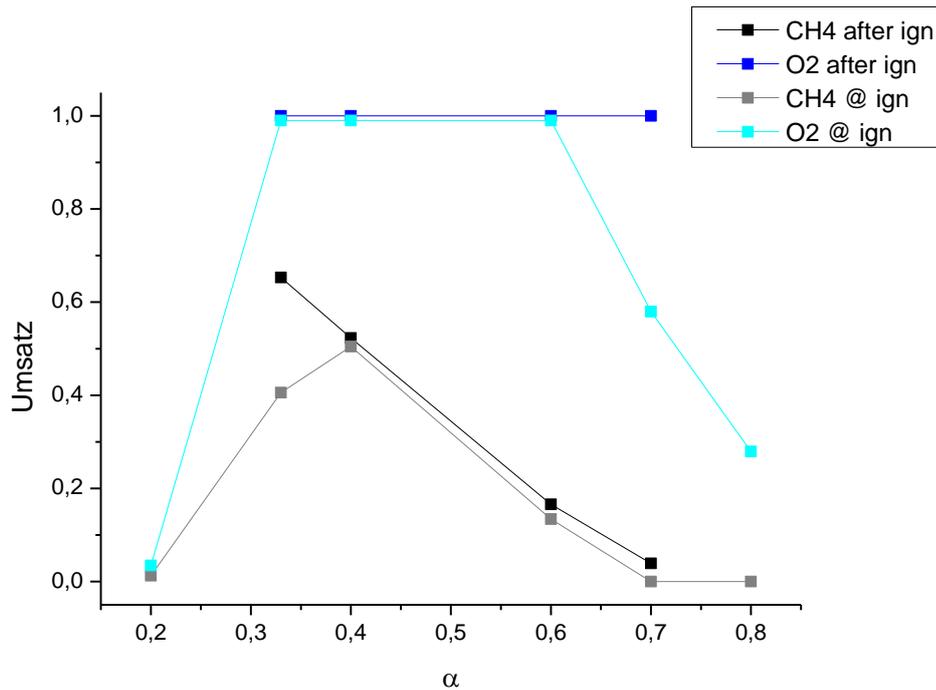


Abbildung 4. 11: Umsatz an Katalysatoroberfläche ( $d = 0 \text{ mm}$ ) von Methan bzw. Sauerstoff in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung  $\alpha$  für verschiedene Zündexperimente am oberen Zündpunkt („@ ign“) und am letzten Messpunkt („after ign“)

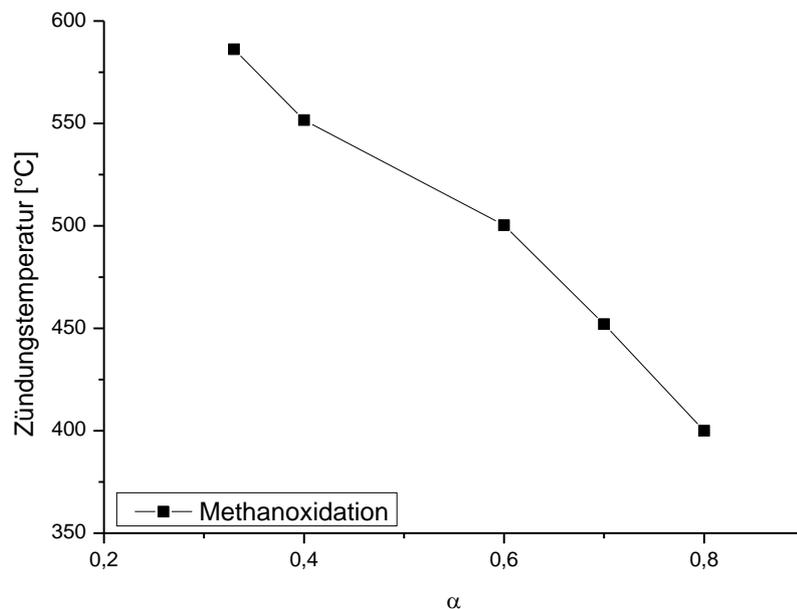


Abbildung 4. 12: Zündtemperatur in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung ( $\alpha$ ) für die Oxidation bzw. Partialoxidation von Methan

### 4.3.2 Löschexperimente

In *Abbildung 4.13* ist eine Zünd- und Löschkurve für die Oxidation von Methan bei  $\alpha = 0,33$  gezeigt. An diesem Beispiel kann besonders gut der im vorigen Abschnitt (*Unterkapitel 4.3.1*) bereits erwähnte zweite Zündpunkt gezeigt werden (*Abb. 4.13, B*). Im Verlauf der Löschkurve, wurden auch zwei Löschpunkte beobachtet, analog zur Zündkurve. Die erste Löschtemperatur der Methanoxidation mit stöchiometrischer Gaszusammensetzung ( $\alpha = 0,33$ ) beträgt  $699\text{ °C}$ , die zweite Löschtemperatur beträgt  $629,6\text{ °C}$ .

Die Abweichung der Messpunkte im Prä-Zündzustand von der Blank-Messkurve kurz vor dem ersten Zündpunkt ist durch die Frank-Kameneskii-Bedingung (Gl. 2.1) zu erklären. Um diese Zündbedingung zu erfüllen, muss der Frank-Kameneskii-Faktor  $\gamma$  genau dem Wert 1 entsprechen. Dies bedeutet, dass kurz vor Erfüllung der Zündbedingung schon Wärme durch die chemische Reaktion freierwerden muss. Die Wärme ist jedoch aufgrund des hohen Wärmeverlusts noch nicht groß genug, um eine Zündung zu initiieren. Die vor der Zündung freiwerdende Reaktionswärme ist als Differenz zwischen den Kurven der Blank-Messung und der Messung mit  $\alpha = 0,33$  sichtbar. Dieser Effekt ist bei anderen Zündexperimenten zwar auch erkennbar, allerdings nicht so ausgeprägt wie in *Abb.4.13*. Zur Erfüllung der Zündbedingung muss aufgrund der durch die höhere Temperatur bedingten größeren Wärmeverluste eine größere Menge Methan umgesetzt und damit mehr Reaktionswärme freigesetzt werden.

Ein weiteres Löschexperiment für den  $\alpha$ -Wert 0,4 ist im *Anhang B* aufgeführt (*Abb. B.19*). In diesem ist ein gewöhnlicher Verlauf ohne zweite Zündung oder Löschung zu beobachten. Aufgrund der in diesem Fall zu groß gewählten Temperaturschritte konnte keine genaue Löschtemperatur bestimmt werden und wird deshalb hier nicht weiter beschrieben.

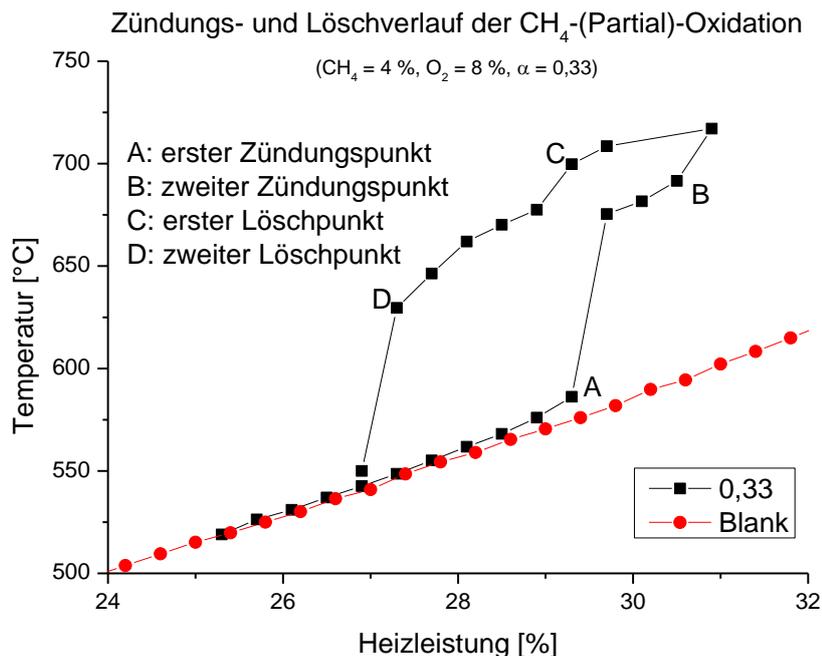


Abbildung 4. 13: Katalysatortemperatur der Methanoxidation als Funktion der Heizleistung mit der Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,33$

### 4.3.3 Selektivitätsanalyse der Verkokungsmessung

Im Folgenden wird die Selektivität zu CO und CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung betrachtet. Bezogen auf Methan als Edukt kann die Selektivität der Produkte über Gl. 3.7 berechnet werden. In Abb. 4.14 ist die Selektivität eines Produkts der Totaloxidation, CO<sub>2</sub>, und der Partialoxidation, CO, dargestellt. Bei höherer Temperatur am letzten Messpunkt kann eine geringfügig größere Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid beobachtet werden. Bei brennstoffreichen Bedingungen ist diese Erhöhung der Selektivität stärker ausgeprägt, da die Partialoxidation bei fetten Bedingungen aufgrund der Stöchiometrie bevorzugt abläuft. Aufgrund der komplexen Reaktionsmechanismen für Partial- und Totaloxidation, in denen die hier betrachteten Produktgase involviert sind, ist eine Interpretation auf Basis von Elementarreaktionen nicht möglich.

Die Messung zur Verkokung der Partialoxidation von Methan ist in Abb. 4.15 zu finden. Bei dieser Untersuchung wurde vor und nach der Grenzschichtmessung, im Abstand von 180 min, ein Messpunkt aufgenommen. Hierbei ändert sich die Produktverteilung signifikant, was Schlussfolgerungen aus der Grenzschichtmessung erschwert. In vorangegangenen Untersuchungen mit diesem und anderen Brennstoffen von Canan Karakaya aus der Arbeitsgruppe von Prof. Deutschmann hingegen fand während einer Grenzschichtmessung

der Methanoxidation eine vernachlässigbare Veränderung der Produktkonzentration statt. Der Reaktor wurde unter höherem Gesamtdruck, 500 mbar, aber sonst gleichen Bedingungen, betrieben. Alle Experimente für die vorliegende Forschungsarbeit wurden bei geringerem Druck (300 mbar) durchgeführt. Dadurch konnte eine hohe Strömungsgeschwindigkeit von bis zu 80 cm/s erzielt werden. Somit wird eine nahezu ideale Staupunktströmung innerhalb des Reaktors realisiert. Durch die im Vergleich zu den vorigen Messungen erhöhte Strömungsgeschwindigkeit, wird vermutlich der Durchsatz des Katalysators wesentlich erhöht. Hierdurch konnte die Deaktivierung des Katalysators beschleunigt werden.

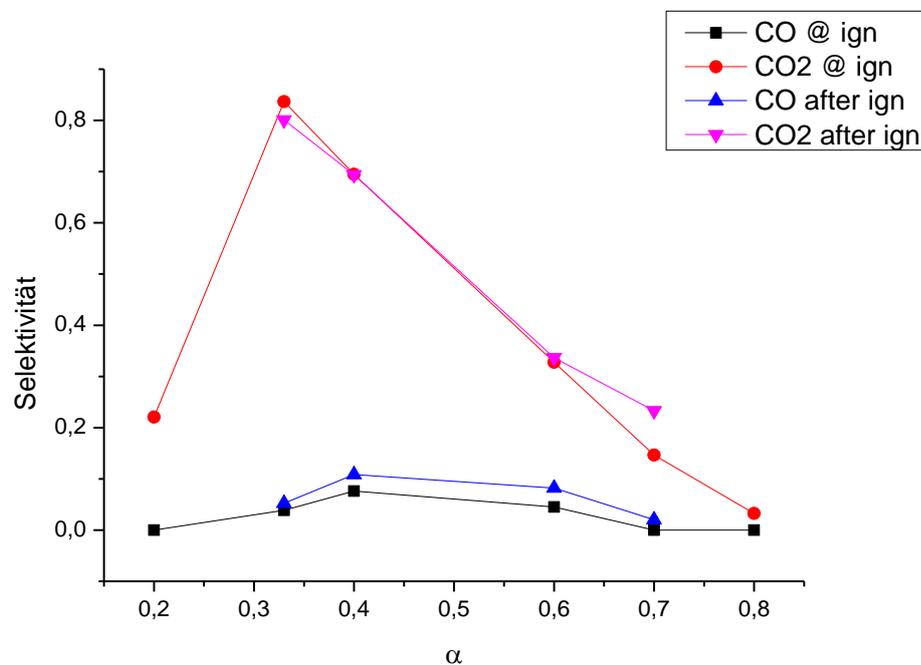


Abbildung 4. 14: Selektivität zu CO und CO<sub>2</sub> (bezogen auf CH<sub>4</sub>) an der Katalysatoroberfläche ( $d = 0 \text{ mm}$ ) in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung für verschiedene Zündexperimente am oberen Zündpunkt („@ ign“) und am letzten Messpunkt („after ign“)

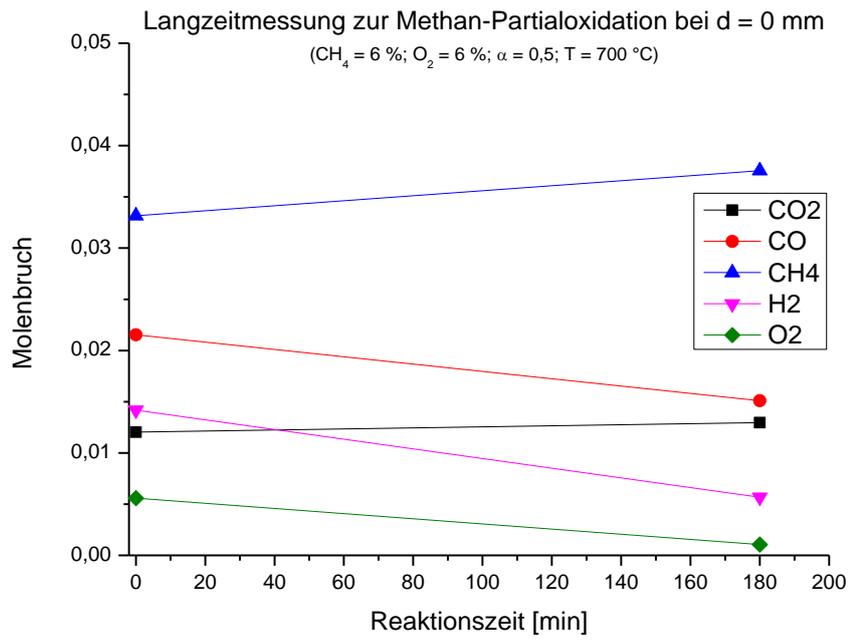


Abbildung 4. 15: Darstellung der Verkokungsmessung zur Methan-Partialoxidation bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 0,5$

## 4.4 Oxidation und Partialoxidation von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Die  $\alpha$ -Werte (Gl. 3.1) für die Untersuchung der C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Oxidation am Staupunktströmungsreaktor sind in *Tabelle 4.5* zu finden. Dort werden außerdem die ausgewählten Experimente für das Verkokungsexperiment dargestellt. Aufgrund der starken Verkokungseffekte (Vgl. *Abschnitt 4.4.2*) konnte kein stationärer Punkt für die Aufnahme eines Grenzschichtexperiments gefunden werden. Aus dem gleichen Grund wurde auf die Durchführung von Löschexperimenten verzichtet. Für die Detektion der Reaktionsgase wurde die Analytikanordnung C verwendet und der Anteil der Reaktionsgase auf 12 Vol-% festgelegt.

*Tabelle 4. 5: Durchgeführte Experimente zur C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Oxidation; \*stöchiometrisch für Totaloxidation; \*\*stöchiometrisch für Partialoxidation*

$\alpha$	Zündexperiment	Verkokungsexperiment
0,1667*	✓	⊗
0,3	✓	⊗
0,4**	✓	✓
0,5	✓	⊗
0,6	✓	⊗
0,7	✓	⊗

Im Anschluss an die Vorstellung und Diskussion der Zündexperimente wird auf die Abhängigkeit der Selektivität zu CO und CO<sub>2</sub> der Reaktion von Propan mit Sauerstoff von der Gaszusammensetzung eingegangen. Hierbei werden zusätzlich die Ergebnisse des Verkokungsexperiments diskutiert.

### 4.4.1 Zündexperimente

In *Abbildung 4.16* ist eine Zusammenfassung der durchgeführten Zündexperimente zu finden. Die einzelnen Experimente im Vergleich zur Blank Messung sind im *Anhang B* in den *Abbildungen B.23 - B.28* zu finden.

Die freigesetzte Reaktionswärme, in Form der Differenz zwischen oberem und unterem Zündpunkt, steigt stetig mit geringer werdendem Anteil des Kohlenwasserstoffs im Gas (*Abb. 4.16*). Zudem ist in diesem Diagramm, wie auch in *Abb.4.17* zu erkennen, dass mit steigender Brennstoffkonzentration die Zündtemperatur sinkt. Für den  $\alpha$ -Wert 0,167, der stöchiometrische Punkt für die Totaloxidation, wurde keine Zündung gefunden.

Der Abfall der Reaktionswärme mit steigendem  $\alpha$ -Wert ist damit zu erklären, dass der stöchiometrische Punkt der Totaloxidation in einem stark brennstoffarmen Bereich ( $\alpha = 0,167$ ) liegt. Aufgrund der großen Reaktionsenthalpie kann für größere  $\alpha$ -Werte ohne vollständigen Umsatz an Propan trotzdem eine hohe Freisetzung der Reaktionswärme erfolgen. Aufgrund der sinkenden Zündtemperatur mit steigender Brennstoffkonzentration (*Abb. 4.16* bzw. *4.17*), ist festzustellen, dass die aktive Oberfläche in der Prä-Zündphase nahezu vollständig mit Sauerstoff bedeckt ist (Vgl. *Abb. 4.17*). Dies entspricht ebenfalls den Beobachtungen bei der Reaktion von Methan mit Sauerstoff an Rhodium. Für ein  $\alpha$ -Wert von 0,167 wurde kein Zündverhalten beobachtet. Der Grund hierfür ist die Vorbedeckung des Sauerstoffs an Rhodium und der vermutliche ablaufenden Reaktion des Sauerstoffs mit dem Katalysatormetall zum Metalloxid. Im Vergleich zur Methanoxidation ( $400\text{ °C} < T_{\text{ign}} < 600\text{ °C}$ ) findet die Zündung bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen ( $350\text{ °C} < T_{\text{ign}} < 400\text{ °C}$ ) statt. Die zur Reaktion nötige Spaltung der ersten C-H-Bindung des Brennstoffs benötigt bei Methan (ca.  $435\text{ kJ/mol}$  <sup>[37]</sup>) wesentlich höhere Energie als bei Propan (ca.  $395\text{ kJ/mol}$  <sup>[37]</sup>).

In *Abb. 4.18* ist der Umsatz am oberen Zündpunkt und am letzten Messpunkt von Sauerstoff bzw. Propan in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung gezeigt. Es kann für die untersuchten Bedingungen kein vollständiger Umsatz für Propan beobachtet werden. Der Umsatz des Propans geht mit größerer Brennstoffkonzentration zurück. Bei höheren Temperaturen im Vergleich zum oberen Zündpunkt ist der Umsatz beider Spezies größer, im Fall von Sauerstoff ist der Umsatz 1. Generell erhöht sich der Umsatz beider Spezies mit der Temperatur. Ein vollständiger Umsatz des Propans wäre nur bei Ablaufen der Partialoxidation für  $\alpha = 0,4$  (stöch. für Partialoxidation) möglich. Daraus kann geschlossen werden, dass die Totaloxidation bei diesen Temperaturen aufgrund des für diese Gaszusammensetzung niedrigen Verbrauchs überwiegt. Der Rückgang des Umsatzes von Propan ist aufgrund des deutlich erhöhten Anteils an Propan im Vergleich zu Sauerstoff zu erklären. Die generelle Tendenz, dass mit steigender Brennstoffkonzentration weniger Umsatz beider Spezies am Zündpunkt generiert wird, ist mit der ebenfalls sinkenden Temperatur zu erklären, bei der die Reaktion von Propan mit Sauerstoff nicht vollständig ablaufen kann.

Dennoch kann bei der Betrachtung dieser Kurven keine Aussage getroffen werden, welche Reaktion begünstigt ist. Die Diskussion der Selektivität der Reaktion zu CO und CO<sub>2</sub> ist im folgenden Unterkapitel zu finden.

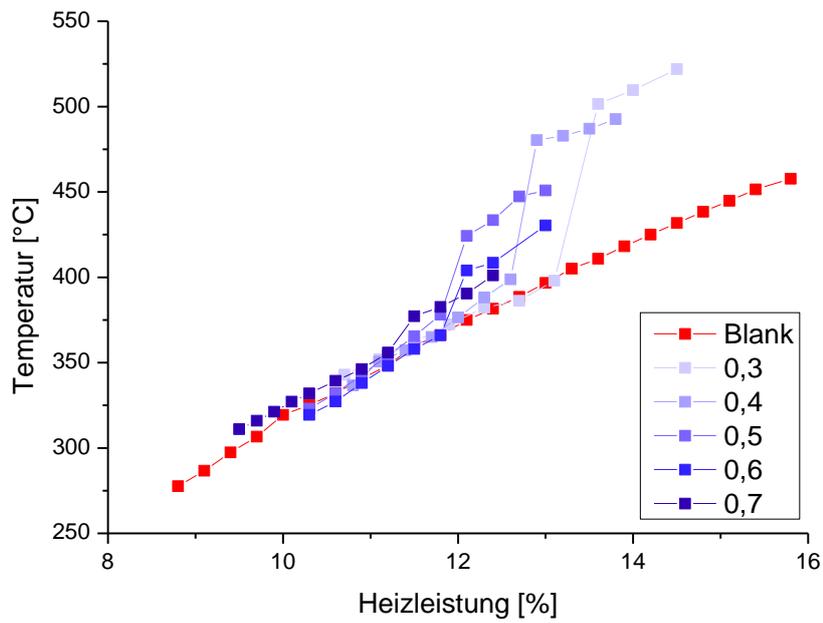


Abbildung 4. 16: Katalysatortemperatur als Funktion der Heizleistung während der Partialoxidation und Oxidation von  $C_3H_8$  mit verschiedenen  $\alpha$ -Werten im Vergleich zur Blank-Messung. Die Zahlenwerte in der Legende entsprechen den  $\alpha$ -Werten.

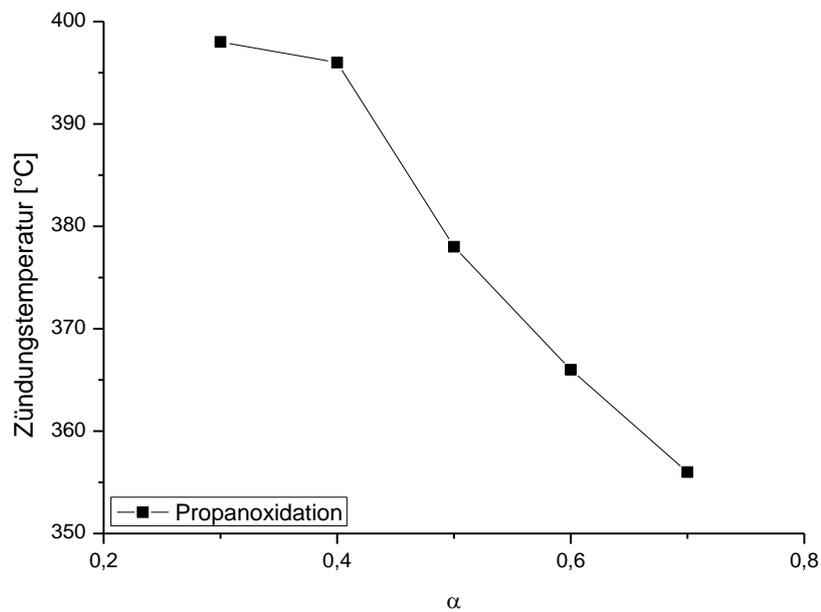


Abbildung 4. 17: Zündtemperatur in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung ( $\alpha$ ) für die Propanoxidation

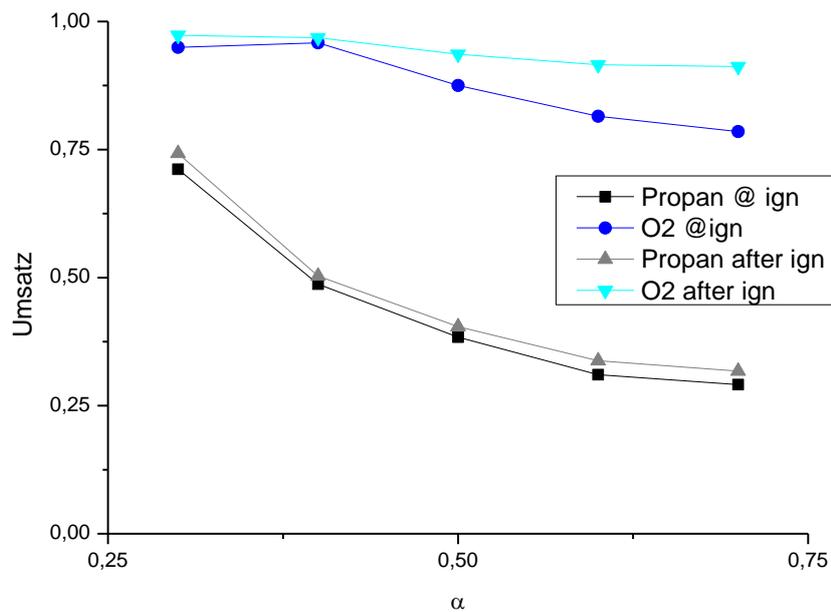


Abbildung 4.18: Umsatz an Katalysatoroberfläche ( $d = 0 \text{ mm}$ ) von Propan und Sauerstoff in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung für verschiedene Zündexperimente am oberen Zündpunkt („@ ign“) und am letzten Messpunkt („after ign“)

#### 4.4.2 Selektivitätsanalyse der Verkokungsmessung

Die Selektivität der Produkte CO bzw.  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung ist in Abb. 4.19 zu finden. Hierbei repräsentieren diese Gase die Produkte der Partial- bzw. der Totaloxidation. Generell läuft die Totaloxidation im betrachteten Temperaturbereich ( $350 \text{ °C} < T < 550 \text{ °C}$ ) im Vergleich zur Partialoxidation bevorzugt ab. Dies kann aufgrund des bei diesen Temperaturen großen Anteils von  $\text{CO}_2$  festgestellt werden. Diese Tendenz ist bei Methan ebenfalls beobachtet worden.

Für Propan wurde zunächst versucht, eine Grenzschichtmessung für stöchiometrische Zusammensetzung der Partialoxidation durchzuführen. Diese Messung ist jedoch nicht aussagekräftig und wird hier nicht weiter aufgeführt. Wesentlich aussagekräftiger ist die Verkokungsmessung, die im Anschluss an diese Grenzschichtmessung stattfand. Das Ergebnis der Verkokungsmessung für einen  $\alpha$ -Wert von 0,4 bei  $T = 650 \text{ °C}$  ist in Abb. 4.20 dargestellt. Der Startzeitpunkt der Reaktion wird mit dem Zugeben der Gase mit der Zeit  $t = 0$  festgelegt. Nach erster Stabilisierung nach 30 Minuten wurde der erste Punkt aufgenommen.

In diesem Fall werden hauptsächlich die Produkte der Partialoxidation, nämlich Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, gebildet. Nach Aufnahme der Grenzschicht, wurde an der gleichen Position bei  $t = 120$  min eine weitere Messung durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass die Reaktionsrichtung sich in Richtung der Totaloxidation umgekehrt hat. Eine sinnvolle Interpretation der vorangegangenen Grenzschichtmessung ist aus diesem Grund nicht möglich und wird daher hier nicht aufgeführt. Die Änderung der Produktkonzentration kann auf eine chemische Reaktion des Katalysatormaterials, beispielsweise durch Verkokungseffekte, zurückgeführt werden. Im weiteren Verlauf der Messung stabilisierte sich die Zusammensetzung der Produktgase. Bei Abbruch der Messung bei  $t = 200$  min lag der Molenbruch von Kohlenstoffdioxid bei 0,025. Die Werte des Molenbruchs der Produkte der Partialoxidation, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff lagen bei 0,017 bzw. 0,005. Dies entspricht einem Rückgang im Vergleich zur Startmessung bei  $t = 30$  min von über 70 % bzw. 90 %. In vorangegangenen Untersuchungen von Canan Karakaya aus der Arbeitsgruppe von Prof. Deutschmann wurde keine vergleichbare Verkokung für dieses Experiment gefunden, wobei der Reaktor bei höherem Gesamtdruck (500 mbar) unter sonst gleichen Bedingungen betrieben wurde. Alle Experimente dieser Forschungsarbeit wurden bei 300 mbar durchgeführt. Daher liegt der Schluss nahe, dass durch die daraus resultierende Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Durchsatz des Katalysators wesentlich erhöht wird. Dadurch wird die Deaktivierung des Katalysators ebenfalls beschleunigt und es findet eine Umverteilung der Produktgaszusammensetzung statt.

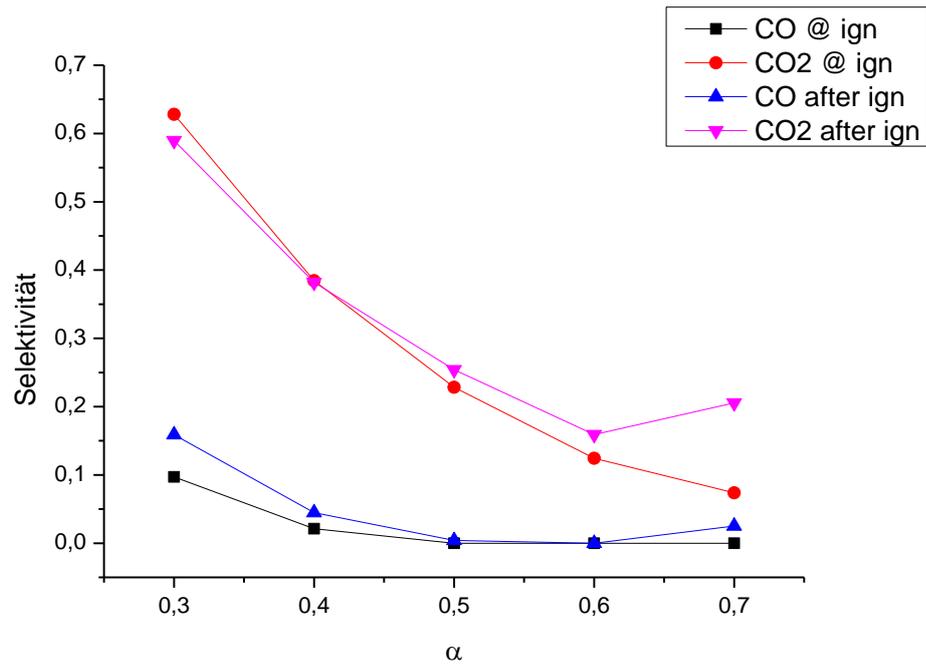


Abbildung 4. 19: Auftragung der Selektivität zu CO und CO<sub>2</sub> (bezogen auf C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) gegen die Gaszusammensetzung für verschiedene Zündexperimente am oberen Zündpunkt („@ ign“) und am letzten Messpunkt („after ign“)

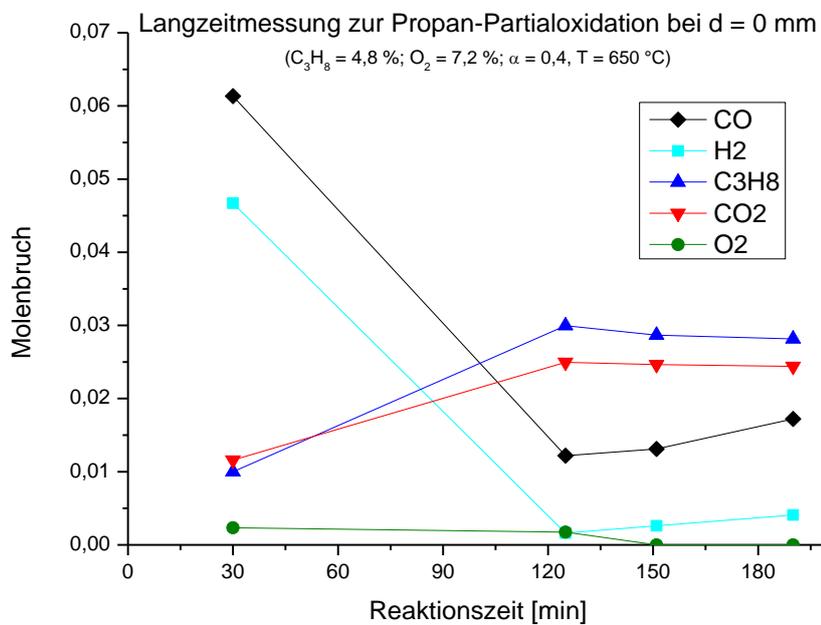


Abbildung 4. 20: Darstellung der Verkokungsmessung zur Propan-Partialoxidation bei 650 °C, d = 0 mm,  $\alpha$  = 0,4

## 4.5 Katalysatorcharakterisierung durch Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Während der experimentellen Arbeit wurden zwei verschiedene Katalysatoren (Proben 3 + 4, *Tabelle 4.6*) verwendet, die durch Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert wurden. Aufgrund der manuellen Präparation der Katalysatoren ist es unerlässlich, diese auf Morphologie und Eigenschaften der katalytischen Schicht zu untersuchen. Aus diesen Untersuchungen können Schlüsse gezogen werden, ob die Präparationsmethode es erlaubt, vergleichbare Katalysatoren herzustellen.

*Tabelle 4. 6: Verwendete Katalysatoren für REM-Analysen*

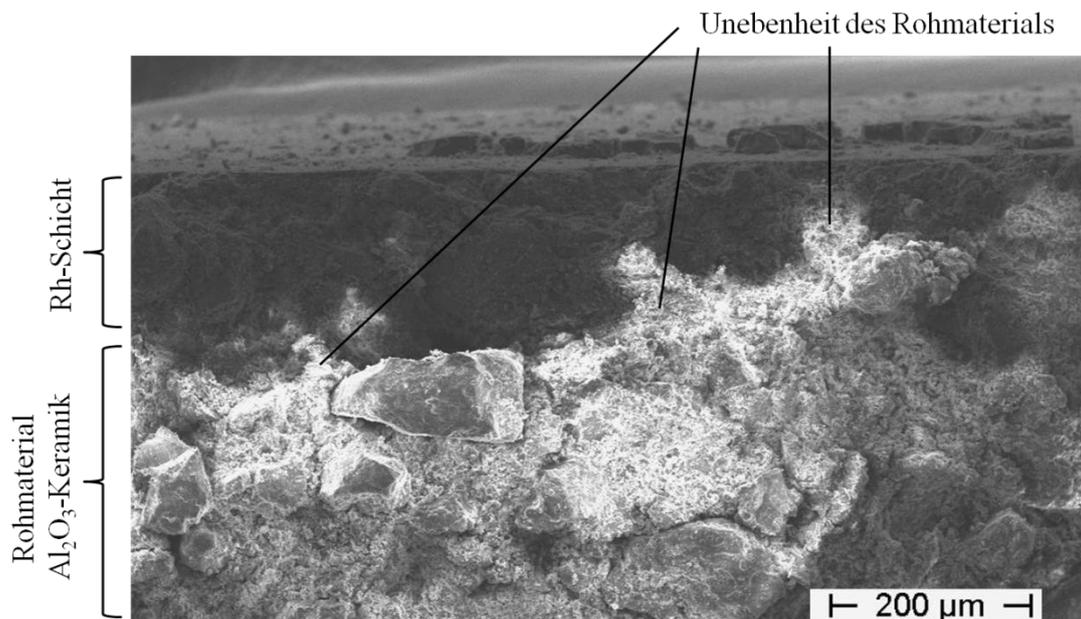
Probe	Anzahl Sprühvorgänge	Für Reaktion verwendet
1 (Referenz)	0	⊗
2 (Referenz)	11	⊗
3	11	✓, CO-, H <sub>2</sub> -, CH <sub>4</sub> -Oxidation
4	11	✓, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -Oxidation

Zwei der durch REM-Untersuchungen erhaltenen Bilder sind in den folgenden Abbildungen (*Abb. 4.21, Abb. 4.22*) dargestellt. In *Abb. 4.21* ist der Querschnitt der Referenzprobe 2 gezeigt. Die raue Oberfläche der Rohform aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik ist in Weiß dargestellt. Die aufgetragene Schicht aus Rhodium und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in dieser Abbildung dunkel kontrastiert. In *Abb. 4.21* ist zu erkennen, dass durch die Auftragung der Rhodium-Aluminiumoxid-Schicht durch die Spray-Methode die Unebenheit des Rohmaterials geglättet wird und eine im Vergleich zum Rohmaterial nahezu flache Oberfläche gebildet wird. Durch die Glättung der Oberfläche des Rohmaterials variiert die Schichtdicke von 120 µm bis 30 µm, was durch weitere REM-Aufnahmen an anderen Proben und Positionen der gleichen Probe bestätigt wird. Zudem wird mit Hilfe der weiteren REM-Aufnahmen beobachtet, dass sowohl an den Referenzproben als auch an den gebrauchten Katalysatoren die Morphologie ähnlich ist. Die raue Oberfläche der Rohform aus Aluminiumoxidkeramik wird komplett von der aufgetragenen Rhodium-Aluminiumoxid-Schicht aufgefüllt, sodass die Oberfläche nach der Auftragung nahezu flach ist. Die Dicke der Rhodium-Aluminiumoxid-Schicht beträgt bei allen präparierten Katalysatoren zwischen 30 µm und 120 µm, je nachdem wie tief die Unebenheit der Rohform ist.

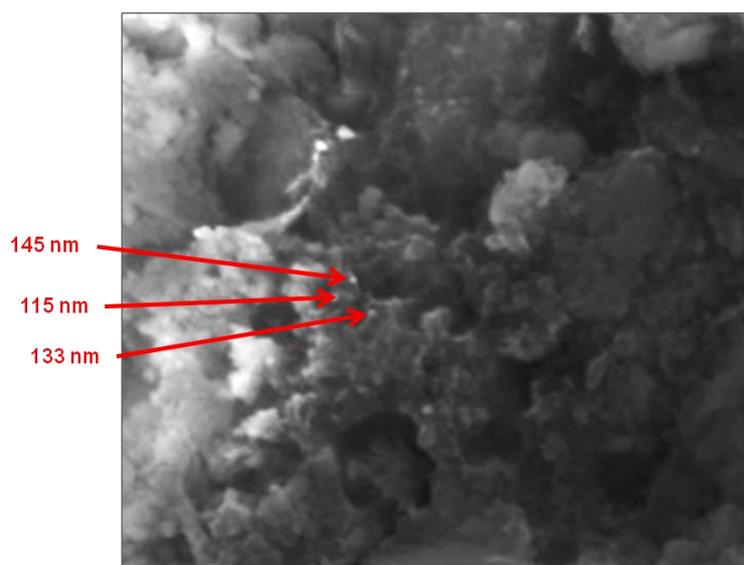
In *Abb. 4.22* sind mit dem Rasterelektronenmikroskop gefundene Rh-Partikeln an Probe 3 dargestellt. Die Rhodiumpartikel haben eine Größe von 130 nm bis 100 nm. Durch die

begrenzte Auflösungsfähigkeit des Rasterelektronenmikroskops können kleinere Partikel nicht detektiert werden. Für andere Proben bzw. Positionen wurden vereinzelt weitere Partikel gefunden, deren Größe den in *Abb. 4.22* gezeigten Partikeln in etwa entspricht. Diese REM-Aufnahmen sind nicht weiter aufgeführt. Aufgrund der auf verschiedenen Katalysatoren (Proben 2,3 und 4) gefundenen Partikeln kann geschlossen werden, dass die hohe Temperatur während der Benutzung auf die Größe der Rhodiumpartikel durch Sinterung wenig Einfluss hat.

Es wurden für jeden Katalysator mindestens zwei verschiedene Orte gemessen, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Dennoch ist die Analyse der Partikelgrößen und -Verteilung nicht repräsentativ, da kleinere Partikel ( $< 100$  nm) durch das Gerät nicht aufgelöst werden konnten. Zudem ist die Beobachtungsfläche klein gegenüber der Oberfläche des Katalysators, was eine repräsentative Aussage über die Partikelverteilung nicht möglich macht. Dennoch kann diese Charakterisierungsmethode Aufschluss über die Morphologie der Oberfläche geben. Die Oberfläche ist nahezu flach und kann für die Modellierung der Strömung als Fläche ohne Störpunkte angesehen werden, wie es auch in *Abschnitt 2.3* postuliert wurde.



*Abbildung 4. 21: Vergrößerung des Querschnitts des Katalysators zur Analyse der Katalysatorschicht und des Rohmaterials der Referenzprobe 2 (fertiger Katalysator ohne Benutzung im Reaktor)*



*Abbildung 4. 22: Sicht auf Katalysatorschicht zur Auflösung von Rhodiumpartikeln der Probe 3*

## 4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die diskutierten Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefasst. Zudem wird eine brennstoffübergreifende Tendenz der Zündtemperaturen erstellt.

In *Abb. 4.23* ist eine Zusammenstellung der Zündtemperaturen aller Brennstoffe gezeigt.

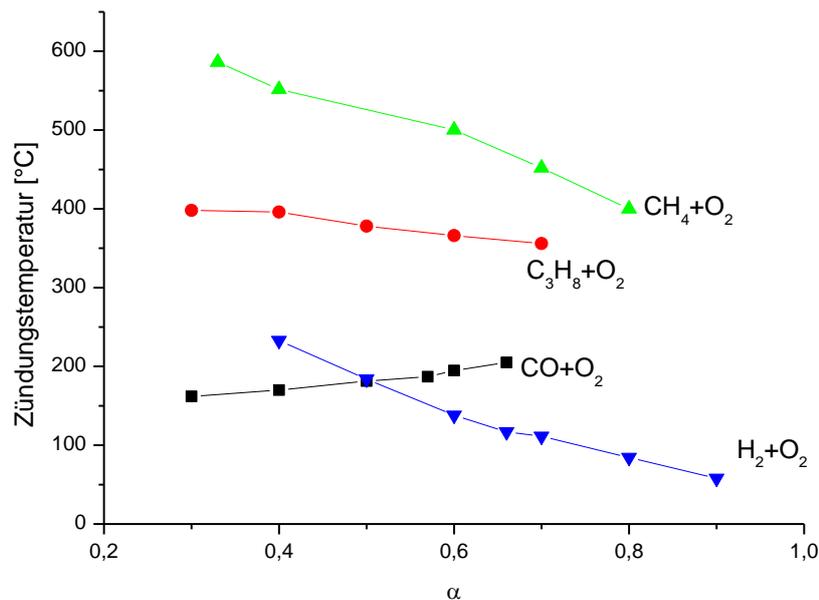


Abbildung 4. 23: Zündtemperaturen verschiedener Brennstoffe in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung

Für alle Kohlenwasserstoffe, sowie für Wasserstoff, sinkt die Zündtemperatur mit steigender Konzentration des jeweiligen Brennstoffs. Aus diesem Grund wird in der Prä-Zündphase von einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche durch Sauerstoffmoleküle ausgegangen. Eine katalytische Zündung findet statt, wenn Moleküle beider Spezies am Katalysator adsorbiert sind. Bei steigender Temperatur wird die Desorption der adsorbierten Moleküle begünstigt. Für eine hohe Adsorptionswahrscheinlichkeit von Brennstoffmolekülen ist eine höhere Konzentration des Brennstoffs in der Gasphase vonnöten. Ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit der Brennstoffmoleküle größer, so erfolgt die Zündung bei niedrigerer Temperatur. Somit sinkt die Zündtemperatur mit steigender Brennstoffkonzentration. Der umgekehrte Trend ist für den Brennstoff Kohlenstoffmonoxid erkennbar. Hier bedecken die CO-Moleküle in der Prä-Zündphase die Oberfläche, was aus der

steigenden Zündtemperatur mit steigender Brennstoffkonzentration in der Gasphase geschlossen werden kann.

Die Wahrscheinlichkeit der Adsorption einer Gasspezies am Katalysatormetall kann mit dem Haftkoeffizienten der entsprechenden Spezies direkt korreliert werden (Gl. 4.2). Bei der Interpretation der Zündexperimente lässt sich eine Tendenz für die Haftkoeffizienten der verwendeten Brennstoffe bestimmen. Im Vergleich zu Sauerstoff besitzt das Kohlenstoffmonoxidmolekül einen größeren Haftkoeffizienten an Rhodium, wie es in der Literatur bereits in verschiedensten Reaktionsmechanismen formuliert wurde<sup>[15, 22, 38]</sup>. Für die Kohlenwasserstoffe Methan und Propan hingegen wird ein kleinerer Haftkoeffizient beobachtet, wie es in der Literatur von Hartmann et al. publiziert wurde<sup>[22]</sup>. Aufgrund des Zündverhaltens bei der Wasserstoffoxidation ist die Erkenntnis, dass Wasserstoff einen geringeren Haftkoeffizienten aufweist als Sauerstoff. Dies ist in der Literatur nach aktuellem Wissensstand des Autors unbekannt. Häufig wird der Haftkoeffizient von Sauerstoff mit dem von Wasserstoff an Rhodium gleichgesetzt<sup>[15, 22]</sup>. In dieser Forschungsarbeit konnte jedoch nachgewiesen werden, dass diese Interpretation dem Zündverhalten der Wasserstoffoxidation widerspricht.

Für alle untersuchten Brennstoffe konnte keine Zündung bei stark sauerstoffreichen Bedingungen gefunden werden. Die katalytische Aktivität ist in diesem Bereich wesentlich geringer aufgrund der Reaktion zwischen Rhodium und Sauerstoff zu Rhodiumoxid. Dieses kann allerdings in reduzierender Atmosphäre, also mit geringem Sauerstoff- und hohem Brennstoffanteil, wieder zu elementarem katalytisch aktivem Rhodium bei relativ geringen Temperaturen<sup>[13, 52-53]</sup> regeneriert werden. Die katalytische Aktivität des elementaren Rhodiums ist aufgrund des Auftretens der katalytischen Zündung und der hohen Umsätze bei brennstoffreichen Bedingungen von  $\alpha > 0,3$  zu finden. Dies stimmt mit den Forschungen von Ziauddin, Veser et al.<sup>[37, 45]</sup> überein, in denen postuliert wurde, dass Rhodium vor allem in fetter Fahrweise gute katalytische Aktivität zeigt.

## 5 Modellierung

In diesem Kapitel werden auf Grundlage der Staupunktströmung die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Grenzschichtmessungen für verschiedene Reaktionen modelliert.

Mit Hilfe der Simulation der Grenzschicht kann die Validität der von der Arbeitsgruppe Deutschmann entwickelten Reaktionsmechanismen überprüft werden. Hierzu wird das Programm SPIN, welches dem Programmpaket CHEMKIN (Fa. Reaction Design Inc.) angehört, verwendet<sup>[54]</sup>. Das Programm SPIN erlaubt eine Modellierung von eindimensionalen Staupunktströmungen in dem in *Abb.2.2* gezeigten CVD-Reaktor. Hierbei werden der Druck im Reaktor, die Strömungsgeschwindigkeit, die Oberflächentemperatur, die Einlasstemperatur, der Umsatz und die Gaszusammensetzung des Einlasses angegeben. Hieraus berechnet das Programm das Temperatur- und Konzentrationsprofil aller Reaktionsgase in Abhängigkeit des Abstands zur Katalysatoroberfläche in der Staupunktströmung. Als zugrunde liegender Reaktionsmechanismus wird ein noch nicht veröffentlichter Oberflächenreaktionsmechanismus verwendet, der von Lubow Maier aus der Arbeitsgruppe Deutschmann zur Verfügung gestellt wurde (Vgl. *Anhang C.*). Als Basis wurde der Mechanismus von Schwiedernoch et. al<sup>[15]</sup> verwendet, wobei v.a. der Mechanismus der CO-Oxidation verbessert wurde.

Es wurden Simulationen für drei Grenzschichtexperimente durchgeführt. Diese sind in den *Abbildungen 5.1 – 5.3* zu finden. Es wurden Grenzschichten von drei verschiedenen Brennstoffen simuliert.

An der Grenzschichtmessung wird die Transportlimitierung der Reaktion in der Post-Zündphase sichtbar. Die Grenzschicht beschreibt den Stoffübergang des Reaktoreinlasses ( $d > 8$  mm) zur Katalysatoroberfläche ( $d = 0$  mm). Hierbei wird die Fähigkeit der Produktgase sichtbar, entgegen der senkrecht zur Oberfläche gerichteten Strömung zu diffundieren bzw. die Fähigkeit der Edukte sichtbar, zum Katalysator hin zu diffundieren. An der Katalysatoroberfläche können Edukte in der Gasphase während der Reaktion nachgewiesen werden. In diesem Fall ist die Diffusion langsam gegenüber dem Verbrauch an Edukt. Die Reaktion ist somit stark transportlimitiert, wie im Fall der Grenzschichtmessung der CO-Oxidation und der CH<sub>4</sub>-Oxidation zu beobachten ist (*Abb. 5.1* bzw. *Abb. 5.3*). In *Abb. 5.2* ist die Grenzschichtmessung der H<sub>2</sub>-Oxidation gezeigt. Hier kann beobachtet werden, dass die

beiden Edukte, Wasserstoff und Sauerstoff, ein unterschiedliches Diffusionsverhalten haben. Der geringe Konzentrationsunterschied des Wasserstoffs zwischen Gaseinlass und Oberfläche zeigt eine sehr schnelle Diffusion des Wasserstoffs in Richtung Katalysatoroberfläche. Der Sauerstoff hingegen wird an der Oberfläche fast verbraucht, da der Sauerstoff langsamer zum Katalysator hin diffundiert. Somit ist die Wasserstoffoxidation aufgrund der langsamen Diffusion des Sauerstoffs zum Katalysator hin transportlimitiert. Erst bei Einlassbedingungen ( $d > 8 \text{ mm}$ ) ist die entsprechende Produktkonzentration unterhalb der Detektionsgrenze der Analytik und kann gleich null gesetzt werden, wie es bei der Grenzschichtmessung der CO- und CH<sub>4</sub>-Oxidation der Fall ist.

Die Grenzschichtmessung der Propanoxidation ist aufgrund der starken Verkokung nicht aussagekräftig und wird hier nicht weiter aufgeführt.

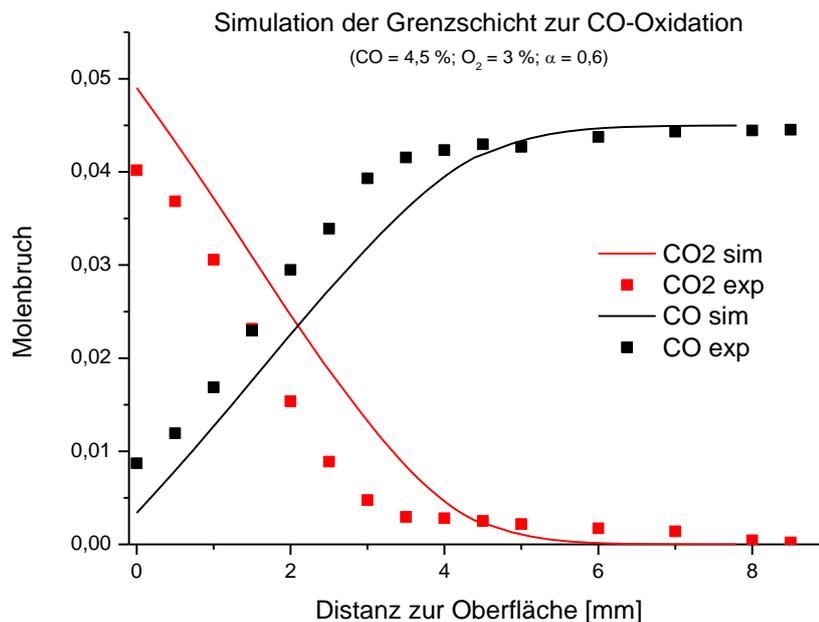


Abbildung 5. 1: Experiment (Symbol) und Simulation (Linie) der CO-Oxidation für eine Gaszusammensetzung von  $\alpha = 0,4$  bei  $T = 290 \text{ °C}$

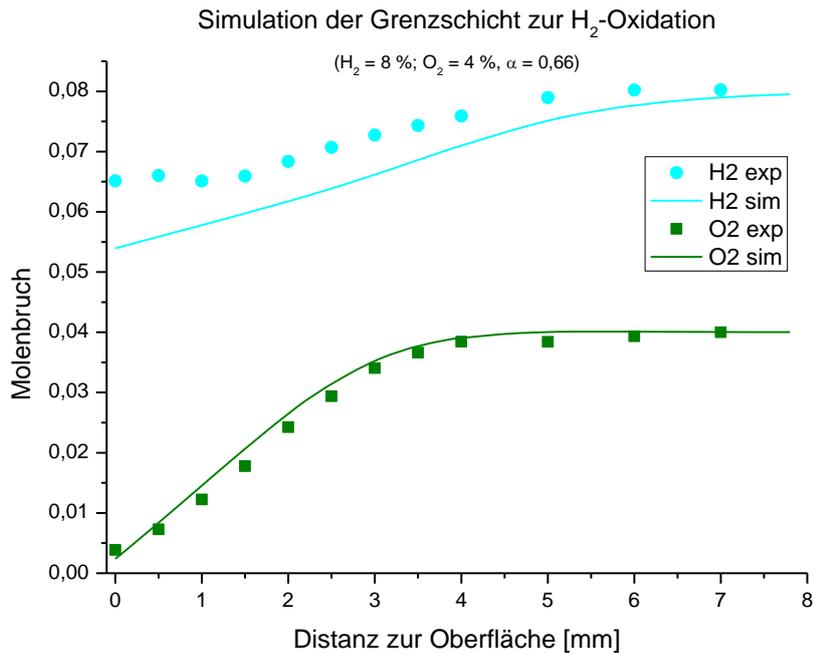


Abbildung 5. 2: Experiment (Symbol) und Simulation (Linie) der H<sub>2</sub>-Oxidation für stöchiometrische Gaszusammensetzung ( $\alpha = 0,66$ ) bei  $T = 305 \text{ }^\circ\text{C}$

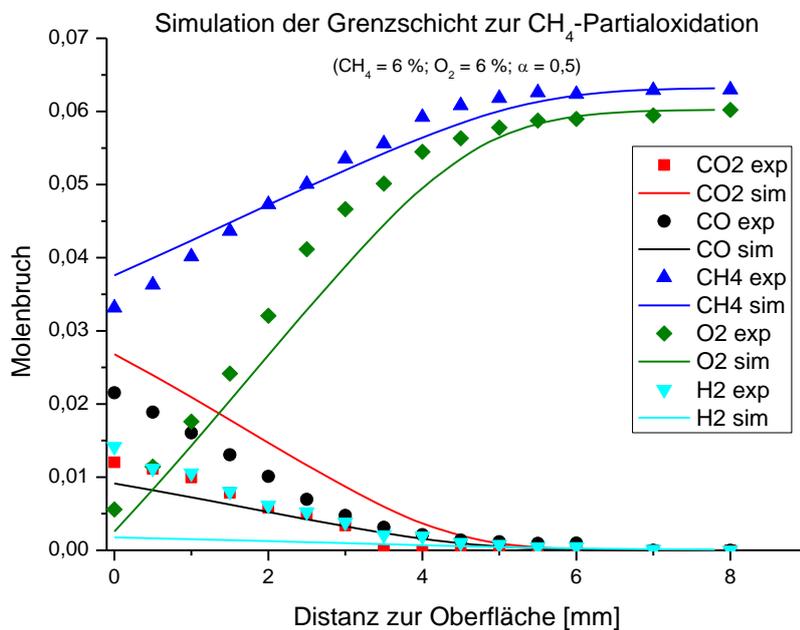


Abbildung 5. 3: Experiment (Symbol) und Simulation (Linie) der CH<sub>4</sub>-Partialoxidation für eine Gaszusammensetzung von  $\alpha = 0,5$  (stöchiometrisch für CH<sub>4</sub>-Partialoxidation) bei  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$

Für die CO-Oxidation (*Abb. 5.1*) sind die Werte der Simulation und Experiment ähnlich. Dennoch wird die Abweichung der Simulation vom Experiment mit abnehmendem Abstand zum Katalysator größer. Bei großem Abstand, was den Einlassbedingungen entspricht, sind die Werte der Simulation und des Experiments gleich. Da die Einlassbedingungen dem Programm vorgegeben sind, kann hieraus die Validität der Kalibrierungsrechnung bestimmt werden. Die Sauerstoffkomponente wurde hier nicht gemessen und aufgetragen. Die Grenzschichtmessung fand am oberen Zündpunkt statt, also bei der geringstmöglichen Temperatur ( $T = 290\text{ °C}$ ) nach dem Einsetzen der Reaktion. Aufgrund der geringen Reaktionstemperatur fällt der berechnete Molenbruch von CO ( $x_{\text{CO}} = 0,004$ ) im Vergleich zum Experiment ( $x_{\text{CO}} = 0,009$ ) zu klein aus. Der Mechanismus beschreibt den Umsatz demnach für niedrige Temperaturen nicht angemessen, da dieser für die Methanpartialoxidation ausgelegt ist, die bei  $T = 700\text{ °C}$  stattfindet. Bei höheren Temperaturen sollte die Diskrepanz zwischen Experiment und Modell geringer ausfallen.

Bei der Simulation der Grenzschichtmessung der  $\text{H}_2$ -Oxidation (*Abb.5.2*) wurde die Simulation des Produkts aufgrund fehlender Produktkonzentrationen des Experiments ausgelassen. Es wurde für den Sauerstoffmolenbruch eine sehr gute Übereinstimmung (Abweichung von bis zu 6 %) mit dem Experiment trotz niedriger Reaktionstemperatur gefunden. Die Simulation des Wasserstoffkonzentrationsprofils liefert eine geringere Übereinstimmung (Abweichung von bis zu 16 %) mit dem Experiment. Als Grund dafür ist die im Vergleich zum Sauerstoff schnellere Diffusion des Wasserstoffs zur Katalysatoroberfläche hin anzusehen. Diese schwer vorhersagbare temperaturabhängige Diffusion ist der Grund dafür, dass an der Oberfläche ca. 80 % der Einlasskonzentration vorliegt. Der Sauerstoff hingegen diffundiert wesentlich langsamer, was sich daran zeigt, dass der Molenbruch an der Oberfläche nahe Null ist.

Die Konzentrationsprofile der Edukte der Methanoxidation (*Abb. 5.3*), Methan und Sauerstoff, werden sehr gut vorausgesagt. Die Abweichung zwischen Simulation und Experiment sind für diese Spezies nicht größer als 16 %. Die Produktkonzentrationen von  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{H}_2$  weichen stärker ab. Allerdings wurde für diese Reaktion bei gleichen Bedingungen eine Verkokungsmessung durchgeführt, in der die Produktkonzentrationen sich mit der Zeit wesentlich verändern (Vgl. *Kapitel 4.3.3*). Für die Durchführung und die anschließende Simulation der Grenzschichtmessung müssen die Bedingungen jedoch konstant bleiben, was hier nicht der Fall ist. Dies macht die Interpretation auf Basis einer normalen

Grenzschichtmessung nicht möglich und erklärt die große Diskrepanz zwischen den simulierten und experimentellen Werten der Produktkonzentrationen.

Trotz der vorhandenen Abweichungen kann der Reaktionsmechanismus für die Simulation der Experimente verwendet werden. Es wird eine qualitative Voraussage des Konzentrationsverlaufs ermöglicht. Die Eduktkonzentrationen werden bis auf Wasserstoff gut vorausgesagt, während die berechneten Produktkonzentrationen der Methanoxidation aufgrund der Instationarität der Gaszusammensetzung während des Experiments vom Experiment abweichen. Auch bei der CO-Oxidation konnte eine Abweichung der Werte zwischen Simulation und Experiment der Produktkonzentration festgestellt werden. Hierbei ist der berechnete Umsatz des Kohlenstoffmonoxids im Vergleich zum Experiment zu klein. Der Grund dafür ist der beschränkte Gültigkeitsbereich des Reaktionsmechanismus bzgl. der Temperatur. Das Experiment wurde bei einer relativ geringen Temperatur ( $T = 290 \text{ °C}$ ) durchgeführt, der Reaktionsmechanismus ist jedoch für die Partialoxidation von Methan ausgelegt, die erst bei ca.  $700 \text{ °C}$  stattfindet<sup>[15]</sup>.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund des stetig steigenden Energiebedarfs und der begrenzten Verfügbarkeit der fossilen Energieträger wie Öl und Erdgas müssen bestehende Energiegewinnungsprozesse so effizient wie möglich gestaltet werden. Die katalytische Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen an Rhodiumkatalysatoren verspricht eine hohe Ausbeute an Synthesegas. Das Synthesegas kann für die Synthese wichtiger Grundchemikalien oder für Energiegewinnung aus Wasserstoff mittels Brennstoffzellen verwendet werden. Zur weiteren Verbesserung der Reaktion bzgl. Ausbeute und Selektivität der gewünschten Produkte sind umfassende reaktionsmechanistische Untersuchungen unerlässlich. Die Erforschung der katalytischen Zündung kann als Grundbaustein solcher Untersuchungen angesehen werden. Die katalytische Zündung ist definiert als der Punkt, an dem das Reaktionssystem ohne äußeres Beheizen seine Reaktionstemperatur durch freiwerdende Reaktionswärme aufrechterhalten kann. Eine katalytische Zündung findet statt, wenn die Menge an freigesetzter Wärme größer ist als die Wärmeverluste des Systems (Frank-Kamenetskii-Bedingung). Die katalytische Zündung findet ausschließlich an einer katalytischen Oberfläche statt. Somit wird eine experimentelle Anordnung benötigt, in der die katalytische Zündung durch einen prompten Temperaturanstieg zu beobachten ist und Gasphasenreaktionen auszuschließen sind. Dies ist in einer Staupunktanordnung gewährleistet. In dieser Anordnung trifft das Reaktionsgas mit hoher Strömungsgeschwindigkeit senkrecht auf eine katalytisch aktive Oberfläche auf und strömt gleichmäßig an den Außenwänden der Oberfläche ab. Diese Anordnung bringt zusätzlich den Vorteil, dass bei der Berechnung des Strömungsprofils im Reaktor vereinfachende Annahmen gemacht werden können. Die verwendete Vernachlässigung des radialen Stoff- und Wärmetransports senkt die Rechenzeit enorm im Vergleich zur Verwendung der vollständigen Navier-Stokes-Gleichungen. Das Problem reduziert sich auf die eindimensionale Behandlung der Variablen der Gaszusammensetzung und der Temperatur. Diese Variablen hängen lediglich vom Abstand zur katalytischen Oberfläche ab.

In der Literatur sind Experimente zur katalytischen Zündung von den hier auch betrachteten Brennstoffen Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Methan an Platin zu finden<sup>[32, 34-37, 40-41, 45, 55]</sup>. Obwohl Rhodium breite Anwendung findet als Katalysator, ist die katalytische Zündung an Rhodium im Vergleich zu Platin wenig erforscht<sup>[37-38, 42, 45]</sup>. Die in dieser Arbeit

durchgeführten Zündexperimente sind in der Literatur teilweise unbekannt und stellen somit einen großen Beitrag zum Verständnis der katalytischen Zündung an Rhodium dar.

Bei der Untersuchung der katalytischen Zündung können Aussagen bzgl. der Bedeckung der katalytischen Oberfläche in der Prä-Zündphase getroffen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde herausgefunden, dass im Vorfeld der katalytischen Zündung der Oxidation von Wasserstoff, Methan und Propan die aktive Oberfläche mit Sauerstoffatomen bedeckt ist. Dies ist aus der Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Gaszusammensetzung zu entnehmen. Diese Interpretation basiert auf der Beobachtung, dass bei sinkender Temperatur die Brennstoffkonzentration ansteigt. Mit steigendem Brennstoffanteil im Reaktionsgas ist die Wahrscheinlichkeit der Brennstoffadsorption größer. Bei steigender Temperatur werden durch schnellere Desorption Adsorptionsplätze frei, die durch die höhere Konzentration des Brennstoffs bevorzugt von Brennstoffmolekülen besetzt werden. Die chemische Reaktion kann bei niedrigerer Temperatur einsetzen, da weniger Adsorptionsplätze zur katalytischen Zündung nötig sind, wenn die Adsorptionswahrscheinlichkeit des Brennstoffs durch seine höhere Konzentration größer ist. Der gegenläufige Trend wurde für Kohlenstoffmonoxid gefunden. Hier bedeckt Kohlenstoffmonoxid, ein bekanntes Katalysatorgift, den größten Teil der Oberfläche im Vorfeld der Reaktionszündung. Die Zündtemperatur steigt mit höherer CO-Konzentration an. Des Weiteren wurde durch die Untersuchungen bestätigt, dass eine katalytische Zündung im brennstoffarmen Bereich bei allen getesteten Brennstoffen aufgrund der zu starken Oxophilie des Rhodiums nicht stattfindet. Diese Zündexperimente sollten in Zukunft noch ausgeweitet werden. Die Untersuchung der katalytischen Zündung der C2-Spezies, wie Ethan, Ethylen oder Acetylen, sowie von weiteren C3-Spezies, wie Propylen ergänzt die vorliegende Forschungsarbeit. Außerdem sollte zusätzlich das Zündverhalten von Kraftstoffen aus erneuerbaren Rohstoffen, wie z.B. Ethanol untersucht werden. Diese Untersuchungen sollen als Grundlage zur Optimierung bestehender Reaktionsmechanismen zur Partialoxidation von höheren Kohlenwasserstoffen oder Ethanol verwendet werden.

Bei der Simulierung der Grenzschicht der Kohlenwasserstoffoxidationen wurde beobachtet, dass eine hohe Strömungsgeschwindigkeit einen großen Durchsatz am Katalysator ermöglicht. Der Katalysator wiederum kann dadurch innerhalb von Minuten teilweise deaktiviert werden, wodurch sich die Produktgasverteilung verändert. Aufgrund dieser verschiedenen Voraussetzungen zwischen Simulation und Experiment, weicht die Simulation der Grenzschicht vom Experiment stark ab, was die Interpretation erschwert. Dieses Problem

kann durch Variation des Drucks im Reaktor bei weiteren Untersuchungen genauer definiert werden und die optimalen Reaktorbedingungen für die Aufnahme dieser Grenzschichtmessungen gefunden werden. Die Simulation der Konzentration der Reaktanden verliefen bei hohen Temperaturen mit guter Übereinstimmung zum Experiment, jedoch bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen wird ein zu hoher Umsatz aus der Simulation erhalten.

Als Ergänzung zu den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, kann die Abhängigkeit der Zündung vom Reaktorsystem untersucht werden, indem ausgewählte Experimente unter Verwendung von Wabenkatalysatoren bei gleichen Gaskonzentrationen durchgeführt werden. In diesem Reaktorsystem ist eine präzisere Detektion der Reaktionsprodukte der Zündexperimente möglich und es können daher mögliche Precursoren der Verkokung nachgewiesen werden. Zudem kann in diesem Reaktortyp die Abhängigkeit der Zündung von der Beladung des Katalysators mit katalytisch aktivem Material untersucht werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Combarrous and A. Prieur, *C.R. Geoscience* **2003**, 335, 943-950.
- [2] U. Maasen, *Energieverbrauchsdaten für 1.-4. Quartal in Deutschland*, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung DIW, AG Energiebilanzen e.V., **2011**, Access: 21.09.2011.
- [3] I.E.A., *Key World Energy Statistics*, International Energy Agency, **2010**, Access: 21.09.2011.
- [4] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken and A. Renken, *Chemische Technik*, Wiley VCH, Weinheim, **2006**.
- [5] S. Gaur, D. J. Haynes and J. J. Spivey, *Appl. Catal. A* **2011**, 403, 142-151.
- [6] N. E. McGuire, N. P. Sullivan, O. Deutschmann, H. Zhu and R. J. Kee, *Appl. Catal. A* **2011**, 394, 257-265.
- [7] P. O. Graf, B. L. Mojet, J. G. van Ommen and L. L., *Appl. Catal. A* **2007**, 332, 310-317.
- [8] N. E. McGuire, N. P. Sullivan, R. J. Kee, H. Zhu, J. A. Nability, J. R. Engel, D. T. Wickham and M. J. Kaufman, *Chem. Eng. Sci.* **2009**, 64, 5231-5239.
- [9] B. T. Schädel, M. Duisberg and O. Deutschmann, *Catal. Today* **2009**, 142, 42-51.
- [10] Y. Wang, Y. H. Chin, R. T. Rozmiarek, B. R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A. Y. L. Tonkovich and D. P. Van der Wiel, *Catal. Today* **2004**, 98, 575-581.
- [11] N. R. Burke and D. L. Trimm, *Catal. Today* **2006**, 117, 248-252.
- [12] A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi and P. Forzatti, *J. Catal.* **2008**, 255, 241-258.
- [13] J.-D. Grunwaldt, L. Basini and B. S. Clausen, *J. Catal.* **2001**, 200, 321-329.
- [14] S. Hannemann, J.-D. Grunwaldt, N. Van Vegten, A. Baiker, P. Boye and C. G. Schroer, *Catal. Today* **2007**, 126, 54-63.
- [15] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa and O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 633-642.
- [16] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka and K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **2003**, 241, 261-269.
- [17] Z. Yuan, C. Ni, C. Zhang, D. Gao, S. Wang, Y. Xie and A. Okada, *Catal. Today* **2009**, 124-131.
- [18] L. V. Mattos and F. B. Noronha, *J. Catal.* **2005**, 233, 453-463.
- [19] N. Hebben, C. Diehm and O. Deutschmann, *Appl. Catal. A* **2010**, 388, 225-231.

- [20] A. M. Silva, L. O. O. Costa, A. P. M. G. Barandas, L. E. P. Borges, L. V. Mattos and F. B. Noronha, *Catal. Today* **2008**, 133-135, 755-761.
- [21] E. W. Wanat, B. Suman and L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2005**, 235, 18-27.
- [22] M. Hartmann, L. Maier and O. Deutschmann, *Appl. Catal. A* **2011**, 391, 144-152.
- [23] T. Kaltschmitt, L. Maier, M. Hartmann, C. Hauck and O. Deutschmann, *Proc. Combust. Inst.* **2011**, 33, 3177-3183.
- [24] M. Harada, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, T. Goto, K. Akiyama and Y. Inoue, *Appl. Catal. A* **2009**, 371, 173-178.
- [25] J. J. Krummenacher, K. N. West and L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2003**, 2003, 332-343.
- [26] M. Hartmann, T. Kaltschmitt and O. Deutschmann, *Catal. Today* **2009**, 147S, S204-S209.
- [27] A. Beretta and P. Forzatti, *J. Catal.* **2001**, 200, 45-58.
- [28] D. I. Iordanoglou, A. S. Bodke and L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1999**, 187, 400-409.
- [29] B. J. Dreyer, I. C. Lee, J. J. Krummenacher and L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A* **2006**, 307, 184-194.
- [30] A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu and M. Mühlner, *Appl. Catal. B* **2007**, 70, 488-497.
- [31] J. Thormann, P. Pfeifer, K. Schubert and U. Kunz, *Chem. Eng. J.* **2008**, 135S, S74-S81.
- [32] K. L. Hohn, C.-C. Huang and C. Cao, *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, 18, 115-123.
- [33] O. Deutschmann, F. Behrendt and J. Warnatz, *Catal. Today* **1994**, 21, 461-470.
- [34] M. Rinnemo, D. Kulginov, S. Johansson, K. L. Wong, V. P. Zhdanov and B. Kasemo, *Surf. Sci.* **1997**, 376, 297-309.
- [35] M. Rinnemo, O. Deutschmann, F. Behrendt and B. Kasemo, *Combust. Flame* **1997**, 111, 312-326.
- [36] F. Behrendt, O. Deutschmann, R. Schmidt and J. Warnatz in *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*, American Chemical Society, Washington D.C., **1996**.
- [37] G. Vesper, M. Ziauddin and L. D. Schmidt, *Catal. Today* **1999**, 47, 219-228.
- [38] A. B. Mhadesjwar and D. G. Vlachos, *J. Catal.* **2005**, 234, 48-63.
- [39] M. H. Halabi, M. H. J. M. de Croon, J. van der Schaaf, P. D. Cobden and J. C. Schouten, *Appl. Catal. A* **2010**, 389, 80-91.
- [40] M. Rinnemo, M. Fassihi and B. Kasemo, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 211, 60-64.
- [41] P. Cho and C. K. Law *Combust. Flame* **1986**, 66, 159-170.
- [42] C. Cao, A. Bourane, J. R. Schlup and K. L. Hohn, *Appl. Catal. A* **2008**, 344, 78-87.
- [43] F. Behrendt, O. Deutschmann, B. Ruf, R. Schmidt and J. Warnatz in *Gas Phase Chemical Reaction Systems*, Springer-Verlag Heidelberg, **1996**.

- [44] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [45] M. Ziauddin, G. Veser and L. D. Schmidt, *Catal. Lett.* **1997**, *46*, 159-167.
- [46] C. Trevino, *AIChE J.* **1999**, *45*, 567-573.
- [47] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann and J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* **2003**, *29*, 1005-1011.
- [48] R. J. Kee, M. E. Coltrin and P. Glarborg, *Chemically Reacting Flow*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2003**.
- [49] L. L. Raja, R. J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz and L. D. Schmidt, *Catal. Today* **2000**, *59*, 47-60.
- [50] K. Christmann, *Introduction to surface physical chemistry*, Springer Verlag, New York, **1991**.
- [51] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt and J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* **1996**, *26*, 1747-1754.
- [52] C. T. Williams, E. K.-Y. Chen, C. G. Takoudis and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4785-4794.
- [53] P. R. Watson and G. A. Somorjal, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3993-3996.
- [54] R. Design, *Getting started - CHEMKIN Release 3.5*, **1999**,  
[http://www.me.umn.edu/~mrz/getting\\_started.pdf](http://www.me.umn.edu/~mrz/getting_started.pdf), Access: 10.10.2011.
- [55] K. Brady, C.-J. Sung and J. T'ien, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 11412-11423.



# Anhang

## A. Kalibrierungsgerade

i) Kalibriervariante A

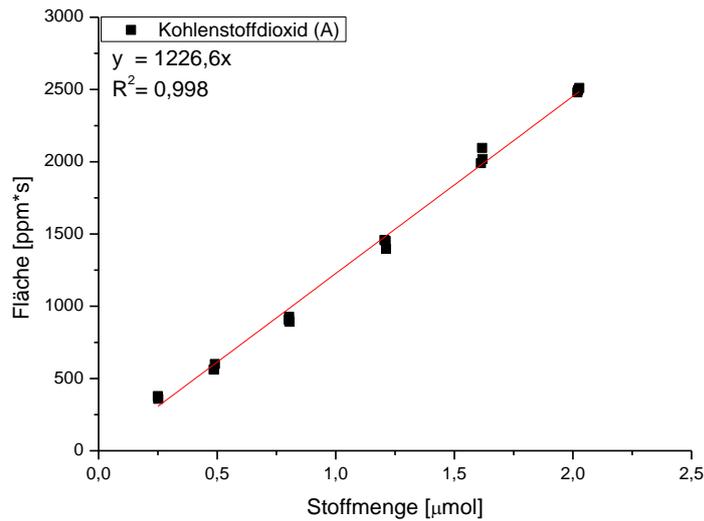


Abbildung A. 1: Kalibrierkurve von  $\text{CO}_2$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

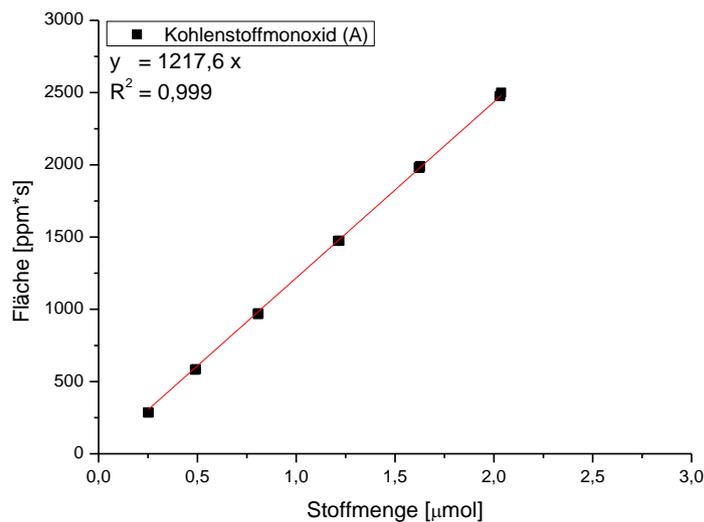


Abbildung A. 2: Kalibrierkurve von  $\text{CO}$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

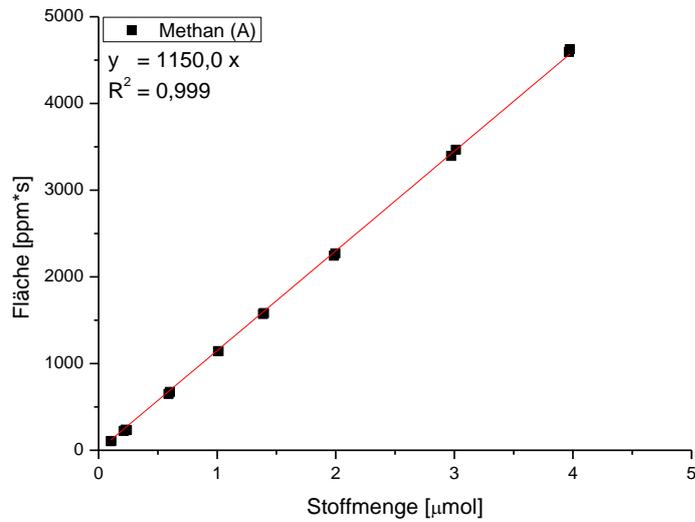


Abbildung A. 3: Kalibrierkurve von  $\text{CH}_4$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

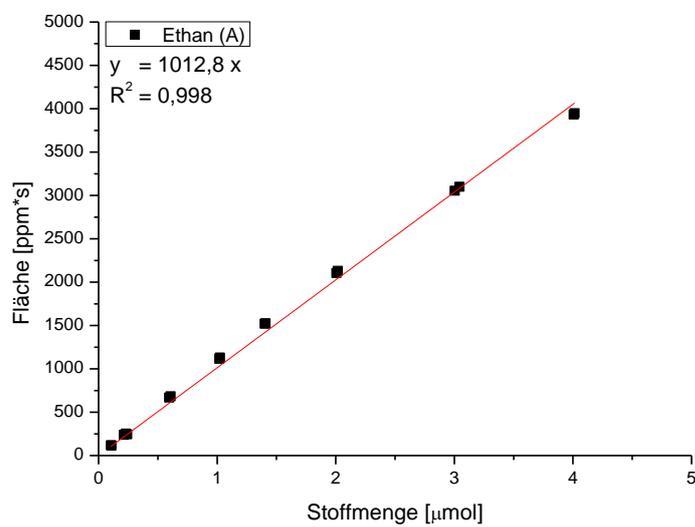


Abbildung A. 4: Kalibrierkurve von  $\text{C}_2\text{H}_6$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

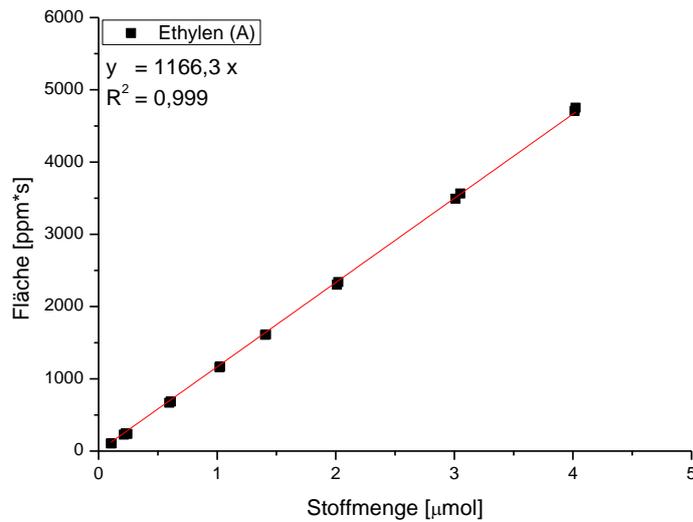


Abbildung A. 5: Kalibrierkurve von  $C_2H_4$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

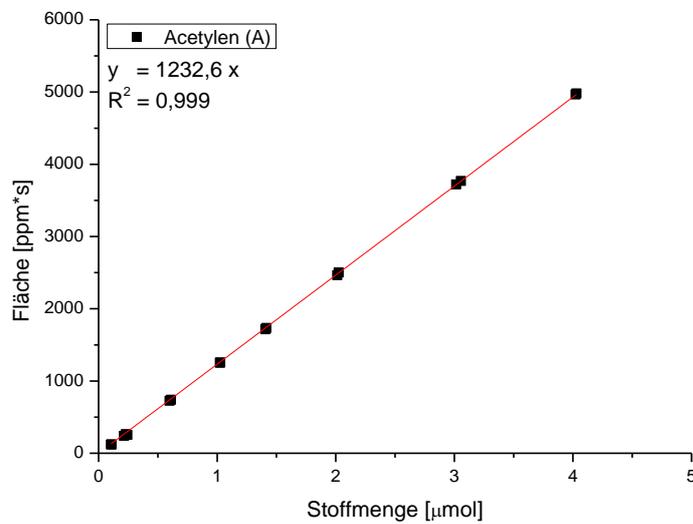


Abbildung A. 6: Kalibrierkurve von  $C_2H_2$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

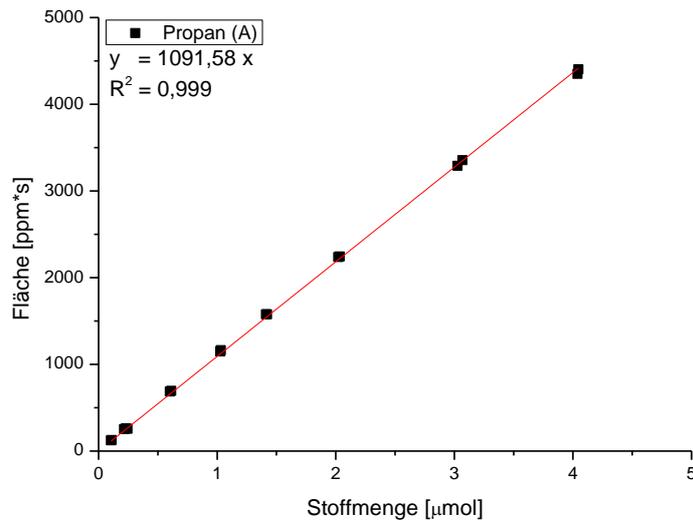


Abbildung A. 7: Kalibrierkurve von  $\text{C}_3\text{H}_8$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

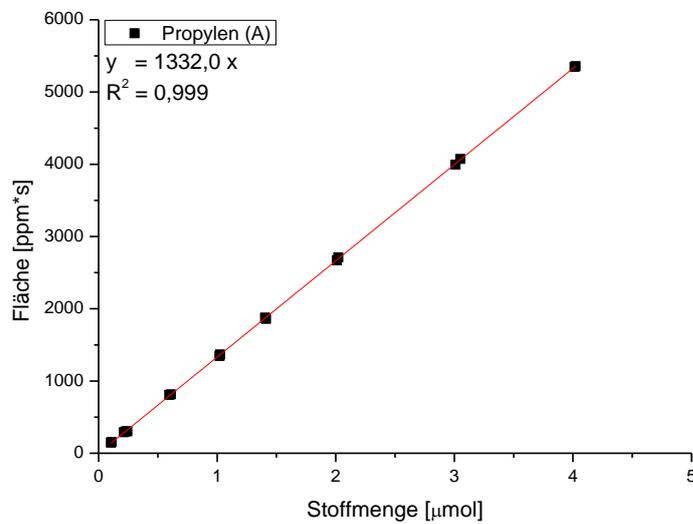


Abbildung A. 8: Kalibrierkurve von  $\text{C}_3\text{H}_6$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

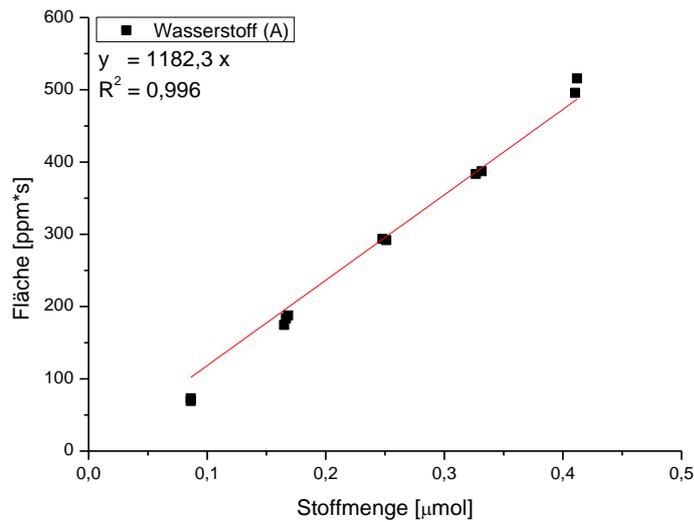


Abbildung A. 9: Kalibrierkurve von  $H_2$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante A, Analytikanordnung C

ii) Kalibriervariante B

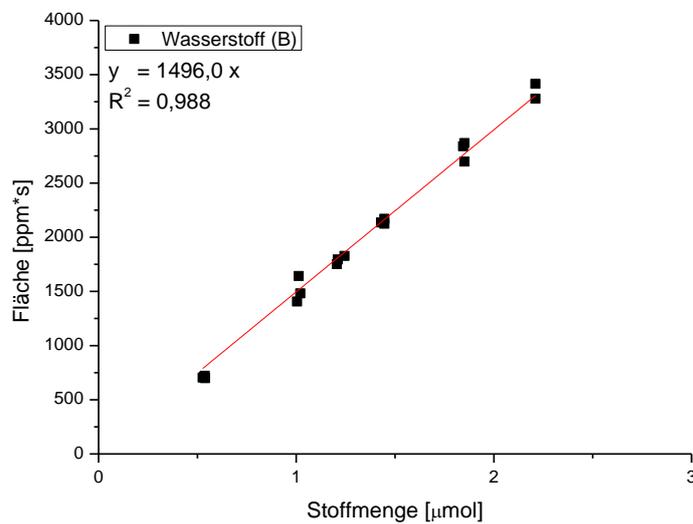


Abbildung A. 10: Kalibrierkurve von  $H_2$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante B, Analytikanordnung B

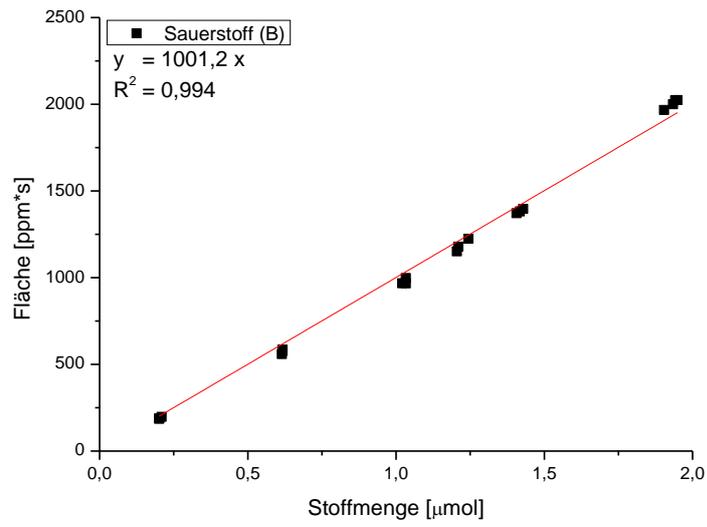


Abbildung A. 11: Kalibrierkurve von  $O_2$  mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ; Messbedingung: Kalibriervariante B, Analytikanordnung B

## B. Zündexperimente

### i) CO-Oxidation

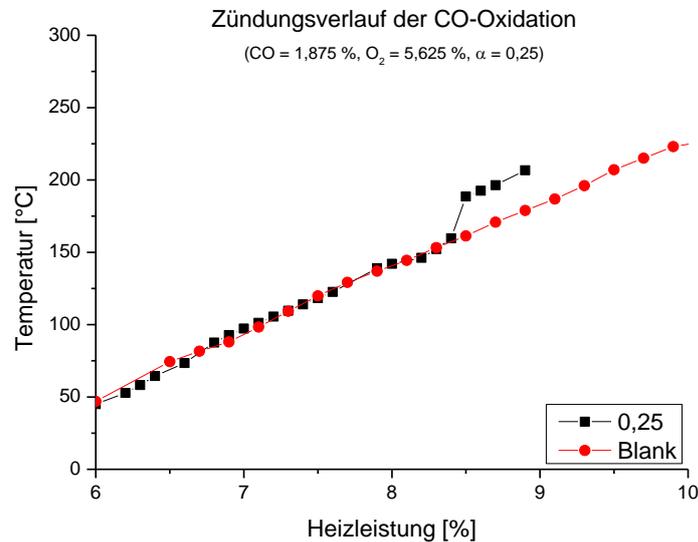


Abbildung B. 1: Zündverlauf der CO-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,25$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 7,5 %, Trägergas Argon

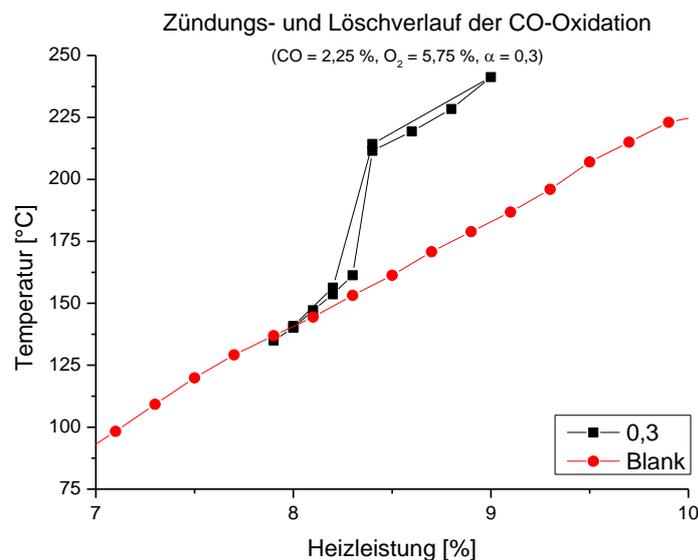


Abbildung B. 2: Zündverlauf der CO-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,3$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 7,5 %, Trägergas Argon

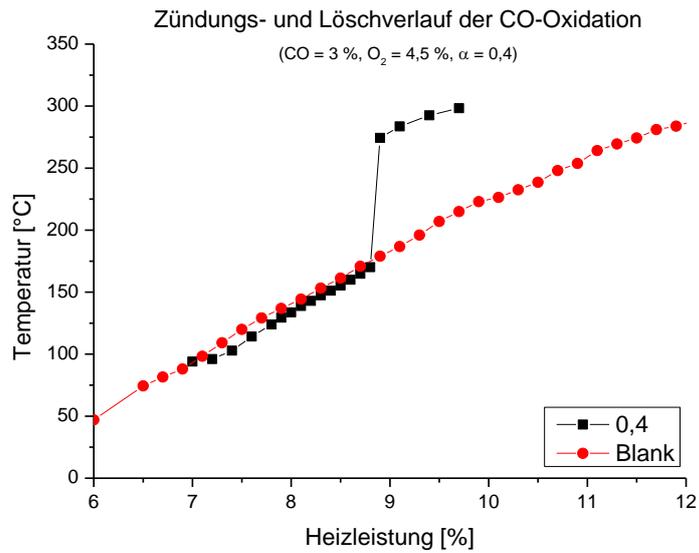


Abbildung B. 3: Zündverlauf der CO-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,4$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 7,5 Vol-%, Trägergas Argon

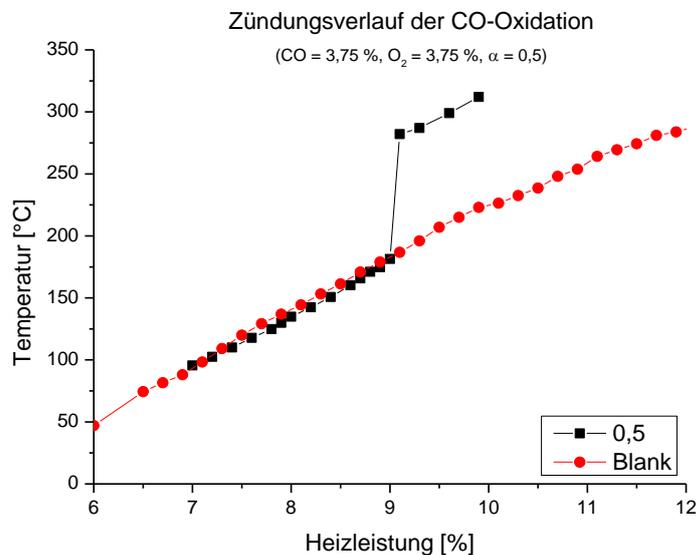


Abbildung B. 4: Zündverlauf der CO-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,5$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 7,5 Vol-%, Trägergas Argon

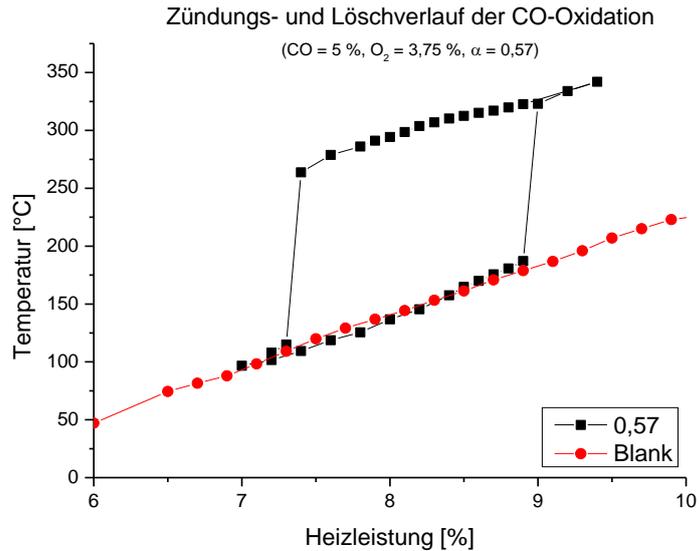


Abbildung B. 5: Zündverlauf der CO-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,57$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 8,75 Vol-%, Trägergas Argon

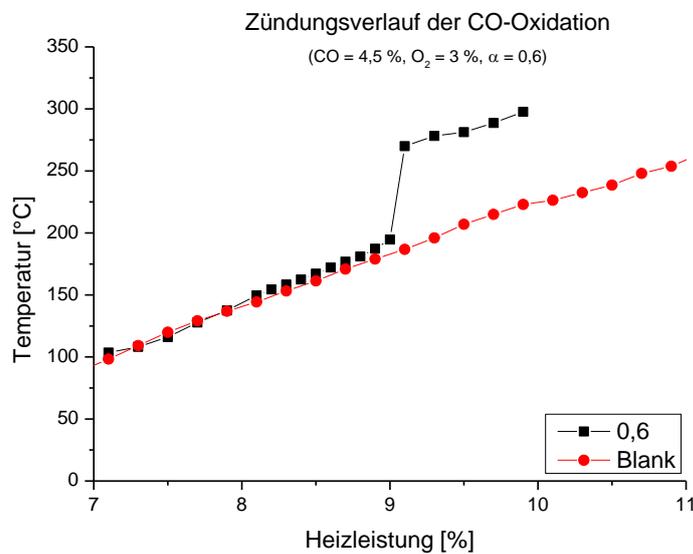


Abbildung B. 6: Zündverlauf der CO-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,6$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 7,5 Vol-%, Trägergas Argon

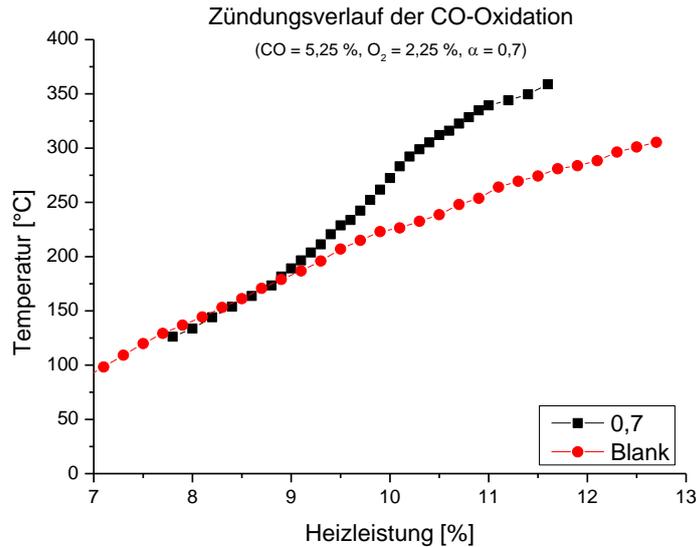


Abbildung B. 7: Zündverlauf der CO-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,7$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 7,5 Vol-%, Trägergas Argon

ii) H<sub>2</sub>-Oxidation

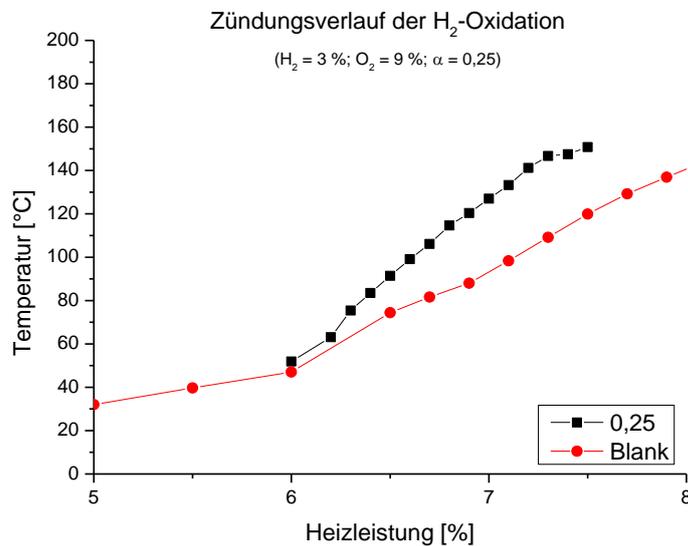


Abbildung B. 8: Zündverlauf der H<sub>2</sub>-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,25$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

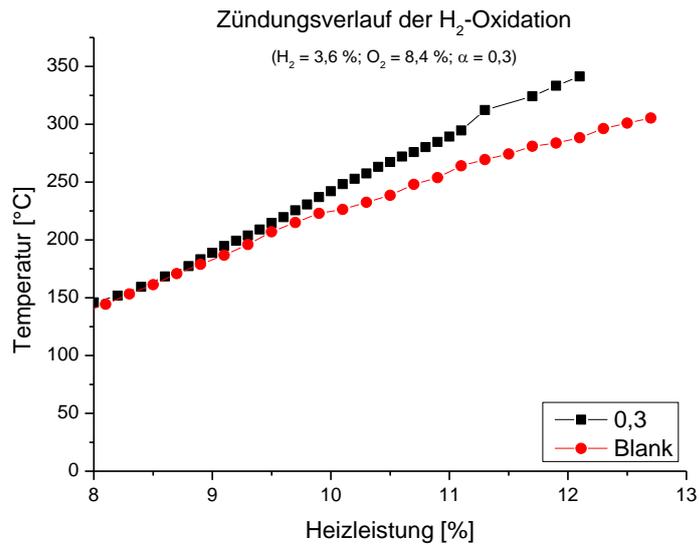


Abbildung B. 9: Zündverlauf der H<sub>2</sub>-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,3$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

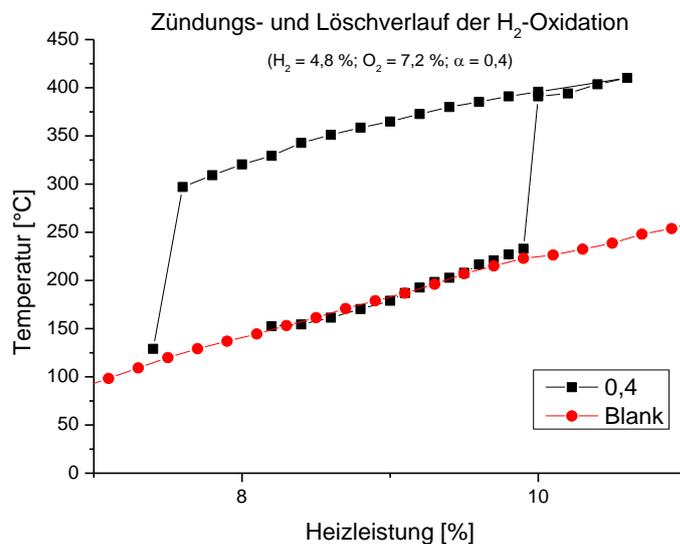


Abbildung B. 10: Zündverlauf der H<sub>2</sub>-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,4$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

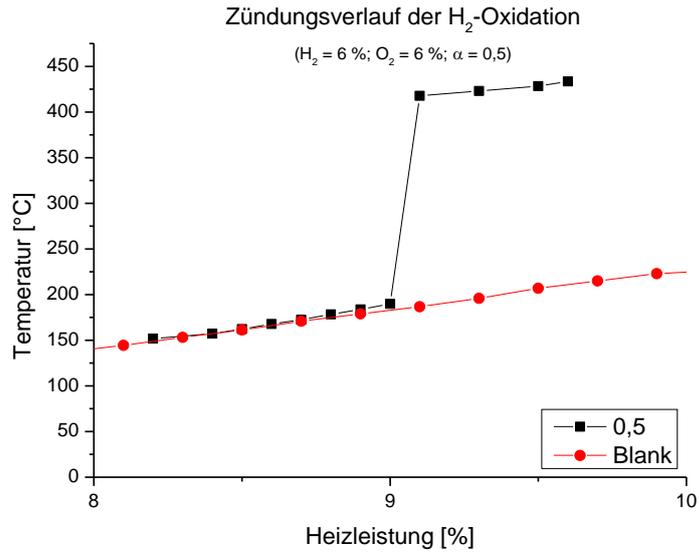


Abbildung B. 11: Zündverlauf der H<sub>2</sub>-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,5$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

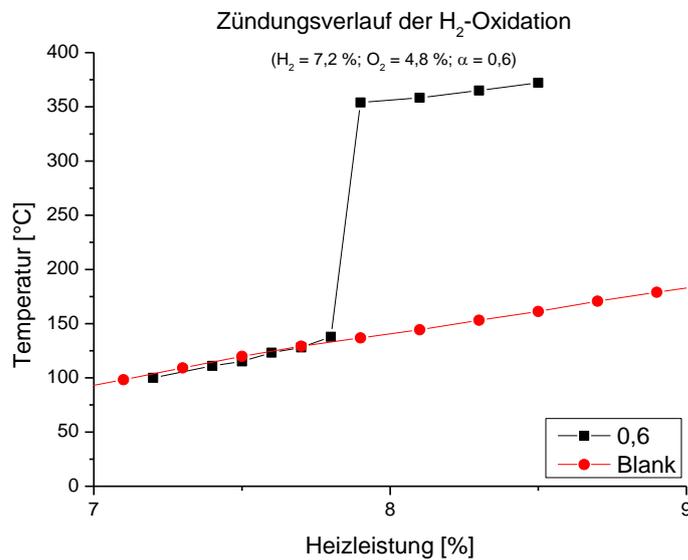


Abbildung B. 12: Zündverlauf der H<sub>2</sub>-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,6$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

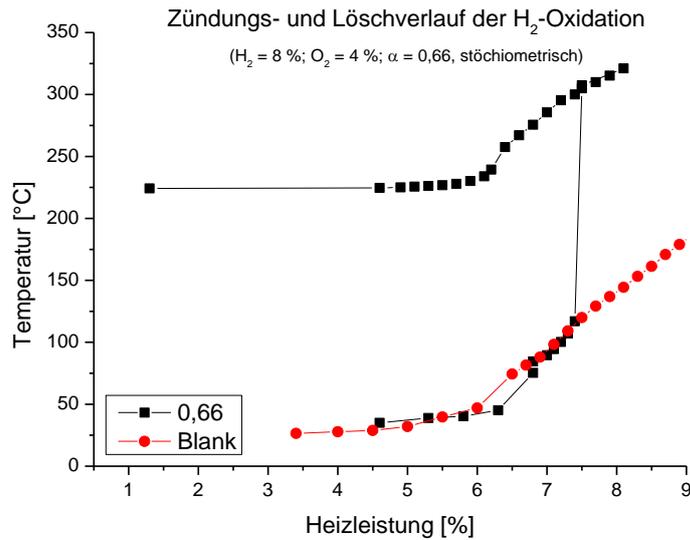


Abbildung B. 13: Zündverlauf der H<sub>2</sub>-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,66$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

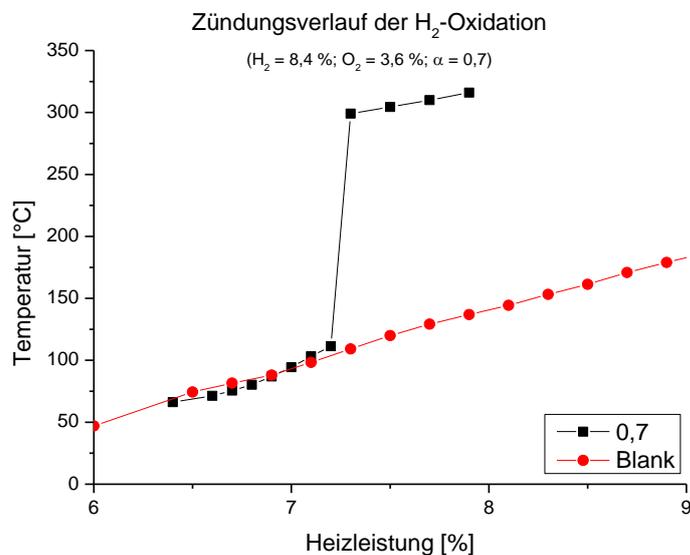


Abbildung B. 14: Zündverlauf der H<sub>2</sub>-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,7$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

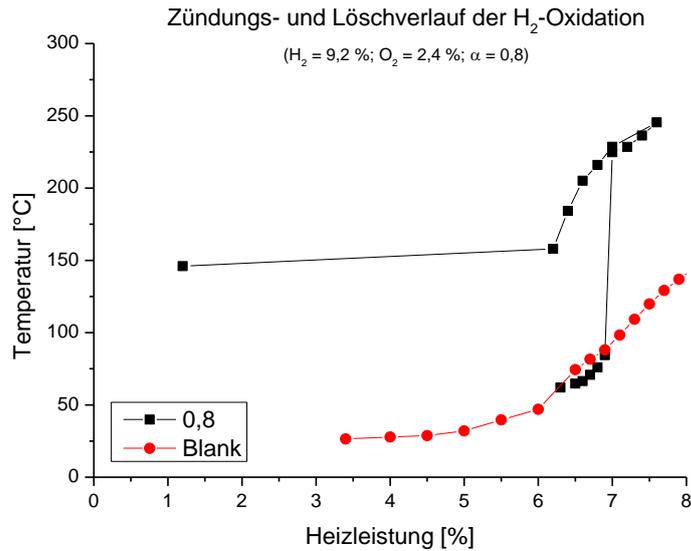


Abbildung B. 15: Zündverlauf der  $H_2$ -Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,8$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

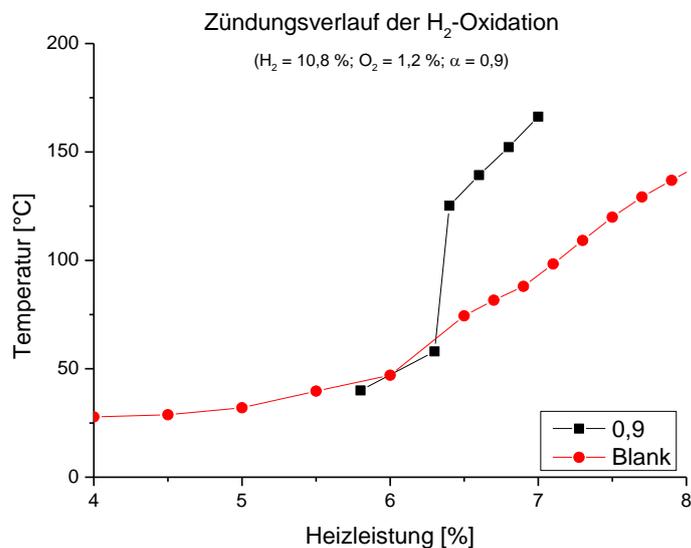


Abbildung B. 16: Zündverlauf der  $H_2$ -Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,9$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

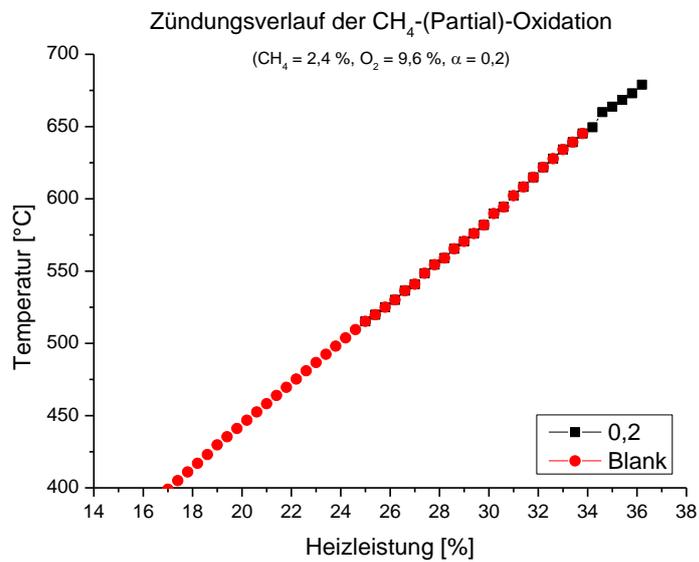
iii) CH<sub>4</sub>-Oxidation

Abbildung B. 17: Zündverlauf der CH<sub>4</sub>-(Partial-)Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,2$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40 \text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15 \text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300 \text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

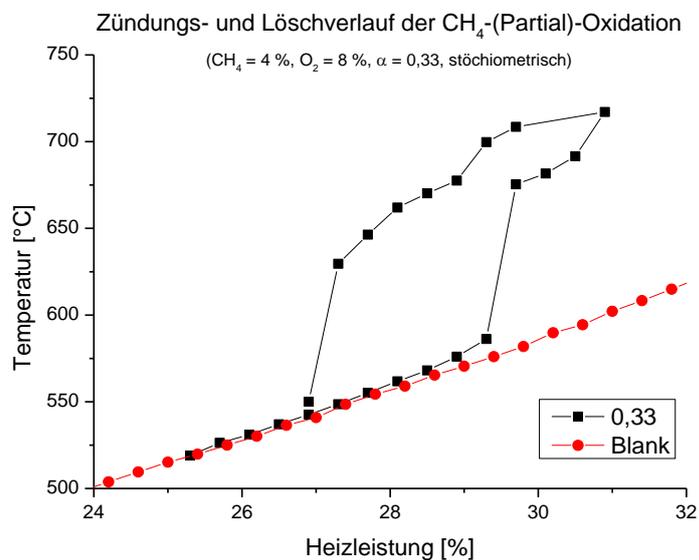


Abbildung B. 18: Zündverlauf der CH<sub>4</sub>-(Partial-)Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,33$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40 \text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15 \text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300 \text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

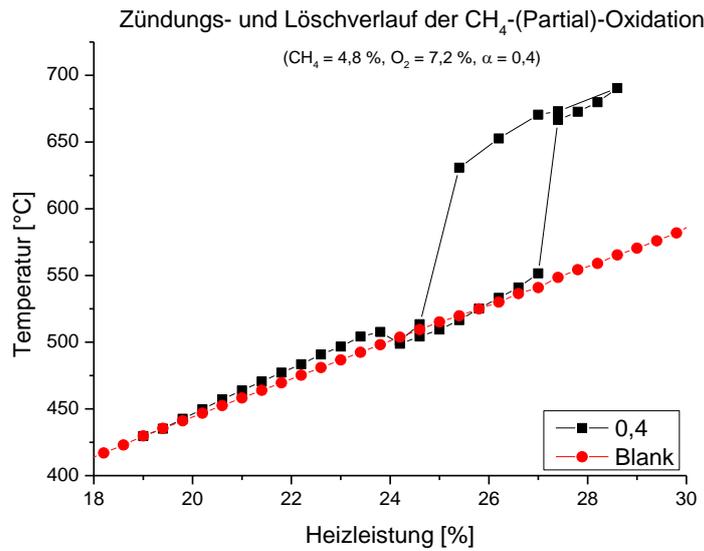


Abbildung B. 19: Zündverlauf der  $\text{CH}_4$ -(Partial)-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,4$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{\text{inlet}} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{\text{Reaktor}} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

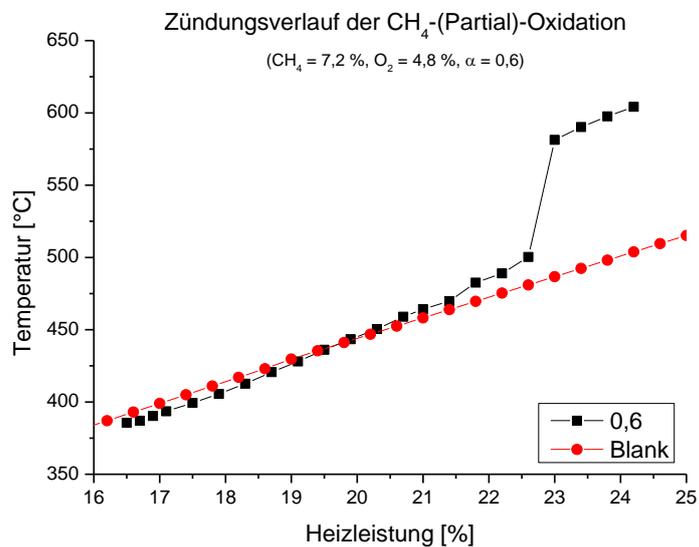


Abbildung B. 20: Zündverlauf der  $\text{CH}_4$ -(Partial)-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,6$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{\text{inlet}} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{\text{Reaktor}} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

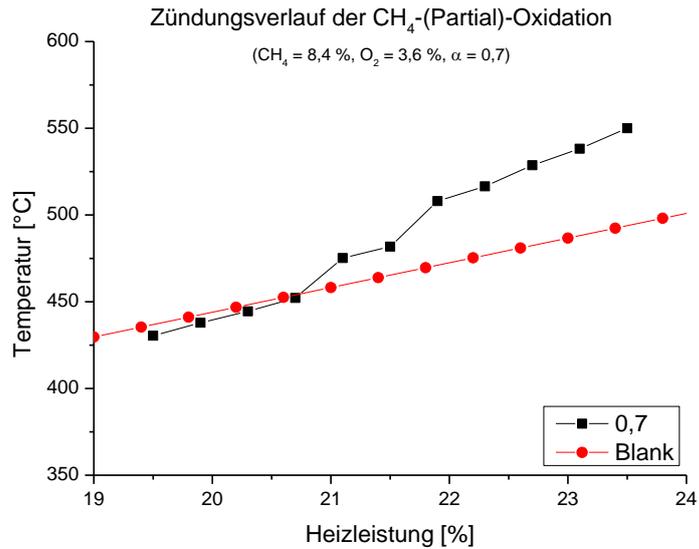


Abbildung B. 21: Zündverlauf der  $\text{CH}_4$ -(Partial)-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,7$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{\text{inlet}} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{\text{Reaktor}} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

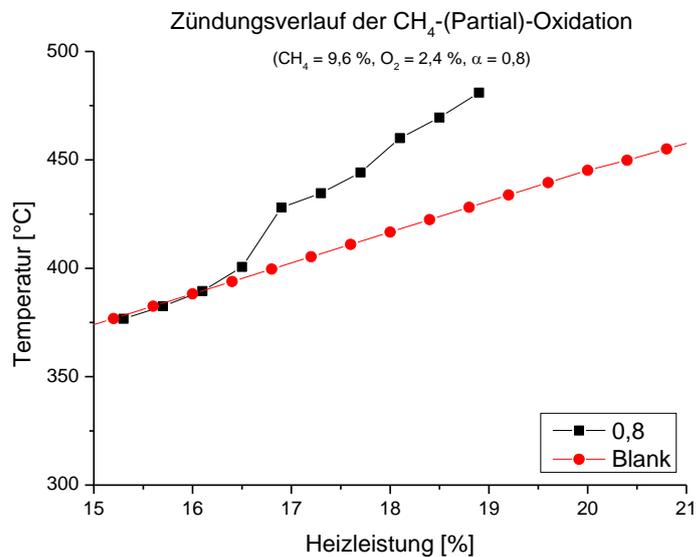


Abbildung B. 22: Zündverlauf der  $\text{CH}_4$ -(Partial)-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,8$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{\text{inlet}} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{\text{Reaktor}} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

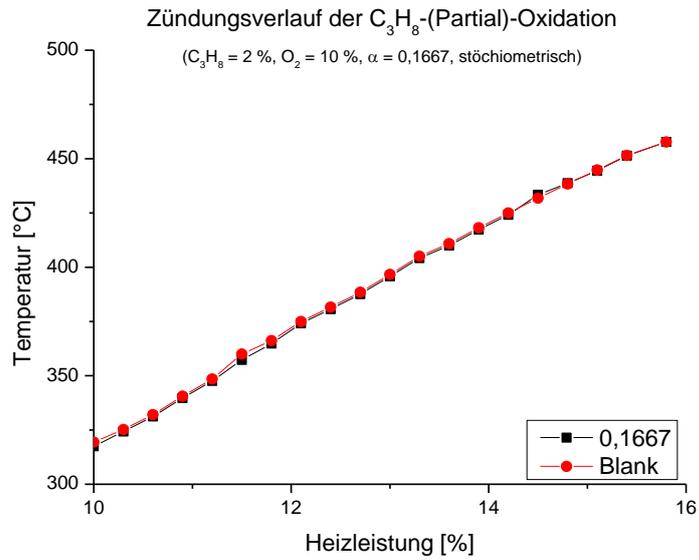
iv)  $C_3H_8$ -Oxidation

Abbildung B. 23: Zündverlauf der  $C_3H_8$ -(Partial)-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,1667$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

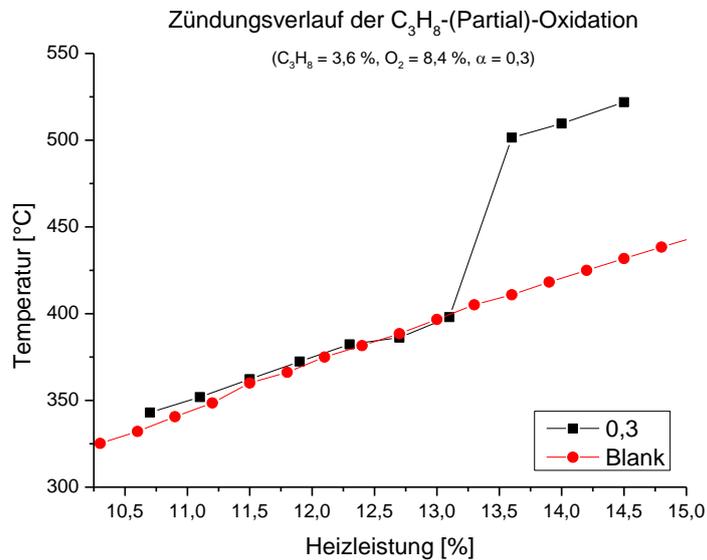


Abbildung B. 24: Zündverlauf der  $C_3H_8$ -(Partial)-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,3$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

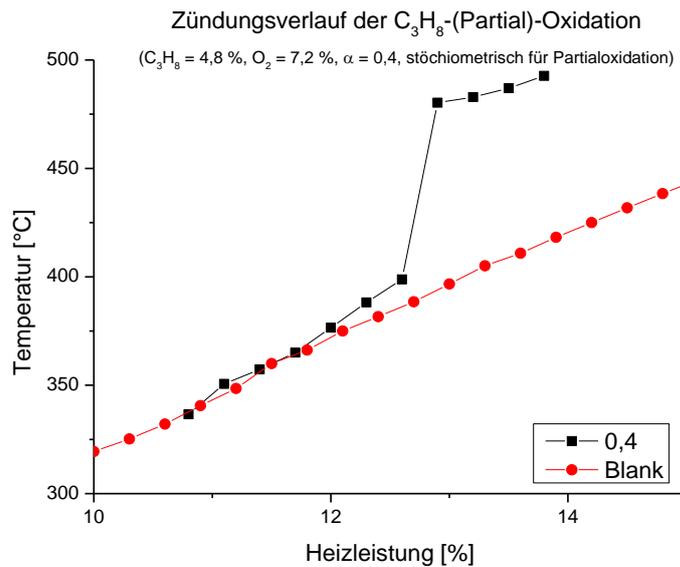


Abbildung B. 25: Zündverlauf der  $C_3H_8$ -(Partial-)Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,4$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

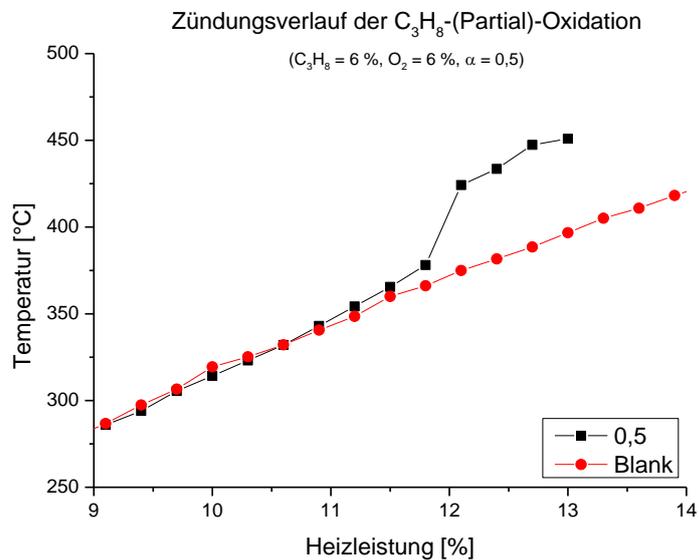


Abbildung B. 26: Zündverlauf der  $C_3H_8$ -(Partial-)Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,5$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

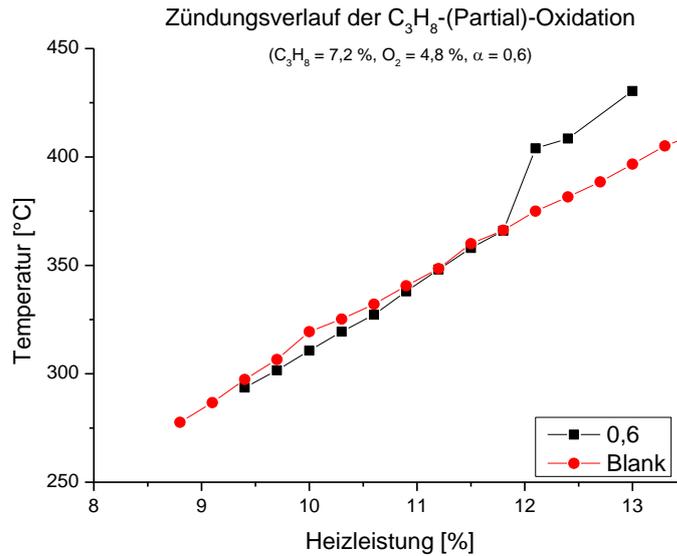


Abbildung B. 27: Zündverlauf der  $C_3H_8$ -(Partial)-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,6$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

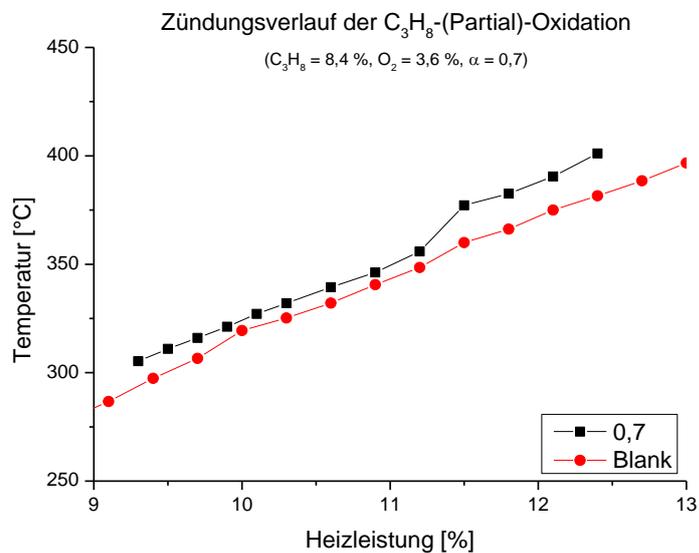


Abbildung B. 28: Zündverlauf der  $C_3H_8$ -(Partial)-Oxidation für die Gaszusammensetzung  $\alpha = 0,7$  im Vergleich zur Blank-Messung (ohne Reaktionsgase); Reaktorbedingungen:  $T_{inlet} = 40\text{ °C}$ ,  $\dot{V} = 15\text{ L/min}$ ,  $p_{Reaktor} = 300\text{ mbar}$ , Anteil Reaktionsgase 12 Vol-%, Trägergas Argon

C. Reaktionsmechanismus<sup>2</sup>

ADORPTION		$S^0$ [J]	$E_A$ [kJ/mol]	
$H_2 + Rh(s) + Rh(s)$	→	$H(s) + H(s)$	1,00E-02	0
$O_2 + Rh(s) + Rh(s)$	→	$O(s) + O(s)$	1,00E-02	0
$CH_4 + Rh(s)$	→	$CH_4(s)$	8,00E-03	0
$H_2O + Rh(s)$	→	$H_2O(s)$	1,00E-01	0
$CO_2 + Rh(s)$	→	$CO_2(s)$	1,00E-05	0
$CO + Rh(s)$	→	$CO(s)$	5,00E-01	0

DESORPTION		A [cm, mol, s]	$E_A$ [kJ/mol]	
$H(s) + H(s)$	→	$Rh(s) + Rh(s) + H_2$	3,00E+21	77,8
$O(s) + O(s)$	→	$Rh(s) + Rh(s) + O_2$	1,30E+22	355,2
$H_2O(s)$	→	$H_2O + Rh(s)$	3,00E+13	45
$CO(s)$	→	$CO + Rh(s)$	3,50E+13	133,4
$CO_2(s)$	→	$CO_2 + Rh(s)$	1,00E+13	21,7
$CH_4(s)$	→	$CH_4 + Rh(s)$	1,00E+13	25,1

OBERFLÄCHENREAKTIONEN		A [cm, mol, s]	$E_A$ [kJ/mol]	
$H(s) + O(s)$	→	$OH(s) + Rh(s)$	5,00E+22	83,7
$OH(s) + Rh(s)$	→	$H(s) + O(s)$	3,00E+20	37,7
$H(s) + OH(s)$	→	$H_2O(s) + Rh(s)$	3,00E+20	33,5
$H_2O(s) + Rh(s)$	→	$H(s) + OH(s)$	5,00E+22	106,4
$OH(s) + OH(s)$	→	$H_2O(s) + O(s)$	3,00E+21	100,8
$H_2O(s) + O(s)$	→	$OH(s) + OH(s)$	3,00E+21	224,2
$C(s) + O(s)$	→	$CO(s) + Rh(s)$	3,22E+23	97,9
$CO(s) + Rh(s)$	→	$C(s) + O(s)$	2,50E+21	169
$CO(s) + O(s)$	→	$CO_2(s) + Rh(s)$	1,40E+20	121,6
$CO_2(s) + Rh(s)$	→	$CO(s) + O(s)$	3,00E+21	115,3
$CH_4(s) + Rh(s)$	→	$CH_3(s) + H(s)$	3,70E+21	61
$CH_3(s) + H(s)$	→	$CH_4(s) + Rh(s)$	3,70E+21	51
$CH_3(s) + Rh(s)$	→	$CH_2(s) + H(s)$	3,70E+24	103
$CH_2(s) + H(s)$	→	$CH_3(s) + Rh(s)$	3,70E+21	44,1
$CH_2(s) + Rh(s)$	→	$CH(s) + H(s)$	3,70E+24	100
$CH(s) + H(s)$	→	$CH_2(s) + Rh(s)$	3,70E+21	68

<sup>2</sup> zur Verfügung gestellt von Lubow Maier, Arbeitsgruppe Prof. Deutschmann, auf Basis von [15] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa and O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 633-642.

<b>OBERFLÄCHENREAKTIONEN</b>		A [cm, mol, s]	E <sub>A</sub> [kJ/mol]	
CH(s) + Rh(s)	→	C(s) + H(s)	3,70E+21	21
C(s) + H(s)	→	CH(s) + Rh(s)	3,70E+21	172,8
CH <sub>4</sub> (s) + O(s)	→	CH <sub>3</sub> (s) + OH(s)	1,70E+24	80,3
CH <sub>3</sub> (s) + OH(s)	→	CH <sub>4</sub> (s) + O(s)	3,70E+21	24,3
CH <sub>3</sub> (s) + O(s)	→	CH <sub>2</sub> (s) + OH(s)	3,70E+24	120,3
CH <sub>2</sub> (s) + OH(s)	→	CH <sub>3</sub> (s) + O(s)	3,70E+21	15,1
CH <sub>2</sub> (s) + O(s)	→	CH(s) + OH(s)	3,70E+24	158,4
CH(s) + OH(s)	→	CH <sub>2</sub> (s) + O(s)	3,70E+21	36,8
CH(s) + O(s)	→	C(s) + OH(s)	3,70E+21	30,1
C(s) + OH(s)	→	CH(s) + O(s)	3,70E+21	145,5

OBERFLÄCHENREAKTIONEN		A [cm, mol, s]	E <sub>A</sub> [kJ/mol]	
H(s) + O(s)	→	OH(s) + Rh(s)	5,00E+22	83,7
OH(s) + Rh(s)	→	H(s) + O(s)	3,00E+20	37,7
H(s) + OH(s)	→	H <sub>2</sub> O(s) + Rh(s)	3,00E+20	33,5
H <sub>2</sub> O(s) + Rh(s)	→	H(s) + OH(s)	5,00E+22	106,4
OH(s) + OH(s)	→	H <sub>2</sub> O(s) + O(s)	3,00E+21	100,8
H <sub>2</sub> O(s) + O(s)	→	OH(s) + OH(s)	3,00E+21	224,2
C(s) + O(s)	→	CO(s) + Rh(s)	3,22E+23	97,9
CO(s) + Rh(s)	→	C(s) + O(s)	2,50E+21	169
CO(s) + O(s)	→	CO <sub>2</sub> (s) + Rh(s)	1,40E+20	121,6
CO <sub>2</sub> (s) + Rh(s)	→	CO(s) + O(s)	3,00E+21	115,3
CH <sub>4</sub> (s) + Rh(s)	→	CH <sub>3</sub> (s) + H(s)	3,70E+21	61
CH <sub>3</sub> (s) + H(s)	→	CH <sub>4</sub> (s) + Rh(s)	3,70E+21	51
CH <sub>3</sub> (s) + Rh(s)	→	CH <sub>2</sub> (s) + H(s)	3,70E+24	103
CH <sub>2</sub> (s) + H(s)	→	CH <sub>3</sub> (s) + Rh(s)	3,70E+21	44,1
CH <sub>2</sub> (s) + Rh(s)	→	CH(s) + H(s)	3,70E+24	100
CH(s) + H(s)	→	CH <sub>2</sub> (s) + Rh(s)	3,70E+21	68
CH(s) + Rh(s)	→	C(s) + H(s)	3,70E+21	21
C(s) + H(s)	→	CH(s) + Rh(s)	3,70E+21	172,8
CH <sub>4</sub> (s) + O(s)	→	CH <sub>3</sub> (s) + OH(s)	1,70E+24	80,3
CH <sub>3</sub> (s) + OH(s)	→	CH <sub>4</sub> (s) + O(s)	3,70E+21	24,3
CH <sub>3</sub> (s) + O(s)	→	CH <sub>2</sub> (s) + OH(s)	3,70E+24	120,3
CH <sub>2</sub> (s) + OH(s)	→	CH <sub>3</sub> (s) + O(s)	3,70E+21	15,1
CH <sub>2</sub> (s) + O(s)	→	CH(s) + OH(s)	3,70E+24	158,4
CH(s) + OH(s)	→	CH <sub>2</sub> (s) + O(s)	3,70E+21	36,8
CH(s) + O(s)	→	C(s) + OH(s)	3,70E+21	30,1
C(s) + OH(s)	→	CH(s) + O(s)	3,70E+21	145,5