Untersuchung der Verkokung von Rhodiumkatalysatoren während der Wasserdampfreformierung von Erdgas

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich vorgelegte

DISSERTATION

von Dipl.-Ing. (FH) Claudia Eßmann aus Düsseldorf

Dekan:Prof. Stefan BräseReferent:Prof. Olaf DeutschmannKorreferent:Prof. Thomas SchimmelTag der mündlichen Prüfung:

Wer ernsthaft die Wahrheit der Dinge ergründen will, darf sich keiner einzelnen Wissenschaft verschreiben; denn alle Teile der Wissenschaft stehen im Verbund wechselseitiger Abhängigkeit.

René Descartes, 1596 – 1650 Philosoph, Mathematiker und Naturwissenschaftler

Kurzfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodiumkatalysatoren im Hinblick auf die Deaktivierung der Katalysatoren durch Verkokung untersucht. Ziel der Arbeit war die Verbesserung des Verständnisses der Reaktionen und Nebenreaktionen, die am Katalysator und in der Gasphase während der Initialzeit der Verkokung ablaufen. Zur Analyse wurden sowohl experimentelle, mikroskopische als auch numerische Methoden eingesetzt.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde ein Strömungsreaktor für die Wasserdampfreformierung an kommerziellen Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren aufgebaut. Über eine Prozessgasanalytik konnte das Produktspektrum der Wasserdampfreformierung von Rh/Al₂O₃-Katalysatoren gemessen und mit den Erdgas über Ergebnissen der Wasserdampfreformierung in der Gasphase verglichen werden. Des Weiteren wurde die Geschwindigkeit der Verkokung von kommerziellen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren über die katalytische Zersetzung von C₂H₄ und CO und anschließendem Abbrand der verkokten Katalysatoren analysiert. Mit steigender CO-Konzentration konnte eine Sättigung der Verkokung festgestellt werden, die in vergleichbaren Experimenten mit C₂H₄ nicht beobachtet wurde. Das Erreichen dieser Sättigung lässt sich in einem Modell erklären, in dem die Verkokung über die katalytische Zersetzung von CO abhängig ist von der Anzahl der freien Rh-Adsorptionsplätze.

Um die Orte der initialen Verkokung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas an Rh/Al₂O₃-Katalysatoren zu untersuchen, wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM) im Topographie- und Reibungsmodus (OFM) eingesetzt. Als Modellkatalysatoren wurden α -Al₂O₃-Plättchen verwendet, auf denen Rh-Partikel im Größenbereich von einigen 10 nm abgeschieden wurden. AFM/OFM-Untersuchungen wurden an frischen sowie verkokten Modellkatalysatoren durchgeführt. Dabei konnten über Änderungen des Reibungskontrastes der AFM-Spitze verglichen mit dem Probenmaterial die Rh-Partikel und deren direkt umgebende Region des Al₂O₃ als die intialen Orte der Verkokung identifiziert werden.

Des Weiteren wurden numerische Simulationen der Wasserdampfreformierung und der Verkokung der Rh-Katalysatoren mit dem Softwarepaket DETCHEM durchgeführt. Zur Beschreibung dieser Prozesse wurden Oberflächen- und Gasphasenreaktionsmechanismen eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die aus vorigen Experimenten und der Literatur bekannten Verkokungsprecursoren C₂H₄ und CO Verkokungsmodelle erstellt. Über diese Modelle konnte der transiente Prozess der Verkokung von Rh-Katalysatoren über die DETCHEMRESERVOIR beschrieben Spezies C_2H_4 und CO mittels werden. Als Vergleichsgrundlage des Verkokungsmechanismus wurden die Experimente zur katalytischen Zersetzung der Spezies C2H4 und CO genommen. Im Vergleich zwischen Simulation und Experiment ist eine gute Übereinstimmung der abgeschiedenen Verkokungsmenge in Abhängigkeit der zugeführten Konzentration von C₂H₄ und CO zu erkennen. Auch die Sättigung der Verkokung durch die katalytische Zersetzung von CO wurde in der Simulation wiedergegeben.

Abstract

This thesis discusses the steam reforming of natural gas over rhodium catalysts concerning the deactivation of the catalysts by coking processes. Objective of this work was to improve the comprehension of the main and side reactions taking place during the initial time of the coking process. These main and side reactions could occur on the catalyst surface as well as in the gas phase. For analyzing these subjects experimental, microscopic as well as numeric tools were used.

For the experimental study a flow reactor was built up in order to perform the steam reforming process over commercial used Rh/Al₂O₃ catalysts. By the use of chemical analysis devices the product stream distribution during the steam reforming of natural gas over Rh/Al₂O₃ catalysts was measured and compared to the results of the same reaction – steam reforming of natural gas over Rh/Al₂O₃ catalysts – in the gas phase. Furthermore the coking velocity of technical Rh/Al₂O₃ catalysts was measured by accomplishing catalytic decomposition reactions of C₂H₄ and CO and subsequently burning-off the coked catalysts. With increasing CO feed concentration a saturation of the coke formation could be analyzed. Saturation could not be observed in comparable decomposition experiments using the species C₂H₄. Achievement of this saturation during the catalytic decomposition of CO can be explained by a model in which coking by the catalytic decomposition of CO depends on the number of unoccupied rhodium adsorption sites.

In order to investigate the location of the initial coke formation during the steam reforming of natural gas over Rh/Al₂O₃ catalysts, atomic force microscopy (AFM) was applied using the topography and friction mode (OFM). In this study α -Al₂O₃ discs were used as model catalysts. On their surface rhodium particles were deposited ranging in the size of some 10 nm. AFM/OFM investigations were carried out using fresh and coked model catalysts. Changes in the friction differences between the AFM tip and the sample materials were monitored. By these friction changes the rhodium particles as well as the directly surrounding area of the Al₂O₃ could be identified as the initial coking location.

In addition, numerical simulations of the steam reforming of natural gas and the coke formation on Rh catalysts were performed using the software DETCHEM. For the description of these processes both surface and gas phase reaction mechanisms were applied. In the context of this thesis coking models were developed based on the species C_2H_4 and CO. Both species, C_2H_4 and CO, are well-known as coke precursors – on the one hand from the performed experiments and on the other hand from literature. By the use of these models the transient coke formation process on rhodium catalysts via C_2H_4 and CO could be described using DETCHEM^{RESERVOIR}. Catalytic decomposition experiments of the species C_2H_4 and CO conduced as basis for comparison of the coking mechanism. Comparing the results of experiment and simulation a good agreement of the built coke amount is recorded, depending on the fed concentration of C_2H_4 and CO. Also the saturation of coke formation during the catalytic decomposition.

Inhaltsverzeichnis

K	urzfas	sung	
A	bstrac	t	••••
1	Ein	leitung	1
	1.1	Hintergrund und Motivation	1
	1.2	Aufgabenstellung	4
2	The	oretische Grundlagen	7
	2.1	Theoretische Grundlagen der heterogenen Katalyse	7
	2.1.1	Adsorption	8
	2.1.2	Kinetik von katalysierten Reaktionen	10
	2.1.5		11
	2.2	Stand der Forschung: Wasserdamptreformierung	12
	2.2.1	Katalysatoren	12
	2.2.3	Anwendungen von Synthesegas	14
	2.2.4	Reaktionsmechanismen	16
	2.3	Stand der Forschung: Verkokung von Katalysatoren	17
	2.3.1	Verkokung als Nebenreaktionen an der Katalysatoroberfläche	17
	2.3.2	Mikroskopische Untersuchung der Verkokung von Katalysatoren	19
	2.4	Prozessgasanalytik	21
	2.4.1	Fourier-Tranform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	21
	2.4.2		22
	2.5	Rasterkraftmikroskopie als neue Methode zur Untersuchung der Verkokung von	24
	251	Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie	24
	2.5.2	Spitze-Probe-Wechselwirkung	26
	2.5.3	Betriebsmodi der Rasterkraftmikroskopie	28
	2.5.4	Rasterkraftmikroskop	31
	2.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	33
3	Exp	erimenteller Aufbau	. 35
	3.1	Konstruktion eines Reaktors für die Untersuchung der Wasserdampfreformierung von	
	0.11	Erdgas und der Verkokung	35
	3.1.1	Dosierung	35
	3.1.2	Reaktionsraum und Ofen	38
	3.1.3	I echnische Katalysatoren	41
	2.1.4	Enterialized size and destinicities wasser	72
	3.2	Entwicklung eines Katalysator-Modellsystems für die rasterkräftmikroskopische	13
	3.2.1	Anforderungen an das Katalysatorsystem für AFM-Untersuchungen	43
	3.2.2	Materialien und Topographie des Supportmaterials	44
	3.2.3	Aerosolverfahren zur Rh-Partikelabscheidung im Nanometerbereich	46
	3.2.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Modellsystems	48
	3.2.3	Positionierung und Beresugung des Modenkatalysators im Stromungsronr	50

4	Unt	ersuchung der Verkokung von Rhodiumkatalysatoren	53
	4.1	Prozessparameter und Details des Prozessablaufs bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas	n 53
	4.2	Wasserdampfreformierung von Erdgas an technisch verwendeten Rh/Al ₂ O ₃ -	50
	4 2 1	Wabenkatalysatoren	30
	4.2.1	Produktgaszusammensetzung an gealterten Katalysatoren bei 650 °C	/ 3 61
	4.2.2	Verkokung von Rh/Al ₂ O ₂ -Wahenkatalysatoren bei 650 °C	01 63
	4 3	Wasserdampfreformierung von Erdgas in der Gasphase	05
	4.4	Gezielte Verkokung von Katalysatoren durch die katalytische Zersetzung von C_2H_4 und	1
		CO	68
	4.4.1	Experimentelles	69
	4.4.2	Katalytische Zersetzung von C2H4 bei 550 °C	70
	4.4.3	Katalytische Zersetzung von CO bei 550 °C	72
	4.4.4	Diskussion der Verkokung über die katalytische Zersetzung von C ₂ H ₄ und CO auf technisch verwendeten Wabenkatalysatoren	74
	4.5	Verkokung während der Wasserdampfreformierung: Rasterkraftmikroskopiestudie an Modellkatalysatoren	76
	4.5.1	Verwendetes Rasterkraftmikroskop (AFM)	76
	4.5.2	Modellkatalysator vor der Wasserdampfreformierung	77
	4.5.3	Modellkatalysator nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas	80
	4.5.4	Reproduktion und Diskussion der AFM-Ergebnisse	88
5	Nur	nerische Simulation und Modellierung	93
	51	Reaktionskinetik von katalysierten Reaktionen	94
	5.1.1	Allgemeines	94
	5.1.2	Gasphasenreaktionen	95
	5.1.3	Oberflächenreaktionen	95
	5.1.4	Beschreibung der Bedeckungsabhängigkeit: Mean-Field-Näherung	97
	52	Strömung im Monolithkanal	97
	5.2.1	Allgemeine Navier-Stokes-Gleichungen	
	5.2.2	Navier-Stokes-Gleichung für zylindersymmetrische Rohrströmung	99
	5.2.3	Grenzschichtnäherung (Boundary-Layer-Modell)	100
	5.2.4	Plug-Flow-Modell	101
	53	Numerische Simulationen mittels DETCHEM	102
	531	Allgemeines	102
	5.3.2	DETCHEM ^{PLUG} - Beschreibung eines idealen Strömungsrohres.	102
	5.3.3	DETCHEM ^{RESERVOIR} - Beschreibung der Verkokung von Katalysatoren	103
	5.4	Simulation der Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodium-Wabenkatalysator	en.
	5 4 1	Verwendetes Reaktor- und Katalysatormodell	104
	542	Verwendete Mechanismen	104
	5.4.3	Produktverteilung in Experiment und Simulation bei 650°C- 800°C	107
	5.4.4	Umsatz, Ausbeute und Selektivität	110
	5 5	Simulation dar Wasserdampfraformierung in der Gesphese	11/
	J.J 5 5 1	Verwendetes Reaktormodell	114
	5.5.1	Wasserdampfreformierung in der Gasphase bei 650°C	114
	5.5.2		
	5.6	Simulation der Verkokung von Rh/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren	117
	5.6.1	Modellentwicklung	117
	5.6.2	Katalytische Zersetzung von C_2H_4 auf Kh/Al ₂ O ₃ -Wabenkatalysatoren	118
	/		1 /1

6	6 Zusammenfassung und Ausblick123		
A	Re	aktionsmechanismen129	
	A.1	Oberflächenmechanismus zur Beschreibung der Wasserdampfreformierung von Methan über Rhodiumkatalysatoren	
	A.2	Globalreaktionen: Adsorption von C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ und C ₄ H ₁₀	
	A.3	Gasphasenreaktionen	
	A.4	Verkokung von technischen Rh/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren über die katalytische Zersetzung von C_2H_4	
	A.5	Verkokung von technischen Rh/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren über die katalytische Zersetzung von CO	
B	Ka	librierdaten LFC / MFCs133	
С	' Syı	nbolverzeichnis	

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation

Sinkende fossile Energieressourcen und gleichzeitig wachsender Energieverbrauch führen zum Bedarf an weiterführender Forschung im Bereich der Energiegewinnung. Für die Anwendungsbereiche Mobilität, Heiz- und Stromversorgung ist die Verbesserung der Effizienz von Prozessen zur Synthese von chemischen Produkten, Kraft- und Heizstoffen notwendig. Zumeist werden dafür katalytische Prozesse eingesetzt. Bei der Verbesserung dieser katalytischen Prozesse stehen die Beschreibung und das Verständnis der am Katalysator ablaufenden Teilprozesse an erster Stelle auf dem Weg zur Prozessoptimierung.

Einen aktuellen Forschungsschwerpunkt stellt das sogenannte "Fuel-Processing" dar, bei dem durch Umwandlung von festen, flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen oder anderen Energieträgern eine wasserstoffhaltige Gasmischung hergestellt wird [1]. Sowohl Wasserstoff als auch Synthesegas, also die Mischung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, stellen Schlüssel-Komponenten dar, deren Anwendung in verschiedenen Prozessen die Senkung des Energieverbrauchs und Steigerung der Energieeffizienz bedeuten. Zum einen kann das entstandene Synthesegas in einem nachgeschalteten katalytischen Prozess gezielt zu höheren Kohlenwasserstoffen wie Benzin und Heizstoffen synthetisiert werden. Dies erfolgt beispielsweise über das Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelte und großtechnisch eingesetzte Fischer-Tropsch-Verfahren, mit dem es möglich ist ausgehend vom Synthesegas gezielt höhere Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren. Damit ist die Synthese von Kraft- und Heizstoffen, unabhängig von regionalen Erdölvorkommen möglich [2].

Zum anderen kann der entstandene Wasserstoff bzw. das Synthesegas als Kraftstoff in Brennstoffzellen dienen. Brennstoffzellen wandeln chemische Energie direkt in elektrische Energie um, ohne Verluste durch Wärme oder mechanische Energie. Daher weisen Brennstoffzellen bei der Stromerzeugung einen hohen elektrischen Wirkungsgrad von über 60% auf. Dies bedeutet eine deutliche Steigerung der Energieeffizienz im Vergleich zur Nutzung von Verbrennungskraftmaschinen [1, 3]. In Brennstoffzellen wird der Kraftstoff, zumeist Wasserstoff, an einem Anoden-Kathoden-Elektrolyten-System mit Sauerstoff umgesetzt. Hierbei wird elektrische Energie erzeugt und bei Verwendung von Wasserstoff als Kraftstoff ist das einzige chemische Produkt Wasser bzw. bei Verwendung von Synthesegas H₂O und zusätzlich CO₂ [4]. Des Weiteren kann in bestimmten Brennstoffzellen Synthesegas als Kraftstoff verwendet werden [5]. Erste kommerzielle Anwendungen der Brennstoffzelle mit Synthesegas als Kraftstoff findet man in LKWs und Caravans [3, 6]. Nicht nur während des Fahrtbetriebs, sondern auch während der gesetzlich vorgeschriebenen Standzeiten von LKWs muss die Stromversorgung z.B. für die Beheizung und die Bordelektronik in der Fahrerkabine gewährleistet sein. Zur Stromversorgung können APUs (Auxiliary Power Units) eingesetzt, welche aus dem Reformer und dem Brennstoffzellen-Stack aufgebaut sind und zunehmend die bisher genutzten Dieselgeneratoren ersetzen könnten. Vorteile der APUs gegenüber Dieselgeneratoren sind ein erniedrigter Kraftstoffverbrauch sowie eine geringere Geräuschbelastung.

Um Wasserstoff oder Synthesegas für oben genannte Anwendungen als Kraftstoff für Brennstoffzellen oder als Intermediat für die Synthese von chemischen Produkten, sowie Heiz- und Kraftstoffe herzustellen, werden industriell verschiedene Reformierungsprozesse eingesetzt:

Wasserdampfreformierung (Steam Reforming, SR)	Δ H _R [kJ/mol]	
$a \cdot C_x H_y + b \cdot H_2 O = ax \cdot CO + \left(\frac{ay}{2} + b\right) \cdot H_2$		(1.1)
$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	205.9	
Wassergas-Shift-Reaktion (WGS)	Δ H _R [kJ/mol]	
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-40.4	(1.2)
Katalytische Partialoxidation (Cat. Partial Oxidation, CPOx)	Δ H _R [kJ/mol]	
$a \cdot C_x H_y + \frac{ax}{2} \cdot O_2 = ax \cdot CO + \left(\frac{ay}{2}\right) \cdot H_2$		(1.3)
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$	- 35,6	
Autotherme Reformierung (AR)	Δ H _R [kJ/mol]	
$C_{x}H_{y} + a \cdot O_{2} + (2x - 2a) \cdot H_{2}O = x \cdot CO_{2} + (2x - 2a + \frac{y}{2}) \cdot H_{2}$		(1.4)
$CH_4 + H_2O + \frac{1}{2}O2 = CO_2 + 3H_2$	- 76,0	

Bei der Wasserdampfreformierung (Gl. 1.1) werden Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf über übergangsmetall- oder edelmetallhaltige Katalysatoren (z.B. Nickel oder Rhodium) zum Synthesegas umgesetzt. Ein Teil des entstandenen Kohlenmonoxids reagiert über die **Wassergas-Shift-Reaktion** (vgl. Gl. 1.2) weiter mit Wasserdampf zu zusätzlichem H₂ und CO₂. Der Wasserdampfreformierungsprozess verläuft endotherm, beispielsweise für CH₄ mit ΔH_R (CH₄) = 205,9 kJ / mol (Gl. 1.1). Für die Herstellung von H₂ oder Synthesegas ist die **Wasserdampfreformierung** eine der wichtigsten, industriell verwendeten Prozesse, da hier eine hohe Wasserstoffselektivität erreicht wird. Das H₂:CO-Verhältnis im produzierten Synthesegas beträgt 3:1. Des Weiteren lässt sich der Prozess der Wasserdampfreformierung gut kontrollieren, da er endotherm verläuft und keine Prozesswärme abgeführt werden muss. Dieses trägt erheblich zur Prozesssicherheit bei. Jedoch ist auf der Gegenseite eine Energiezufuhr notwendig, was zu erhöhten Kosten führt. Das Erhitzen der Reaktoren wird in industriellen Anlagen meist dadurch realisiert, dass ein Teil des zugeführten Prozessgases direkt verbrannt und so der Reaktor auf die Prozesstemperatur erhitzt wird. Die **katalytische Partialoxidation** (Gl. 1.2) stellt einen Reformierungsprozess zur Herstellung von Wasserstoff und Synthesegas dar, bei dem flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe oder andere kohlenstoffhaltige Energieträger mit Sauerstoff über edelmetallhaltige Katalysatoren partial oxidiert werden. Die katalytische Partialoxidation ist exotherm und resultiert in einem geringeren Wasserstoffanteil als die Wasserdampfreformierung. Das H2:CO-Verhältnis im produzierten Synthesegas beträgt hier 2:1. Die autotherme Reformierung (Gl. 1.4) ist die Kombination von Wasserdampfreformierung und Katalytischer Partialoxidation. Kohlenwasserstoffe werden hierbei mit Wasserdampf und Sauerstoff katalytisch zu Synthesegas umgesetzt. Die autotherme Reformierung wird neben der katalytischen Partialoxidation und der Wasserdampfreformierung in APUs als Prozess zur On-Board-Erzeugung von Synthesegas und Wasserstoff diskutiert. Bei APUs, die in LKWs oder Caravans zur Stromerzeugung dienen, wird zur Herstellung des Synthesegases die autotherme Reformierung eingesetzt. Die Reaktionswärme während der autothermen Reformierung liegt in der Summe ungefähr bei 0. Dadurch werden die Vorteile der Wasserdampfreformierung und der Partialoxidation (hoher Wasserstoffgehalt bzw. keine Notwendigkeit der Energiezufuhr) vereint und die Nachteile von beiden (Notwendigkeit der Energiezufuhr bzw. geringerer Wasserstoffgehalt im Synthesegas) kompensiert.

Um die für die Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigen Spezies zur Herstellung von Synthesegas und Wasserstoff verwendeten Katalysatoren vor vorzeitiger Alterung und Deaktivierung zu schützen ist es notwendig, die Prozesse detailliert zu untersuchen und zu verstehen. Dazu gehört auch die Untersuchung der möglichen Deaktivierung des Katalysators durch Verkokung, also der ungewünschten Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator die unter bestimmten Prozessbedingungen abläuft. Zur Untersuchung der Verkokung von Katalysatoren gibt es unterschiedliche Ansätze. Zum einen ist die Prozessanalyse mittels Produktanalyse wie zum Beispiel Infrarotspektroskopie und Massenspektroskopie möglich. Bei der Prozessanalyse kann über die Messung des zeitlichen Verlaufes der Edukt- und Produktspezieskonzentration die Deaktivierung unter definierten Bedingungen wie der Temperatur über die Senkung des Umsatzes bestimmt werden. Durch Abbrandexperimente kann die Verkokung des Katalysators quantitativ bestimmt werden und so kinetische Informationen zur Verkokung erhalten werden. Dazu wird der Katalysator im ausgewählten Prozess bei definierten Bedingungen, wie der Zeit. Temperatur und der C/O-Verhältnis) Eduktzusammensetzung (S/C-Verhältnis und verkokt. Bei den Abbrandexperimenten wird der verkokte Katalysator in einer N2/O2-Mischung über eine definierte Temperaturrampe auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und die dabei entstehenden CO₂-Mengen, die ein quantitatives Maß für die Menge der Verkokung sind, gemessen.

Diese Untersuchungen geben Einblicke in das Verständnis der Verkokung von Katalysatoren, jedoch geben sie wenige Informationen darüber, welche Teilprozesse auf der Katalysatoroberfläche detailliert ablaufen. So sind die Mechanismen der Verkokung zum Beispiel während der Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodiumkatalysatoren nicht vollständig aufgeklärt (vgl. Kap. 2.2.4). Deshalb ist in zusätzlichen Untersuchungen zu klären, wie und wo sich die initialen Kohlenstoffabscheidungen ausbilden, die akkumuliert zur Verkokung des Katalysators führen. Verkokung kann zum einen geschehen durch

Physisorption von größeren Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase, wie es für Pyrolysereaktionen bei hohen Temperaturen bekannt ist [7-9]. Hierbei könnten sich Kohlenstoffspezies statistisch verteilt am Supportmaterial (z.B. y-Alumina) und auf den Katalysatorpartikeln (z.B. Rhodium) anlagern. Ein anderer Ablauf ist die Verkokung aufgrund Chemisorption von Kohlenwasserstoffen / kohlenstoffhaltigen von Spezies mit anschließender Dissoziation an der Katalysatoroberfläche. Dieser Prozess wäre an den Katalysatorpartikeln favorisiert, da nur diese die nötigen energetisch abgesenkten Molekülorbitale bereit stellen, damit die kohlenwasserstoffhaltigen Gasphasenmoleküle chemisorbieren und dissoziieren können. Um einen detaillierten Einblick in die an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Prozesse zu bekommen und diese identifizieren zu können, sind daher mikroskopische Untersuchungen durchzuführen. Dabei ist zu klären, an welchen Stellen des Katalysators - auf dem Supportmaterial, den Katalysatorpartikel oder auf beiden gleichermaßen – die initiale Kohlenstoffabscheidung, welche zur Verkokung des Katalysators führt, beginnt. Des Weiteren sind die Spezies und Reaktionen, welche zur Verkokung von Katalysatoren führen zu identifizieren und deren Kinetik zu betrachten.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll am Prozess der Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rh/Al₂O₃-Katalysatoren untersucht werden, welche Nebenreaktionen und Prozesse während der Verkokung stattfinden und welche Teilprozesse auf der Katalysatoroberfläche ablaufen. Des Weiteren soll mikroskopisch nachgewiesen werden, an welchen Stellen des Katalysators – selektiv nur auf den Rh-Partikel oder dem Supportmaterial oder gleichermaßen auf beiden – sich die initialen Kohlenstoffabscheidungen während der Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodiumkatalysatoren während der Reaktion ausbilden.

Für die geplanten Untersuchungen zur Verkokung der Katalysatoren während der Wasserdampfreformierung muss ein Reaktorsystem konzipiert und aufgebaut werden. Dieses soll die Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rh/Al₂O₃-Katalysatoren im Hinblick auf zeitaufgelöste Prozessanalyse stattfindender Reaktionen und Nebenreaktionen die ermöglichen und somit die Untersuchung der Prozesse, welche zur Verkokung führen, die quantitative Analyse der Verkokung während ermöglichen. So soll der Wasserdampfreformierung durch Abbrandexperimente genauso verfolgt werden können, wie die Produktverteilung im Prozessgasstrom. Für die experimentelle Planung müssen zunächst die Prozessparameter der Wasserdampfreformierung festgelegt werden. Für die Experimente in dieser Arbeit soll die Prozesstemperatur so gering gewählt werden, dass die Verkokung hauptsächlich aus Oberflächenreaktionen resultiert und somit Gasphasenreaktionen nur von geringer Bedeutung sind. Wählt man die Prozesstemperatur zu tief, so wird der Umsatz der Edukte bei der Wasserdampfreformierung minimal und zusätzlich wird die Chemisorption von Prozessgasmolekülen auf der Katalysatoroberfläche, welche bei niedrigeren Temperaturen favorisiert wird (vgl. Kap. 2.1.1), dominieren. Wird die Prozesstemperatur zu hoch gewählt, werden vermehrt Gasphasenreaktionen zur Verkokung beitragen.

Um den Prozess der Wasserdampfreformierung zu untersuchen, sollen in dieser Arbeit zudem Reaktionen an kommerziellen Katalysatoren durchgeführt und das Produktgasspektrum analysiert werden. Dazu können monolithische Wabenkörper, welche von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt werden, verwendet werden. Diese bestehen aus Cordierit (Aluminium-Magnesium-Silikat) und sind mit γ -Al₂O₃-Supportmaterial beschichtet, in dem Rhodiumpartikel fein dispergiert sind. Zusätzlich ist es interessant, die neben den am Katalysator ablaufenden Oberflächenreaktionen möglicherweise ablaufenden Gasphasenreaktionen während der Wasserdampfreformierung zu identifizieren. So sind die im Erdgas enthaltenen Alkane möglicherweise bereits vor dem Erreichen der Katalysatorzone in der Gasphase zu anderen Spezies umgesetzt worden. Das Auftreten von Gasphasenreaktionen bei gegebenen Reaktionsbedingungen soll untersucht und die Produktgaszusammensetzung detektiert werden. Des Weiteren soll an den technischen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren geprüft werden, inwiefern die Gasphasenspezies die bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas als Haupt- bzw. Nebenprodukte entstehen und aus der Literatur als Verkokungsprecursoren bekannt sind, zur Verkokung des Katalysators beitragen. Hierbei soll die Kinetik der Kohlenstoffabscheidung aus verschiedenen Spezies untersucht und Rückschlüsse auf die während der Verkokung ablaufenden Prozesse gezogen werden.

Um die Orte der initialen Kohlenstoffabscheidung auf Rh/Al2O3-Katalysatoren während der Wasserdampfreformierung von Erdgas zu untersuchen. sollen mikroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Aufgrund der Topographie des Wabenkörperkatalysators, aber insbesondere der hohen Porosität des γ -Al₂O₃-Supportmaterials und der kleinen Abmessung der Rhodiumpartikel sind mikroskopische Einblicke zur Katalysatoroberfläche limitiert. Es gibt nur wenige Mikroskopiemethoden die hier anwendbar sind.

Aus vorigen Untersuchungen ist bekannt, dass sich die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) in Verbindung mit einem kürzlich entwickelten Reibungsmodus (Oscillating Friction Mode, OFM) als eine Messmethode zur Identifizierung von initialen Kohlenstoffabscheidungen eignet [10, 11]. Diese Untersuchungen zeigten, dass pyrolytisch abgeschiedener Kohlenstoff im Vergleich zu vielen anderen Materialien reduzierte Reibungseigenschaften gegenüber der AFM-Messspitze aufweist [10, 11]. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit die Rasterkraftmikroskopie als Methode zur Untersuchung der Verkokung eingesetzt werden, um aufgrund von Reibungsunterschieden die Orte der initialen Kohlenstoffabscheidung zu identifizieren. Da die Katalysatormaterialien Rhodium und Aluminiumoxid sowie abgeschiedener Kohlenstoff unterschiedliche Reibungskontraste aufweisen, sollte eine Unterscheidung dieser Materialien im Reibungsmodus des AFM möglich sein. Für die geplanten AFM-Messungen ist die Entwicklung eines Modellsystems des Katalysators notwendig, da diese Mikroskopiemethode einige Ansprüche an die Probengeometrie stellt. So soll die Probenoberfläche nicht porös sein und die laterale Auflösung aufgrund des Durchmessers der AFM-Messspitze von etwa 15 nm berücksichtigen. Zugleich soll das Modellsystem aber aus den gleichen Materialien bestehen, wie die technisch verwendeten Katalysatoren (Rh/Al₂O₃), welche im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden sollen.

Zusätzlich wird die Durchführung numerischen Simulationen von zur Wasserdampfreformierung von Erdgas geplant. Über Reaktionsmechanismen kann damit die Wasserdampfreformierung von Erdgas beschreiben werden und zusätzliche Informationen über entstehende Zwischenprodukte erhalten werden. Dabei soll ebenfalls die Verkokung über numerische Simulationen beschrieben werden. Zur numerischen Simulation der Verkokung fehlt jedoch bisher ein Verkokungsmodell. Daher sollen hier für die in den vorigen durchgeführten Experimenten und aus der Literatur identifizierten Verkokungsprecursoren möglicherweise bestehende Reaktionsmechanismen angepasst und gegebenenfalls neue entwickelt werden. Damit soll die Grundlage für ein umfassendes Modell zur Beschreibung der Verkokung über detaillierte Elementarschritte aus Basis numerischer Simulationen geschaffen werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Theoretische Grundlagen der heterogenen Katalyse

Katalysatoren sind Materialien, die Edukte über eine Reihe von Elementarschritten in Produkte umsetzen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Durch Zugabe des Katalysators wird die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion erhöht und die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzt. Während der Katalysator die Kinetik einer Reaktion verändert, bleibt die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion unverändert [12, 13].

In vorliegender Arbeit wurden der heterogene Katalyseprozesse verwendet, deren Vorteil ist, dass der Katalysator (im Vergleich zur homogenen Katalyse) in festem Aggregatzustand vorliegt, und so eine einfache Trennung von den gasförmigen/flüssigen Reagenzien möglich ist. Die Reaktionszentren der Katalysatoroberfläche werden als aktive Zentren bezeichnet, wovon eine hohe Anzahl pro Katalysatorvolumen den Umsatz einer Reaktion und die Ausbeute eines Produktes erhöht. In Abb. 2.1 sind die allgemein ablaufenden Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse schematisch dargestellt, die sich folgendermaßen beschreiben lassen:



Abb. 2.1: Schematische Darstellung einiger ablaufender Elementarreaktionen bei der heterogenen Katalyse am Beispiel der Wasserdampfreformierung von Methan, die Atome sind farblich unterschiedlich gekennzeichnet: C = grau, H = rot, O = blau

- 1) Antransport der Prozessgase aus der konvektiven Zone
- 2) Diffusion der Moleküle durch die Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche und Adsorption an den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche
- 3) Oberflächenreaktionen; Dissoziation der Moleküle, Bildung und Umsetzung verschiedener Oberflächenspezies, Diffusion der Moleküle auf der Oberfläche
- 4) Desorption der Produkte bzw. nicht umgesetzter Edukte und Intermediate
- 5) Abtransport der Reaktionsprodukte und des restlichen Prozessgases durch Diffusion durch die Grenzschicht in die konvektive Zone des Gasstromes.

2.1.1 Adsorption

"Das Auslösen eines Bindungsbruchs bei der Chemisorption ist die vielleicht wichtigste Rolle eines Katalysators." Nobelpreisträger Gerhard Ertl [14].

Gasphasenmoleküle können Wechselwirkungen mit Festkörperoberflächen eingehen und dabei auf der Oberfläche adsorbieren. Diese Wechselwirkungen werden klassifiziert nach ihrer Bindungsstärke und dem Bindungsabstand zwischen Molekül und Oberfläche. Wird zwischen dem Gasphasenmolekül und der Oberfläche eine chemische Bindung ausgebildet, so spricht man von Chemisorption, wobei eine Bindungsstärke > 40 kJ/mol charakteristisch ist. Als Physisorption hingegen wird eine Adsorption mit einer Bindungsstärke < 40 kJ/mol bezeichnet. Dabei wird keine chemische Bindung ausgebildet und die Aktivierungsenergie für die Desorption der adsorbierten Moleküle ist geringerer als die Aktivierungsenergie der Desorption für chemisorbierte Moleküle [15]. Vernachlässigt man die Ausbildung einer Bindung eines Gasphasenpartikels an die Oberfläche eines Festkörpers so kann die potentielle Energie eines Gasphasenmoleküls während seiner Annäherung an eine Festkörperoberfläche vereinfacht mit dem Lennard-Jones-Potential [16] (vgl. Abb. 2.2) beschrieben werden.

Abbildung 2.2a zeigt den Verlauf der potentiellen Energie für ein Gasphasenmolekül, welches sich einer idealen Festkörperoberfläche nähert. Z stellt hierbei den Abstand des Moleküls zur Oberfläche dar. Bei dieser Darstellung werden magnetische und Kapillarkräfte vernachlässigt.



Abb. 2.2: Schematische Darstellung der potentiellen Energie für ein Molekül AB, das sich einer idealen Festkörperoberfläche nähert a) Assoziative Adsorbtion (E_{ads}) ; b) Dissoziative Chemisorption (E_{ads}) , Z = Abstand von der Oberfläche [16]

Für relativ große Abstände (typischerweise einige 10 nm) ergibt sich zwischen dem Molekül AB und der Oberfläche eine attraktive Wechselwirkung aufgrund von Van-der-Waals-Kräften, welche auf elektrostatischen Wechselwirkungen von Dipolmomenten beruhen und durch ein Potentialminimum (in Abb. 2.2 Z₀ benannt) gekennzeichnet ist. Van-der-Waals-Kräfte führen zur Physisorption der Moleküle auf der Festkörperoberfläche. Für kleinere Abstände des Moleküls zur Oberfläche (in der Größenordnung weniger Angström) dominieren repulsive Kräfte. Ursache für diese abstoßenden Kräfte sind Überlagerungen der Orbitale (von Oberflächenmolekül und Gasphasenmolekül), welche nach dem Pauli-Prinzip zur Anhebung eines Elektrons auf ein höheres Energieniveaus führt und es aufgrund der Überlappung zu unvollständiger Abschirmung der Kernladungen und dadurch zu einer Coulomb-Abstoßung kommt [17]. Die Abhängigkeit des Potentials vom Abstand zur Oberfläche lässt sich mit dem Lennard-Jones-Potential über Gl. 2.1 beschreiben.

$$E(z) = -Az^{-6} + Bz^{-12}$$
(2.1)

Hierbei sind A und B empirische Parameter, wobei A die Van-der-Waals-Wechselwirkung und B den repulsiven Anteil beschreibt. Z ist der Abstand zwischen dem Gasphasenmolekül und der Oberfläche. Bei Annäherung des Moleküls AB an die Oberfläche erreicht das Gesamtpotential ein Minimum bei Z₀. Hier kommt das Molekül in Kontakt mit der Oberfläche und die Desorptionsenergie ist equivalent zur Adsorptionswärme. Hier findet keine Dissoziation der Gasphasenmoleküle statt. Diese Adsorption wird als assoziative Adsorption bezeichnet. In Abb. 2.2b wird zusätzlich zu Abb. 2.2a berücksichtigt, dass das Gasphasenmolekül mit unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien an die Oberfläche andocken kann sowie dass das Molekül auf der Oberfläche dissoziiert. Zur Dissoziation eines Gasphasenmoleküls auf der Oberfläche ist eine viel höhere Energie aufzuwenden als zur Chemisorption dieses Moleküls. Der Schnittpunkt der beiden Kurven (Dissoziationspotential und der Chemisorptionspotential) entspricht der Aktivierungsbarriere zur Dissoziation des Moleküls auf der Oberfläche. Betrachtet man die potentielle Energie einer Oberfläche und trägt diese parallel zur x-Achse auf, ergibt sich das in Abb. 2.3 gezeigte eindimensionale Potentialenergiediagramm einer leeren Oberfläche, an die ein einzelnes Molekül mit der Adsorptionsenergie E_{ads} gebunden ist.



Abb. 2.3: Eindimensionale potentielle Energie parallel zur Oberfläche; a) leere Oberfläche mit einem einzelnen Partikel gebundenen mit Adsorptionsenergie E_{ads} b) Überlagerung der potentiellen Energie aus a) mit Wechselwirkungspotential von Molekülen auf der Oberfläche E_{pair} (attraktive oder repulsive Wechselwirkung), nach [15]

Ein auf dieser Oberfläche chemisorbiertes Molekül findet an jedem Oberflächenzentrum identische Bindungskonditionen vor. Die Adsorptionszentren sind separiert voneinander durch Aktivierungsbarrieren, deren Überwindung nötig ist für die Diffusion des Moleküls auf der Oberfläche. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Molekülen ist klein im Verhältnis zur Aktivierungsenergie der Desorption des Moleküls von der Oberfläche. Ist die umgebende Temperatur zu niedrig, reicht die thermische Energie des Moleküls nicht aus, um den Potentialwall der Diffusion zu überwinden, das heißt das Molekül bleibt an einem Oberflächenzentrum adsorbiert. Dementsprechend werden die Moleküle bei höheren Temperaturen und damit höherer Energie die Adsorptionszentren tauschen. Dieser Tausch führt zu in einer mobilen adsorbierten Schicht mit kurzer Verweilzeit. Addiert man ein attraktives und ein repulsives Potential zum Potentialdiagramm aus Abb. 2.3a, berücksichtigt man damit die Wechselwirkung von adsorbierten Molekülen untereinander. Dies führt zu einer energetischen Beschreibung der Oberfläche mit einem adsorbierten Molekül. Dabei sind Inhomogenitäten in der Energieverteilung zu erkennen (Abb. 2.3b). Attraktive Wechselwirkungen stärken die Bindung des Moleküls zur Oberfläche, repulsive Wechselwirkungen schwächen diese [15].

2.1.2 Kinetik von katalysierten Reaktionen

Die Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit von heterogen katalysierten Reaktionen kann unterschiedlichen Ursprungs sein. So beeinflussen die Konzentration bzw. der Partialdruck der Edukte, die Temperatur, Katalysatoreigenschaften wie Porenstruktur, katalytische Aktivität und Anzahl der aktiven Zentren, aber auch die Adsorptionsund Desorptionsgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit. Sind die ablaufenden Reaktionen endothern stark exotherm oder kann auch die Wärmeübertragung die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Transportprozessen wie der Porendiffusion wird unter dem Begriff Makrokinetik zusammengefasst. Die Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit über die Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption von Edutken und Intermediaten, sowie über die Geschwindigkeit von Oberflächenreaktionen wird mit dem Begriff Mikrokinetik bezeichnet. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit über die Adsorption der Edukte limitiert, gibt es zwei globale mechanistische Bilder um die Prozesse, die auf der Oberfläche ablaufen, zu beschreiben, den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus sowie den Eley-Rideal-Mechanismus [18]. Mars van Krevelen ergänzte einen Mechanismus der Oxidationsreaktionen berücksichtigt.

Langmuir-Hinshelwood

Nach Langmuir und Hinshelwood adsorbieren die Gasphasenmoleküle A und B auf der Katalysatoroberfläche und bilden die Adsorbate A(s) und B(s). Die Oberflächenreaktion der beiden adsorbierten Moleküle führt zum Produkt C(s) und stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Abschließend desorbiert C(s) von der Katalysatoroberfläche. Die Produktbildungsgeschwindigkeit ist also abhängig von der Anzahl der adsorbierten Moleküle A(s) und B(s) auf der Oberfläche und damit vom Bedeckungsgrad θ von Spezies A und B auf der Katalysatoroberfläche.

$$r_c = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B$$

Eley-Rideal

Eley und Rideal gehen davon aus, dass das Gasphasenmolekül A auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert zu A(s). Dann reagiert ein anderes Gasphasenmolekül B mit dem adsorbierten Molekül A(s) zum Produkt C(s), welches abschließend desorbiert. Die Produktbildungsgeschwindigkeit hängt also ab vom Bedeckungsgrad θ_A des Moleküls A auf der Katalysatoroberfläche sowie dem Partialdruck p_B des Gasphasenmoleküls B.

$$r_c = k \cdot \theta_A \cdot p_B$$

Mars van Krevelen

Dieser Ansatz bezieht sich auf oxidierte Katalysatoroberflächen. Nach der Adsorption eines Gasphasenmoleküls A auf der Katalysatoroberfläche zu A(s) reagiert dieses mit dem Gittersauerstoff des Übergangsmetallkatalysators zu AO(s). Nach Desorption von AO wird der reduzierte Katalysator mittels Gasphasensauserstoffs reoxidiert [19].

2.1.3 Modellierung der Kinetik von katalytischen Oberflächenreaktionen

Es gibt verschiedene Ansätze, um chemische Reaktionen, die an der Katalysatoroberfläche ablaufen, zu modellieren. Viele Jahre lang wurden globale Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit genutzt. Diese Beschreibung basiert meist auf der Katalysatormasse oder dem Volumen, Reaktorvolumen und der Oberfläche des Katalysators und hängt ab von der Temperatur und von Gasphasenkonzentrationen. Die resultierenden kinetischen Beschreibungen sind spezifisch für die verwendeten Reaktorgeometrie und die Reaktionsbedingungen und daher ist die Vorhersage limitiert und kann selten auf andere Prozess- und Reaktorparameter übertragen werden [20, 21]. Der präziseste Weg zur Beschreibung von heterogenen Reaktionen wäre die Nutzung der Kinetik von Elementarreaktionen. Dieses würde aber die Kenntnis aller Reaktionszentren, der Oberflächenstruktur, als auch das Adsorptions- und Desorptionsverhalten aller beteiligten Spezies voraussetzen. Nur vereinzelte, einfache Systeme, wie die CO-Oxidation an einem Pt-Einkristall konnten bisher über sogenannte Monte-Carlo-Simulationen untersucht und beschrieben werden [22]. Heutzutage wird zur Beschreibung der Reaktionskinetik zumeist die Mean-Field-Näherung verwendet. Dabei wird angenommen, dass die Adsorbate zufällig auf der Katalysatoroberfläche verteilt sind. Die Oberfläche des Katalysators wird idealisiert und weist weder Stufen und Kanten noch Materialinhomogenitäten auf. Der Zustand der katalytischen Oberfläche wird beschrieben über die Temperatur sowie über Oberflächenbedeckungen, also den Anteil einer Oberfläche, der mit einer Spezies i bedeckt ist. Die Mean-Field-Näherung basiert auf molekularen Prozessen, berücksichtigt aber nicht jeden einzelnen Elementarschritt [21]. Nähere Informationen zur numerischen Simulation von chemischen Strömungen und zu deren Anwendung in dieser Arbeit sind in Kap. 5 zu finden.

2.2 Stand der Forschung: Wasserdampfreformierung

Als Wasserdampfreformierung bezeichnet man den Prozess zur Herstellung von Synthesegas (CO und H₂), bei dem Kohlenwasserstoffe bzw. kohlenstoffhaltige Spezies mit Wasserdampf über übergangsmetall- oder edelmetallhaltige Katalysatoren zu Synthesegas umgesetzt und werden. Hauptreaktionen einige Nebenreaktionen während Die der Wasserdampfreformierung von CH4, welches der Hauptbestandteil von Erdgas ist, sind in Tabelle 2.1 aufgelistet nach [1, 23]. Im Produktgas ist neben den Hauptprodukten Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Gl. 2.2) auch Kohlendioxid vorhanden, welches aus der Wassergasshiftreaktion (Gl. 2.3) resultiert. Die in Gl. 2.4 dargestellte Trockenreformierung ist ein stark endothermer Nebenprozess, der in der Bildung von zusätzlichem Synthesegas resultiert. Des Weiteren sind im Produktgasstrom nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe und Wasser sowie Produkte aus Gasphasenreaktionen, wie Olefine (Gl. 2.8), detektierbar.

Wasserdampfreformierung	Δ H°298 [kJ/mol]	
$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	-206	(2.2)
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	41	(2.3)
$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	-247	(2.4)
$CH_4 = C + 2H_2$	-75	(2.5)
$2CO = C + CO_2$	172	(2.6)
$CO + H_2 = C + H_2O$	131	(2.7)
$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	-32	(2.8)

Tab. 2.1: Haupt- und einige Nebenreaktionen während der Wasserdampfreformierung von Methan nach [1, 23]

2.2.1 Thermodynamik

Wie Gleichung 2.2 zeigt, ist die Wasserdampfreformierung von Methan stark endotherm, die Reaktionsenthalpie ΔH°_{298} beträgt -206 kJ/mol. Aufgrund der Volumenvergrößerung während der Umsetzung von Methan und Wasserdampf ist nach dem Prinzip von Le Chatelier die Hinreaktion von Gl. 2.2 bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken favorisiert. Abbildung 2.4 zeigt den Methanumsatz während der Wasserdampfreformierung von Methan in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und dem Steam-to-carbon-(S/C)-Verhältnis. Wie in Abbildung 2.4a ersichtlich ist, liegt der Methanumsatz bei Atmosphärendruck bei Temperaturen von T_{Reaktor} < 400°C je nach S/C-Verhältnis unter 10 %. Um einen vollständigen Methanumsatz zu erreichen sind Reaktortemperaturen von 700°C bei hohem S/C= 5 bzw. Temperaturen um 1000°C bei niedrigem S/C = 1 nötig. In Abb. 2.4b ist die gleiche Auftragung bei erhöhtem Druck dargestellt.



Abb. 2.4: Methanumsatz bei der Wasserdampfreformierung von Methan bei verschiedenen Drücken (nach [24])

Für alle S/C-Verhältnisse senkt die Druckerhöhung auf 20 bar den CH₄-Umsatz, so dass für das Erreichen des gleichen Umsatzes höhere Reaktortemperaturen notwendig sind. Diese für den gleichen Umsatz benötigte Temperaturerhöhung beträgt hierbei über 300 °C. Hohe Temperaturen und hohe S/C-Verhältnisse erhöhen also den Umsatz der Edukte, während der Wasserdampfreformierung, währenddessen hohe Drücke den Umsatz senken. Des Weiteren ist bekannt, dass hohe S/C-Verhältnisse auch die Verkokungsgeschwindigkeit senken [23]. Trotzdem wird in neueren industriellen Wasserdampfreformierungsanlagen mit niedrigen S/C-Verhältnissen (2,5 oder niedriger) gearbeitet, da auf diese Weise der Massefluss und damit die Größe der benötigten Reaktoranlage reduziert wird. Niedrige S/C-Verhältnisse resultieren in einer energieeffizienteren Anlage und damit in niedrigeren Betriebskosten [24].

2.2.2 Katalysatoren

Für die Wasserdampfreformierung von CH_4 in der Gasphase sind Temperaturen von über 1500°C nötig, um einen effektiven Umsatz zu erreichen [23]. Um die vorhandenen Energiebarrieren zu senken, werden Katalysatoren eingesetzt, die die notwendige Prozesstemperatur zu niedrigeren Temperaturen hin verschieben. Als Katalysatoren für die Wasserdampfreformierung werden Übergangsmetalle oder Edelmetalle eingesetzt, üblicherweise Nickel oder Rhodium. Die Turn Over Frequency (TOF) als Maß für die katalytische Aktivität eines Materials ist definiert als die umgesetzte Stoffmenge pro Katalysatormenge und Zeit [25] also

$TOF = \frac{umgesetzte \cdot Stoffmenge}{Katalysatormenge * Zeit}$

Tabelle 2.2 zeigt unterschiedliche TOFs bei der Wasserdampfreformierung von CH₄ über verschiedenen Katalysatormaterialien [23]. Dabei fällt die hohe TOF von Rhodium bei niedrigen Edelmetallbeladungen auf.

Katalysatormaterial	Metallgehalt [Masse-%]	TOF $[s^{-1}]$	Eact [kJ/mol]
Ni	9.1	0.7	26
Ru	0.4	3.5	23
Rh	0.5	11.9	29
Pt	0.5	1.3	-

Tab.2.2:KatalytischeAktivitätvonverschiedenenMetallenbeiderWasserdampfreformierung von Methan bei $T = 500^{\circ}$ C, S/C = 4, p = 1 bar, nach [23]

Jedoch gibt es einen großen Preisunterschied zwischen Rhodium und dem in der Industrie oft eingesetzten Nickel. Die Rohstoffpreise liegen (06.2010) bei 81.18 US\$/g Rhodium und 0,01985 US\$/g Nickel [26]. Ebenso ist ein großer Preisunterschied im Feinchemikalienbedarf [27] vorhanden; 1 g Rhodiumpulver (Reinheit 99.95 %) kosten 522 €, währenddessen die gleiche Menge an Nickelpulver (Reinheit 99.99 %) 0.63 € kosten. Der Preisunterschied von Nickel zu Rhodium liegt hier bei einem Faktor von 800.

2.2.3 Anwendungen von Synthesegas

Die Wasserdampfreformierung ist ein industriell bedeutender Prozess zur Herstellung von Wasserstoff und Synthesegas. Wasserstoff und Synthesegas sind Schlüsselkomponenten für folgende Prozesse:

- Ammoniaksynthese
- Methanolsynthese über Fischer-Tropsch-Verfahren
- Wasserstoff als Kraftstoff für Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzelle)
- Synthesegas als Kraftstoff für Brennstoffzellen (SOFC-Brennstoffzelle)
- Kraftstoffsynthese über Gas-To-Liquid-Prozesse (GTL)

Durch Variation der Prozessparameter wie Temperatur, Druck, Eduktzusammensetzung (z.B. über das S/C-Verhältnis) kann die Produktgaszusammensetzung variiert und gezielt für die verschiedenen oben genannten Anwendungen eingestellt werden. Dabei ist das resultierende H_2 /CO-Verhältnis für die Auswahl der Weiterreaktion der bestimmende Faktor.

Wasserstoff und Synthesegas für Brennstoffzellen

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie direkt in elektrische Energie um, nahezu ohne Verluste durch Wärme oder mechanische Energie. Damit erreichen sie einen hohen elektrischen Wirkungsgrad von über 60%. Der Brennstoff wird an einem Anoden-Kathoden-

Elektrolyten-System mit Sauerstoff umgesetzt. Hierbei wird elektrische Energie erzeugt und bei der PEM-Brennstoffzelle ist das einzige Produkt Wasser. Somit verläuft die Stromerzeugung mittels gegebenen Kraftstoffs praktisch emissionsfrei. Es gibt unterschiedliche Arten von Brennstoffzellen, die nach ihrem Elektrolyttyp und nach ihrem Brennstofftyp klassifiziert werden. Als Beispiel seien hier die PEM-Brennstoffzelle und die SOFC-Brennstoffzelle genannt:

- Die PEM (Proton-Exchange-Membrane)-Brennstoffzelle wird mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Reformaten als Kraftstoff bei einer Temperatur von ca. 90°C betrieben. Das Prozessgas darf maximal 30 ppm CO enthalten, da höhere CO-Gehalte die Oberflächen vergiften und damit die PEM-Brennstoffzelle deaktivieren. Für die Herstellung von reinem Wasserstoff für PEM-Brennstoffzellen wird dem Wasserdampfreformierungsprozess eine Wassergasshiftreaktion unter Kupferkatalyse und Temperaturen von 210-230 °C nachgeschaltet, um das bis dahin noch im Produktgasstrom enthaltene CO mit Wasserdampf zu CO₂ und zusätzlichem Wasserstoff umzuwandeln [23]
- Die SOFC (Solid-Oxide-Fuel-Cell) ist direkt koppelbar mit der Wasserdampfreformierungsanlage da diese Brennstoffzelle bei Temperaturen zwischen 800-1000°C betrieben wird und als Prozessgas neben reinem Wasserstoff auch direkt Synthesegas verwendet werden kann. Das im Synthesegas enthaltene CO stellt bei dieser Brennstoffzelle kein Problem durch eine mögliche Katalysatorvergiftung dar [1].

Wasserstoff und Synthesegas für GTL-Anwendungen

Das bei der Wasserdampfreformierung hergestellte Synthesegas kann über nachgeschaltete katalytische Prozesse gezielt zu höheren Kohlenwasserstoffen, wie Kraft- und Heizstoffen synthetisiert werden. Diese Prozesse werden zusammengefasst mit dem Überbegriff GTL - Gas-to-Liquid. Das Gesamtkonzept des allgemeinen GTL-Verfahrens ist schematisch in Abb. 2.5 gezeigt. Dabei kann das Synthesegas über verschiedene Prozesse hergestellt werden, wie z.B. mittels Wasserdampfreformierung. Das Synthesegas wird dann über das Fischer-Tropsch-Verfahren [28] und nachfolgende Hydrogenierung bzw. Hydrocracken zu unterschiedlichen Produkten weiterverarbeitet.



Abb. 2.5: Prozessschritte der GTL-Route am Beispiel der Wasserdampfreformierung von Erdgas, nach [2]

Beim Fischer-Tropsch-Verfahren, welches Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde, werden großtechnisch - ausgehend vom Erdgas oder anderen kohlenwasserstoffhaltigen Ressourcen (wie z.B. Kohle) über Synthesegas als Intermediat - gezielt höhere Kohlenwasserstoffe synthetisiert. Damit ist die Synthese von Kraft- und Heizstoffen, unabhängig von regionalen Erdölvorkommen möglich. Während des zweiten Weltkrieges wurden 20 % des deutschen Benzinbedarfs über dieses und ähnliche Verfahren abgedeckt [29]. Die Hauptprodukte bei der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese ($T = 300-350^{\circ}C$) sind Naphtha und Benzin. Im niederen Temperaturbereich um 200-260°C sind die Hauptprodukte Dieselkraftstoff, Basisöl für Hochqualitätsschmierstoffe und Lebensmittelwachs [2]. In Südafrika, Malaysia und Qatar sind heutzutage die größten aktiven Anlagen für GTL und CTL (Coal-to-Liquid)-Anwendungen zu finden [2].

2.2.4 Reaktionsmechanismen

Die Wasserdampfreformierung wurde seit Mitte des 20. Jahrhunderts in vielen Studien untersucht, z.B. [23, 24, 30-32], um Reaktionsmechanismen zu entwickeln sowie kinetische Informationen über die Reaktion zu erhalten. Rostrup-Nielsen et al. [31] entwickelten 2002 einen detaillierten Mechanismus zur Beschreibung der Wasserdampfreformierung über Nickelkatalysatoren und unterschieden dabei zwischen unterschiedlichen aktiven Zentren des Katalysators. Iglesias und Wei [33] verglichen die Wasserdampfreformierung (CH₄/H₂O) sowie die Trockenreformierung von CH₄, (CH₄/CO₂) und die Pyrolyse von reinem CH₄ über Nickelkatalysatoren miteinander und fanden heraus, dass die Umsatzrate proportional zu den Methanpartialdrücken und unabhängig von den CO₂- bzw. H₂O-Partialdrücken ist. Daraus schlussfolgerten sie, dass die Aktivierungsenergie für den Bindungsbruch von C-H des Methans der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Wasserdampfreformierung, Trockenreformierung sowie der Pyrolyse von CH4 sei. Diese Behauptung wurde von Aparicio in Frage gestellt [34]. Er führte transiente Isotopenuntersuchungen durch, die ergaben, dass adsorbierter Sauerstoff die initial bedeutendste Spezies in der Wasserdampfreformierung ist. Maier et al. fanden heraus, dass der Verfügbarkeit von Oberflächensauerstoff eine Schlüsselrolle in der Beschreibung der Kinetik der Synthesegasbildung bei hohen Temperaturen zukommt [35]. Sie entwickelten einen Mehrschritt-Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Wasserdampfreformierung von Methan über nickelbasierte Katalysatoren. Dieser Mechanismus berücksichtigt neben der Wasserdampfreformierung ebenfalls die Partial- und Totaloxidation, die Wassergasshiftreaktion sowie die Ausbildung einer Kohlenstoffmonolage auf der Katalysatoroberfläche. Schädel et al. entwickelten einen detaillierten Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodiumkatalysatoren [36]. Dabei beschreiben Globalreaktionen die initiale Zersetzung von C₂, C₃ und C₄-Spezies auf der Katalysatoroberfläche. Dieser Mechanismus wurde von Thormann et al. zur Beschreibung der Wasserdampfreformierung von Hexadekan weiterentwickelt [32]. Diese beiden Reaktionsmechanismen (von Schädel et al. sowie Thormann et al.) dienen als Grundlage zur Simulation der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Wasserdampfreformierung von Erdgas (vgl. Kap. 5).

2.3 Stand der Forschung: Verkokung von Katalysatoren

2.3.1 Verkokung als Nebenreaktionen an der Katalysatoroberfläche

Neben den Hauptreaktionen zur Synthesegasherstellung laufen an der Katalysatoroberfläche, sowie in der Gasphase bevor das Prozessgas die Katalysatoroberfläche erreicht, Nebenreaktionen ab. Einige dieser Nebenreaktionen führen je nach Prozessbedingungen zur Verkokung, also zur Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Dabei physisorbieren oder chemisorbieren kohlenstoffhaltige Spezies - wie Kohlenwasserstoffe oder Kohlenmonoxid – an der Katalysatoroberfläche, dissoziieren und bilden auf der Katalysatoroberfläche eine reversible oder irreversible kohlenstoffhaltige Schicht aus. Abbildung 2.6 beschreibt schematisch und allgemein einen möglichen Ablauf der Verkokung von Katalysatoroberflächen.



Abb. 2.6: Schematische Darstellung der bei der Verkokung von Katalysatoren ablaufenden Prozesse

Die Teilschritte in Abb. 2.6 lassen sich folgendermaßen beschreiben:

- 1) Transport der Prozessgase oder der Intermediate zur Katalysatorregion.
- 2) Diffusion der Prozessgasmoleküle und Intermediate aus der konvektiven Zone des Gasstromes durch die Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche.
- 3) Chemisorption der Reaktanten an der Katalysatoroberfläche.
- 4) Desorption chemisorbierter Spezies oder
- 5) Dissoziation von chemisorbierten Spezies auf der Katalysatoroberfläche, Anlagerung der Moleküle an der Katalysatoroberfläche → Verkokung
- 6) Desorption des restlichen Prozessgases und gasförmiger Reaktionsprodukte.
- 7) Transport der Reaktionsprodukte durch Diffusion durch die Grenzschicht in die konvektive Zone des Gasstromes.
- 8) Abtransport des restlichen Prozessgases und der gasförmigen Reaktionsprodukte aus der Katalysatorregion.

Zusätzlich zur Beschreibung der Hauptreaktion der Wasserdampfreformierung wurden auch die ablaufenden Nebenreaktionen, die zur Verkokung der Katalysatoren führen, vielfach untersucht. Bengaard et al. identifizierten für die Wasserdampfreformierung über Nickelkatalysatoren unterschiedliche Kohlenstoffmorphologien der gebildeten Verkokung

[31]. Sie unterschieden zwischen Graphenlagenbildung und Whiskerwachstum. Aparicio Kohlenstoffabscheidung hingegen postulierte eine karbidische aufgrund von Oberflächenreaktionen, hier über die Dissoziation von Kohlenwasserstoff-Intermediaten [34]. Auch zur Untersuchung der Verkokung von Rhodiumkatalysatoren während der Wasserdampfreformierung von Erdgas sind einige Studien bekannt. Schädel et al. beschreiben die Kohlenstoffabscheidung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas über rhodiumbasierte Katalysatoren in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses sowie der Prozesstemperatur [36, 37]. Dabei konnten in Abhängigkeit der Temperatur drei verschiedene Abscheideraten identifiziert werden. Oberhalb von 800°C führen Gasphasenreaktionen (Pyrolyse) zu Verkokungsprecursoren, welche dann auf der Katalysatoroberfläche kondensieren und dort die Deaktivierung des Katalysators beschleunigen. Die Verkokung konnte dann über Modelle beschrieben werden, die ursprünglich entwickelt wurden, um die Bildung von Kohlenstoff-Kompositmaterialien zu beschreiben [7] und basieren auf einer detaillierten chemischen Beschreibung der Pyrolyse von leichten Kohlenwasserstoffen, wie C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆ und CH₄ [9]. Diese Adsorption dieser Kohlenwasserstoffe kann zur Ausbildung von kohlenstoffhaltigen Abscheidungen und auch zur Einkapselung von Katalysatorpartikeln führen. Das Resultat ist die Bedeckung der aktiven Zentren des Katalysators mit Kohlenstoff und damit die fortschreitende Deaktivierung des Katalysators. Bei niedrigen Temperaturen wird die Verkokung Oberflächenreaktionen zugeschrieben, das heißt der stetig fortschreitenden Bildung von Kohlenwasserstoff-Intermediaten, die dann mit der Katalysatoroberfläche wechselwirken.

Aus vorigen Arbeiten in der Arbeitsgruppe ist eine Abhängigkeit der Menge der Kohlenstoffabscheidung sowohl von der Zeit, der Temperatur als auch von der Eduktgaszusammensetzung bekannt [37].



Abb. 2.7: Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffabscheidung auf einem Rh/Al_2O_3 -Katalysator durch Pyrolyse von Propan (30 min); zwei Regionen als f(T), in denen Oberflächenreaktionen bzw. Gasphasenreaktionen (Pyrolyse) dominieren [37], roter Kreis: gewählter Temperaturbereich für Untersuchungen zur Verkokung in dieser Arbeit

In Abb. 2.7 ist die Abhängigkeit der Menge der Kohlenstoffabscheidung während der Pyrolyse von Propan (jeweils 30 min) von der Prozesstemperatur gezeigt. Dabei wurden zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Kinetiken identifiziert [37]: im niedrigen Temperaturbereich, unterhalb von 650 °C, ist die Verkokungsgeschwindigkeit relativ gering und die Verkokung resultiert wahrscheinlich aus Oberflächenreaktionen. Im höheren Temperaturbereich oberhalb von 650/700°C werden Gasphasenreaktionen also Pyrolysereaktionen relevant für die Verkokung.

Verkokung kann demzufolge entweder durch reine Oberflächen- oder Gasphasenreaktionen oder durch die Kombination aus beiden hervorgerufen werden. Abhängig ist dies von den Prozessbedingungen wie der Temperatur, dem Druck, dem S/C-Verhältnis und der Verweilzeit der Gase an der Katalysatoroberfläche bzw. in der Gasphase. Die stetige Wechselwirkung zwischen Katalysatorpartikeln und Supportmaterial komplizieren das der Verkokung zusätzlich und ist Verständnis so die Verkokung in der Wasserdampfreformierung von Erdgas auch in der Industrie noch immer ein nicht gelöstes Problem. Besonders ist nicht klar, wo die Ausbildung der Kohlenstoffabscheidung beginnt, am Katalysatorpartikel, dem Supportmaterial oder gleichzeitig auf beiden.

2.3.2 Mikroskopische Untersuchung der Verkokung von Katalysatoren

Zur Untersuchung der Verkokung über Mikroskopiemethoden sind ebenfalls einige Studien bekannt. Bei der Wasserdampfreformierung von Propan über Nickelkatalysatoren wurde Kohlenstoffwachstum in Form von Kohlenstofffilamenten mittels TEM identifiziert. Das Wachstum erfolgt dabei "Bottom-Up", was bedeutet dass Kohlenwasserstoffmoleküle zur Grenzfläche zwischen dem Katalysatorpartikel und dem Support diffundieren und an dieser Stelle das Wachstum der Kohlenstofffilamente einsetzt [38]. Die Mikroskopieergebnisse zeigten, dass die Katalysatorpartikel die Spitze des Kohlenstofffilamentes besetzen und damit der Partikel den Kontakt zum Supportmaterial verloren hat. Dieses filamentöse Wachstum wurde auch in früheren Studien bei der Verwendung von Nickelkatalysatoren erwähnt [39]. Das filamentöse Wachstum ist schematisch in Abb. 2.8 dargestellt.



Abb. 2.8: Prinzip des Bottom-Up-Wachstums von Kohlenstofffilamenten während der Verkokung von Ni/Al₂O₃-Katalysatoren, nach [40]

Schädel et al. identifizierten in ihren Untersuchungen zusätzlich das Wachstum von Kohlenstofffilamenten auf Rh/Al₂O₃-Katalysatoren während der Verkokung der Katalysatoren über C_3H_8 bei einer Temperatur von 750 °C [37]. Diese Bildung von Kohlenstofffilamenten resultierend aus der Verkokung des Katalysators über C_3H_8 bei 750 °C ist in Abb. 2.9 gezeigt.



Abb. 2.9: REM-Aufnahme eines bei 750 °C mittels C_3H_8 verkokten Rh/Al₂O₃-Katalysators [37]

Wang et al. untersuchten die Kohlenstoffabscheidung in einem Festbett-Reaktor über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Ihre Ergebnisse [41]. nach der Wasserdampfreformierung von Ethanol an cobaltbasierten Katalysatoren zeigten in Kohlenstofflagen eingebettete Katalysatorpartikel. Sehested [40] zeigte nach der Wasserdampfreformierung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen mittels REM-Aufnahmen von MgAl₂O₄-Supportmaterialien sowie Ni/Al₂O₄-Katalysatoren unterschiedliche Arten von Kohlenstoffablagerungen. So wurde von ihm flächig abgeschiedener pyrolytischer Kohlenstoff, den Katalysatorpartikel einkapselnder Kohlenstoff und filamentöser Kohlenstoff nachgewiesen.

In einigen Studien zur Verkokung von Katalysatoren kam auch die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, kurz AFM) als relativ neue Mikroskopiemethode zum Einsatz [42-44]. Mittels AFM lassen sich Oberflächen zum einen topographisch abbilden, zum anderen sind aber auch Materialeigenschaften dieser Oberflächen, wie Unterschiede in Reibung und Elastizität detektierbar. Dabei führt man eine dünne Spitze, die sich im Kontakt mit der Oberfläche befindet und deren Durchmesser im Bereich von ca. 20 nm liegt, über die Probenoberfläche und zeichnet die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche Punkt für Punkt und Zeile für Zeile auf. Es entsteht sozusagen eine dreidimensionale "Landkarte" der Probenoberfläche. In den durchgeführten AFM-Studien [42-44] wurden Katalysatoroberflächen auf der Mikro- und Nanometerskala auf Änderungen der Topographie hin untersucht und die topographischen Veränderungen ausgewertet. Auf diese Weise konnten Struktur- und Größenänderungen auf der Katalysatoroberfläche aufgrund der Kohlenstoffabscheidung beobachtet werden und auch die Entfernung der Verkokung durch die AFM-Messspitze verfolgt werden. Jedoch können durch die Untersuchung im Topographiemodus keine chemischen Veränderungen auf der Oberfläche sichtbar gemacht werden.

2.4 Prozessgasanalytik

2.4.1 Fourier-Tranform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Infrarot-(IR)-Spektroskopie ist eine qualitative und quantitative Analysemethode zur Charakterisierung von infrarotaktiven Substanzen. Die IR-Spektroskopie basiert auf der Energieaufnahme eines Moleküls, was zur Anregung von Molekülrotationen oder bei höherer Energie zu Molekülschwingungen führt. Die Energieaufnahme des Moleküls wird verursacht über die Absorption elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich und ist gequantelt. Voraussetzung für die Absorption der Strahlung ist dabei der passende Wellenlängen- und damit der Energiebereich der Strahlung, sowie die IR-Aktivität des Moleküls. Die IR-Aktivität ist definiert über die Möglichkeit der Veränderung des Dipolmomentes bei Strahlungsabsorption. Dieses ist nur der Fall bei Molekülen, die ein Dipolmoment aufweisen, bzw. bei denen ein Dipolmoment induziert werden kann. Gemessen wird bei der IR-Spektroskopie die durch eine Probe abgeschwächte Transmission der von einem schwarzen Strahler emittierten elektromagnetischen Strahlung. Über das Lambert-Beersche Gesetz, welches den Zusammenhang zwischen Absorbanz und der Konzentration der absorbierten Substanz beschreibt, ist die quantitative Analyse einer Probe möglich. Zusätzlich ist die Intensität sowie der Wellenlängenbereich, in dem die Absorption stattfindet – die sogenannte Lage der Absorptionsbanden - charakteristisch für verschiedene Moleküle bzw. Molekülgruppen wie Doppelbindungen, Carbonyl- und Hydroxygruppen. Man unterscheidet drei verschiedene Arten von IR-Spektrometern: nicht-dispersive und dispersive Infrarotspektrometer sowie rechnergestützte Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR).

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich FT-IR verwendet wurde, soll an dieser Stelle auch nur auf diese Technik eingegangen werden. Dazu ist in Abb. 2.9 der Aufbau eines FT-IR schematisch dargestellt. Als IR-Strahlungsquelle dient ein dem schwarzen Strahler ähnliches Material wie z.B. Siliziumcarbid.



Abb. 2.9: Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarotspektrometers (FT-IR)

Der Spektralapparat ist für die verschiedenen IR-Techniken unterschiedlich. Beim FT-IR wird meist ein sogenanntes Michelson-Interferometer genutzt, um aus der einfallenden polychromatischen Strahlung aus der IR-Quelle einen möglichst schmalen Spektralbereich zu isolieren. Die IR-Strahlung eines ausgewählten Spektralbereichs erreicht und durchquert die Probenkammer und erreicht auf der anderen Seite den Detektor, der die optischen Signale in elektronische Signale umwandelt. Der Detektor kann das Signal thermisch, elektrisch oder über die Wärmekapazität weitergeben. In Tabelle 2.3 sind die apparativen Details des in dieser Arbeit verwendeten FT-IR "Multigas 2030" der Fa. MKS aufgezeigt [45].

Gerätebezeichnung	FT-IR Multigas 2030 (Fa. MKS)
IR-Quelle	SiC @1200°C
Referenzlaser	He-Ne $(15798.2 \text{ cm}^{-1})$
Detektor	FlN2-gekühler Halbleiterdetektor aus HgCdTe
Spektralauflösung	0.5 cm^{-1}
Gaszellenmaterial	Ni beschichtetes Al
Spiegelmaterial	Ni-überzogenes Al-Substrat (bzw. Au-Beschichtung)
Fenster der Gaszelle	KBr

Tab. 2.3: Apparative Details des verwendeten FT-IR Multigas 2030 der Fa. MKS [45]

Mit dem verwendeten FT-IR können die Konzentrationen von CO, CO₂, CH₄ (eingeschränkt), C₂H₄, C₃H₆ und HCHO während der Wasserdampfreformierung von Erdgas quantitativ bestimmt werden. Die Kalibrierung für CO enthält zwei Messbereiche: von 5 ppm – 4000 ppm sowie von 0.4 Vol.-% – 20 Vol.-%. Die Kalibrierung von CO₂ ist zum einen an den hohen CO-Gehalt im Produktgas angepasst und ist ebenfalls im Bereich von 0.4 Vol.-% – 20 Vol.-% gültig. Zusätzlich gibt es eine CO₂-Kalibrierung im ppm-Bereich von 14 ppm – 400 ppm. C₂H₄ ist kalibriert von 16 ppm – 500 ppm, währenddessen C₃H₆ den Messbereich von 30 – 130 ppm abdeckt. Die CH₄-Kalibrierung umfasst den Bereich von 15 ppm – 7000 ppm und ist daher für die durchgeführten unverdünnten Wasserdampfreformierungsexperimente nur eingeschränkt geeignet.

2.4.2 Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektrometrie ist eine Technik zur quantitativen und qualitativen Analyse von gasförmigen Proben. Dazu wird die Probe – falls diese nicht bereits gasförmig vorliegt – zuerst in die Gasphase überführt und dann entweder über den direkten Elektronenstoß oder chemisch ionisiert. Durch ein elektrisches Feld werden die ionisierten Teilchen zum Analysator hin beschleunigt und schließlich nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) aufgetrennt und detektiert. In Abb. 2.10 ist das Prinzip eines Massenspektrometers mit chemischer Ionisierung schematisch dargestellt.



Abb. 2.10: *Prinzip eines Oktopol-Massenspektrometers mit indirekter, chemischer Ionisierung* [46]

Zur Detektion des bei der Wasserdampfreformierung entstandenen Wasserstoffs, H₂, während der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde das Massenspektrometer "H-Sense" der Fa. MS4 verwendet. Dieses ist ein Sektorfeldmassenspektrometer in dem die entstandenen Ionen über elektrische und magnetische Felder abgelenkt werden. Es ist auf die Detektion der Molekülmassen von 2 - 4 amu ausgelegt und kann damit neben H₂ (bei ca. 2 Hz) auch He detektieren. Das Messgerät deckt zwei Messbereiche ab, zum einen von 0 – 30.000 ppm und zum anderen von 0.1 - 100 Vol.-%.

Für Teile dieser Arbeit wurde zusätzlich das Quadrupol-Massenspektrometer "Airsense 500" der Fa. MS4 genutzt. Die Ionisation erfolgt hierbei indirekt über chemische Ionisation. Bei der chemischen Ionisation wird die Probe nicht direkt über den Elektronenstrahl ionisiert, sondern der Elektronenstrahl ionisiert zunächst ein Primärgas. Dazu werden Krypton, Xenon oder Quecksilber verwendet, die sich durch unterschiedliche Ionisierungsenergien (Kr: 14.00 eV, Xe: 12.13 eV, Hg: 10.54 eV) auszeichnen. Das ionisierte Primärgas kollidiert mit den Probegasmolekülen und bewirkt somit eine indirekte Ionisation der Probegase. Diese indirekte Ionisation ist "sanft" im Gegensatz zur direkten Elektronenstoßionisation, was zu einer geringeren Fragmentation des Probegases und damit zu einer genaueren Auflösung mit kleinerem Fehler führt. Weitere Details zur verwendeten Airsense 500 können an anderer Stelle entnommen werden [37].
2.5 Rasterkraftmikroskopie als neue Methode zur Untersuchung der Verkokung von Katalysatoren

2.5.1 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM für Atomic Force Microscopy) ist eine Mikroskopietechnik, mit der sich die Oberflächentopographie bis zur Nanometerskala hinab abbilden lässt. Das AFM gehört zur Klasse der Rastersondenmikroskope, welche sich durch das zeilenweise Abrastern, das sogenannte Scannen, einer Probenoberfläche mit einer Sonde auszeichnen. Hierbei wird eine lokale Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe Zeile für Zeile und Punkt für Punkt aufgezeichnet. Das AFM wurde 1985 durch Binnig, Quate und Gerber entwickelt [47]. Es stellt eine Ergänzung zum Rastertunnelmikroskop (STM für Scanning Tunneling Microscope) dar, das 1982 von Binning und Rohrer entwickelt wurde. [48]. Mit dem STM sind Messungen mit hoher, bis zu atomarer Auflösung möglich, jedoch sind aufgrund des Detektionsverfahrens nur Untersuchungen von leitfähigen Proben möglich. Mit dem AFM hingegen können auch nicht leitfähige Proben mit einer Auflösung im Nanometerbereich untersucht werden.



Abb. 2.11: Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops, nach [49]

Abbildung 2.11 zeigt den schematischen Aufbau und das Funktionsprinzip eines AFM. Beim AFM wird die Probenoberfläche mit einer Spitze (Spitzenradius ca. 15 nm), die sich an einer Blattfeder (dem Cantilever) befindet, abgetastet. Für jeden Messpunkt wird die Kraft zwischen Spitze und Probe über die Verbiegung des Cantilevers detektiert. Hierzu wird im "Constant-Height-Mode" die Probe relativ zum Cantilever mittels eines oder mehrerer piezoelektrischer Stellelemente bewegt. Die Kraft zwischen Spitze und Probe bewirkt nach dem Hookschen Gesetz (2.9) eine Verbiegung des Cantilevers, wobei F der Kraft entspricht, z dem Weg und k der Federkonstanten.

 $F = z \cdot k$

(2.9)

Zur Bestimmung der Cantileverauslenkung wird meistens die Lichtzeigerdetektion eingesetzt. Wie in Abbildung 2.11 dargestellt, trifft dabei ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers und wird von dort aus auf eine Viersegment-Photodiode reflektiert. Dort generiert der Laserstrahl einen Photostrom. Bei Verbiegung oder Torsion des Cantilevers ändert sich der Auftreffpunkt des Laserstrahls auf der Photodiode und damit die Ströme, die von den Segmenten erzeugt werden. Mit Hilfe einer Auswerteelektronik wird das Photodiodensignal als eine geometrische Verbiegung in z-Richtung des Cantilvers detektiert. Über einen Regelkreis wird die Verbiegung des Cantilvers über die Variation der z-Position der Probe konstant gehalten. Die Kontrolle der z-Position der Probe erfolgt über eine Spannung, die an den Piezo angelegt wird. Diese anzulegende Kontrollspannung, um die Verbiegung konstant zu halten, wird als Topographieinformation ausgewertet.

Röhrenscanner werden seit 1986 in der Rastersondenmikroskopie für die Probenpositionierung eingesetzt. Ein Röhrenscanner, in Abb. 2.11 als Piezo bezeichnet, besteht aus einem piezokeramischen Material, meist aus polykristallinem Bleizirkontitanat. Auf der Innenseite befindet sich eine Elektrode und auf der Außenfläche sind paarweise gegenüberliegend vier metallische Elektroden angeordnet. Durch das Anlegen geeigneter Spannungen an die fünf Elektroden kann das freie Röhrenende aufgrund des reziproken piezoelektrischen Effekts in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Das andere Ende ist fixiert. Durch das Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Innen- und allen vier Außenelektroden kann man die Länge des Röhrchens variieren und damit die Bewegung der Probe in z-Richtung steuern [50].

Der **Cantilever** besteht aus einer Tastspitze und einem V-förmigen oder rechteckigen Federbalken. Abbildung 2.12 zeigt die Anordnung von verschiedenen Cantilevern an einem Chip zur Halterung der Cantilever. Der Cantilever hat im Idealfall eine atomar feine Spitze (vgl. Abb. 2.13, realer Spitzenradius typischerweise 15 - 20 nm), um auch kleinste Oberflächentopographien wahrnehmen zu können. Des Weiteren wird durch eine geringe Kontaktfläche zwischen Cantileverspitze und Probe die Adhäsionskraft geringer gehalten.



Abb. 2.12: Anordnung der Cantilever anAbb.einem Chip vom Typ MicroleverTM [51]Cant

Abb. 2.13: Unterseite eines V-förmigen Cantilevers, Spitze zur Probenabrasterung [52]

Die **Steuerelektronik** ist für die Steuerung der Röhrchenscannerbewegung verantwortlich. Die Spannungen, die auf den Scanner gegeben werden um diesen zu bewegen, werden von der Steuerelektronik generiert. Durch Variation der angelegten Spannungen können die Größe und Position des Scanfeldes eingestellt werden. In der Steuerelektronik ist die Elektronik zur Verarbeitung der Messsignale ebenso wie der Regelkreis enthalten.

Bei der Aufzeichnung der Messdaten muss grundsätzlich zwischen einem geregelten und einem ungeregelten Messmodus unterschieden werden. Beim ungeregelten Messmodus (Constant-Height-Modus), wird die Probe während des Scannens auf konstanter Höhe gehalten und das Photodiodenssignal direkt aufgezeichnet [50]. Im geregelten Modus wird durch einen Regelkreis die vorgegebene Größe, wie z.B. die Verbiegung des Cantilevers und damit die Auflagekraft, konstant gehalten. Dies wird durch ein Nachführen der Probe mit Hilfe des z-Piezos realisiert und die anliegende Spannung aufgezeichnet. Über die z-Empfindlichkeit des Röhrenscanners wird diese Spannung in ein Oberflächenhöhenprofil umgerechnet. Bei geregelten Messungen steht der definierten Höheninformation und einer kontrollierten Auflagekraft eine durch die Reaktionszeit des Regelkreises begrenzte Scangeschwindigkeit gegenüber. Dennoch wird auf makroskopischer Skala bevorzugt in diesem Modus gemessen. Für zeitkritische Messungen, wie schnell ablaufende Oberflächenprozesse, wird oftmals die ungeregelte Messung eingesetzt [49].

2.5.2 Spitze-Probe-Wechselwirkung

In der Rasterkraftmikroskopie werden, wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, die zwischen Spitze und Probenoberfläche wirkenden Kräfte detektiert. Spitzen- und Probenmaterial, Spitzen-Probe-Abstand, Geometrie der Spitze und Umgebungsbedingungen führen zu unterschiedlichen Kräften, die die Abbildung beim AFM beeinflussen. Diese sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Van-der-Waals-Kräfte

Die Van-der-Waals-Kräfte beeinflussen die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche für Abstände im Bereich von wenigen Ångström bis zu einigen zehn Nanometern. Als Van-der-Waals-Wechselwirkungen werden die mit der Molekülgröße zunehmende Anziehung und Abstoßung zwischen unpolaren Molekülen bezeichnet. Diese rein intermolekularen Kräfte kommen zustande, da ein unpolares Molekül zu einem momentanen Dipol werden kann, da die Elektronen des Moleküls ständig in Bewegung sind. Dies führt zu einer kurz andauernden unsymmetrischen Elektronenverteilung. Der entstandende kurzlebige Dipol induziert in einem Nachbarmolekül ein Dipolmoment und es kommt so zur Wechselwirkung der beiden "Dipole" [53].

Repulsive Kräfte

Bei sehr geringen Abständen zwischen Spitze und Probe in der Größenordnung weniger Å treten kurzreichweitige, repulsive Kräfte auf, da sich die Orbitale von Spitze und Probe nicht überlagern können. Zwei Elektronen mit parallelem Spin können nicht ein Orbital besetzen

(Pauli-Prinzip). Überlappen die Elektronenwolken, so wird eines der Elektronen auf ein energetisch höheres Niveau angehoben. Dies führt zu einer abstoßenden Wechselwirkung. Die Überlappung der Elektronenwolken führt zu einer unvollständigen Abschirmung der Kernladung und damit zu einer Coulombabstoßung der Atomkerne.

Kapillarkräfte

Jede Festkörperoberfläche ist unter normalen Umgebungsbedingungen mit einem Adsorbatfilm bedeckt, der hauptsächlich aus Wasser besteht. Nähert man die Spitze der Probe (mit Adsorbatfilm) nah genug an, so kommt es zur Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskus zwischen Spitze und Probe und damit zu einer anziehenden Wechselwirkung, der Kapillarkraft. Da diese typischerweise einige 10 nN beträgt, hat sie - je nach Auflagekraft - einen großen Anteil an der Auflagekraft und begrenzt diese nach unten hin. Um die Kapillarkraft auszuschließen werden AFM-Messungen zum Teil in Flüssigkeiten oder im Ultrahochvakuum durchgeführt [49, 50].

Sonstige Kräfte

Physisorption und Chemisorption können zur temporären Ausbildung von Bindungen zwischen Spitze und Probe führen. Diese Wechselwirkungen können gemessen werden und dadurch Rückschlüsse auf die chemischen Eigenschaften von Oberflächen gezogen werden. Eine detailliertere Betrachtung der Kraftwirkungen bei der Rastersondenmikroskopie findet man auch bei Bonnell et al. [48].

Kontaktmodelle

Die Kontaktfläche zwischen Spitze und Oberfläche bestimmt das Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskops mit und begrenzt dieses. Je tiefer die Spitze in die Oberfläche eindringt, desto größer wird die Kontaktfläche. Für die Beschreibung des Kontaktes zwischen Spitze und Probe gibt es verschiedene Modelle: Der klassische Ansatz unter Vernachlässigung der Adhäsion ist das Hertz'sche Kontaktmodell. In diesem Kontaktmodell wird vorausgesetzt, dass die Oberflächen glatt und reibungsfrei sind. Verformungen sind rein elastischer Natur und klein gegenüber der Größe der beteiligten Körper. Geht man von einer Kugel mit dem Radius R, Elastizitätsmodul E1 und Poissonzahl v1 aus, die gegen eine Ebene mit E2 und v2 gedrückt wird, so erhält man nach dem Hertz'schen Modell eine Deformationslänge δ von

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{9F^2}{16RE_*^2}}$$

also die Länge, um die sich der Durchmesser der Kugel durch den Kontakt mit der Ebene verringert hat. E entspricht dabei dem Elastizitätsmodul und F der Kraft. Zusätzlich gibt es andere Modelle, die die Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probe berücksichtigen [54].

2.5.3 Betriebsmodi der Rasterkraftmikroskopie

Da in der Rasterkraftmikroskopie verschiedene Kräfte detektiert werden, können verschiedene Spitze-Probe-Wechselwirkungen untersucht werden. Hier werden die für diese Arbeit verwendeten Messmodi erläutert. Nach der Erfindung des Rasterkraftmikrokops im Jahr 1985 wurde eine Vielzahl von Messmodi für dieses Gerät entwickelt [47, 48]. Im Folgenden werden nur diejenigen Messmodi beschrieben werden, die mit dem verwendeten AFM durchgeführt werden können.

Contact Mode

Der Contact-Mode ist ein Messmodus in der Rasterkraftmikroskopie zur Messung der Probentopographie. Die Tastspitze befindet sich in mechanischem Kontakt mit der Probe, also im Einflussbereich der kurzreichweitigen Kräfte. Die Auflagekraft variiert zwischen 10⁻⁹ N und 10⁻⁷ N. In der Normalkraftmikroskopie (NFM für Normal Force Microscopy) werden Kräfte detektiert, die normal zur Oberfläche auf die Messspitze wirken. Es wird also die Verbiegung des Cantilevers aufgezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wird im geregelten Messmodus gemessen, wobei durch die Steuerung der z-Position der Probe, die Verbiegung des Cantilevers und damit das NFM-Signal konstant gehalten werden. Misst man im ungeregelten Messmodus, so werden die Verbiegung des Cantilevers und damit die Federkraft zwischen Tastspitze und Probe bei konstanter z-Position der Probe aufgezeichnet.

Lateralkraftmikroskopie

Bei der 1987 eingeführten Lateralkraftmikroskopie [55] wird die in lateraler Richtung, also die lateral, entgegen der Bewegungsrichtung, auf die Spitze wirkende Kraft detektiert. Einen großen Anteil an der Lateralkraft hat die Reibungskraft, die von der Probenbeschaffenheit, wie Material und Rauhigkeit der Oberfläche, abhängt. Aber auch die Topographie wird zu einem gewissen Anteil im Lateralkraftsignal wiedergegeben. In Abb. 2.14 ist die Lateralkraftmikroskopie (LFM) am Beispiel einer ebenen Probe dargestellt. Der mittlere Teil der Probe weist eine höhere Reibung auf. Der untere Teil der Abbildung entspricht der LFM-Messung.



Abb. 2.14: Lateralkraftmikroskopie an einer ebenen Probe mit Bereichen unterschiedlicher Reibung: helle Flächen weisen eine geringere Reibung auf als dunkle, nach [50, 56]

Die gemessene Lateralkraft hat zwei Anteile: einen dissipativen Anteil, der eigentlichen Reibungskraft und einen konservativen Anteil, der von der Topographie am Scanort abhängt.

Kraftspektroskopie

Die Messung der zwischen Tastspitze und Probe wirkenden Kraft in Abhängigkeit der relativen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bezeichnet man als Kraftspektroskopie. Dabei ist die Kraft-Abstand-Kurve das Messergebnis der Kraftspektroskopie. Für deren Bestimmung wird eine rampenförmige Spannung an die z-Elektrode des Piezoröhrchens angelegt, wodurch die Probe je nach Sensitivität des Piezos um einige 10 nm bis 100 nm gehoben oder gesenkt wird [50].



Abb. 2.15: Beispiel für eine Kraft-Abstands-Kurve (1) Start, (2) Snap-in, (3) Vorlauf, (4) Rücklauf, (5) Snap-off [56]

Abbildung 2.15 zeigt ein Beispiel für eine Kraft-Abstandskurve. Gestartet wird in Punkt 1, blaue Linie; hier ist die Messpitze noch nicht im Kontakt mit der Probe. Dieser Abstand wird Schritt für Schritt verringert, bis die Spitze durch langreichweitige Kräfte an die Probe herangezogen wird. Dies wird "Snap-in" genannt. Im Bereich 3 wird der Cantilever auf die Probe gedrückt, dieser verbiegt sich linear mit. Die pinke Linie zeigt den Rücklauf. Wird die Probe wieder von der Spitze entfernt (Bereich 4), so wird wieder die gleiche Kurve durchfahren. Zwischen Punkt 2 und Punkt 5 wirken Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Probe. In Punkt 5 übersteigt die Federrückstellkraft die Adhäsionskraft und die Spitze springt weg. Dieses Wegspringen bezeichnet man als "Snap-off". Ziel dieser Messung ist die Bestimmung der Auflage- und Adhäsionskraft. Nach dem Hookschen Gesetz gilt Gl. 2.9, wobei F die Kraft ist, z der Weg und k die Federkonstante oder der mittels des z-Piezos zurückgelegte Weg. x entspricht der Anzahl der Schritte multipliziert mit der Schrittweite die der Stepper zurücklegen musste, um den Snap-off zu erreichen. Die Federkonstante kist abhängig vom verwendeten Cantilever (beispielsweise 0,03 N/m). Als typische Auflagekraft ergibt sich z.B. (1485 Schritte * 2,0243 nm/Schritt) * (0,03 N/m) = 90,18 nN. Dieses Beispiel stammt aus einer Untersuchung in der abgeschiedener Pyrokohlenstoff auf Siliziumwafern untersucht wurde [56].

Oscillating Friction Mode

Ein neuer AFM-Modus zur Detektion von Reibungsunterschieden auf Festkörperoberflächen wurde von Schimmel et al. [10, 11] entwickelt. Dieser Mode - Oscillating Friction Mode (OFM) genannt - ermöglicht es, Reibungsunterschiede auf Oberflächen verschiedener Materialien nahezu topographieunabhängig und mit reduziertem Signal/Rausch-Verhältnis zu messen. Der OFM wird auf Grundlage des Contact-Modes verwendet, bei dem die AFM-Messspitze in Kontakt mit der Probe ist. Im OFM wird die z-Position der Probe hochfrequent und sinusförmig moduliert. Die Anregungsfrequenz beträgt dabei typischerweise bis zu einigen Kilohertz und die Anregungsamplitude bis zu einigen Nanometern. Die aus der Anregungsamplitude resultierende Amplitude wird im Folgenden als OFM-Amplitude bezeichnet.



Anregungsamplitude [mV]

Abb. 2.16: Definition des Messbereiches für OFM-Messungen; OFM-Amplitude in Abhängigkeit der Anregungsamplitude, I: Haftbereich, II: Übergangsbereich, III. Gleitbereich

Abbildung 2.16 zeigt die in Abhängigkeit von der angelegten Anregungsamplitude resultierende OFM-Amplitude. Für sehr kleine Amplituden (Bereich I, Amplitude entspricht wenigen nm) folgt die OFM-Amplitude linear der Anregungsamplitude. Die AFM-Spitze haftet auf der Probenoberfläche, da die Haftreibungskraft nicht überwunden wird. Bei großen Anregungsamplituden (meist > 10 nm, Bereich III) gleitet die Spitze über die Probenoberfläche, da die lateral auf die AFM-Spitze wirkende Kraft so groß ist, dass die Haftreibungskraft überwunden wird. Während Bereich I über die Haftreibung beschrieben werden kann, liegt im Bereich III Gleitreibung vor. Zwischen Bereich I und III gibt es einen weiteren Bereich (II). In diesem plateauförmigen Übergangsbereich, resultiert die Änderung der Anregungsamplitude nur wenig in einer Änderung der OFM-Amplitude (Abb. 2.16, Bereich II). In diesem Amplitudenbereich führt die Oszillation der Probe, die sich im Kontakt mit der AFM-Spitze befindet, zu einer sehr kleinen lateralen Bewegung der AFM-Spitze auf der Probe. Diese sehr kleine laterale Bewegung der AFM-Spitze wird Buckling des Cantilevers genannt (vgl. Abb. 2.17). Modellrechnungen haben gezeigt, dass die OFM-Amplitude am Sattelpunkt dieses Plateaus proportional zur Reibungskraft ist [57]. Die durch

die z-Modulation der Probe verursachte Wechselwirkung der AFM-Spitze mit der Probenoberfläche führt durch resultierende laterale Kräfte, die der Haftreibung entgegenwirken zum Buckling des Cantilevers.



Abb. 2.17: Buckling des Cantilevers aufgrund der z-Modulation der Probenoberfläche während der Reibungsmessung mittels OFM (Bereich II in Abb. 2.10)

Der Vorgang des Bucklings des Cantilevers ist schematisch in Abb. 2.17 dargestellt. Die Intensität des Bucklings ist ein Maß für die Reibung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche. Die Amplitudenregion in der das Buckling auftritt ist abhängig vom Probenmaterial.

2.5.4 Rasterkraftmikroskop

Zur Analyse der Proben im Rahmen dieser Arbeit wurde ein in der Arbeitsgruppe von Prof. Schimmel (Institut für Angwandte Physik, KIT) selbstgebauter Rasterkraftmikroskopkopf mit Basis (siehe Abb. 2.18) zusammen mit der Steuerelektronik und Datenerfassung (Abb. 2.19) eines Universal-AFM-Systems der Firma Park Scientific Instruments, Sunnyvale, USA verwendet.



Rasterkraftmikroskopkopf

Rasterkraftmikroskopbasis

Abb. 2.18: Verwendeter Rasterkraftmikroskopf und –basis, in der AG von Prof. Schimmel (Angewandte Physik, KIT) konstruiert und gefertigt [56]



Abb. 2.19: Steuerelektronik und Datenerfassung des Universal-AFM-Systems (Park Scientific Instruments) für den Einsatz mit der Eigenbaumesseinheit (Angewandte Physik, KIT) [56]

Für die Verwendung des OFMs wurde dasselbe AFM-System wie für die Topographiemessungen verwendet. Zusätzlich wurde der Messaufbau um einen Funktionsgenerator (HP 33120A/Option 001, Hewlett Packard) und einen Lock-In-Verstärker (Model SR830, Stanford Research Systems, USA) erweitert. Die verwendete Schaltung für den OFM-Modus ist schematisch in Abb. 2.20 dargestellt.



Abb. 2.20: Schematische Darstellung der verwendeten Messanordnung für den OFM-Modus [58]

Ein Funktionsgenerator generiert beim OFM die sinusförmige Anregung des Scanners. Das Normalkraftsignal wird von einer Schaltbox, die zwischen Messeinheit und Steuerelektronik (CCU) geschaltet ist, abgezweigt und wird dann zu einem Speicheroszilloskop und dem Lock-In-Verstärker [59] geleitet. Gleichzeitig wird zusätzlich ein Referenzsignal, welches vom Funktionsgenerator phasengleich mit der Anregungsspannung erzeugt wird, in den Lock-In-Verstärker eingespeist. Ein Lock-In-Verstärker filtert Unterschiede eines AC-Signals bei spezifischer Referenzfrequenz und Referenzphase heraus. Die Amplituden- und Phasensignale werden dann in eine Eigenbauelektronik-Box weitergeleitet. Mit der Eigenbauelektronik-Box können die eingehenden Signale verstärkt und deren Offset variiert werden. Über den "Lock-In"-Eingang des AFM-Moduls gelangen diese Signale zum Auswerte-PC. Hier können Spektren aufgenommen werden und die Signale weiterverarbeitet werden [58].

2.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein in einer Feldemissionsquelle erzeugter Elektronenstrahl über eine komplexe Elektronenlinsen und -blendengeometrie auf eine Probenoberfläche beschleunigt. Dazu wird die Probe als Anode geschaltet. Über Ablenkelektroden, wird der Strahl zeilenförmig Punkt für Punkt über die Oberfläche der leitfähigen Probe gerastert. Die dabei austretenden Elektronen werden von verschiednen Detektoren erfasst und elektronisch gewichtet zu einem Helligkeitswert für das aktuelle Pixel am Bildschirm zusammengesetzt. Dies ergibt ein zweidimensionales Bild dessen Helligkeitswerte durch zum Beispiel, Channeling Effekte oder auch Kanteneffekte stark beeinflusst werden. Ein Nachteil der Methode besteht darin, dass im REM meist in einem Druckbereich von ca. 10⁻⁷ mbar gearbeitet wird, wodurch durch den Elektronenstrahl deutliche Mengen (im Monolagenbereich) an Kohlenstoff auf der Probe abgeschieden werden. Diese können gerade für die Messungen innerhalb dieser Arbeit ein Problem darstellen. Als Kohlenstoffquelle gilt das Pumpenöl sowie eventuell der Kleber zur Fixierung der Probe auf dem Probenträger. Daher ist darauf zu achten, dass die Proben nach den durchgeführten REM-Untersuchungen abgebrannt werden.

Zur Analyse der Proben im Rahmen dieser Arbeit wurde das Gerät LEO 1530 Gemini der Firma Zeiss verwendet.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Konstruktion eines Reaktors für die Untersuchung der Wasserdampfreformierung von Erdgas und der Verkokung

Zur Untersuchung der Wasserdampfreformierung von Erdgas der Sorte "Nordsee H" und der Verkokung von Katalysatoren wurde ein Reaktor entwickelt, der zum einen eine präzise Vorgabe und Kontrolle der Prozessbedingungen erlaubt und zum anderen eine genaue Analytik bietet. So können die verwendeten Gase in definierter Menge in den verwendeten Reaktionsraum eingeleitet werden. Auch das Wasser kann definiert dosiert und pulsationsfrei verdampft werden, um die S/C-Verhältnisse genau einzustellen und Druck- und Temperaturschwankungen zu vermeiden. Der Reaktionsraum besteht aus einem katalytisch-inaktiven Material und eine einfache Montage und Demontage des Katalysators ist möglich. Die für die Reaktion notwendige Wärme wird dem System von außen zugeführt. Die Einstellung des Temperaturniveaus erfolgt dabei schnell und kontrolliert. Der verwendete Ofen gewährleistet zudem während der Temperaturrampen der Abbrandexperimente kurze Ansprechzeiten.

3.1.1 Dosierung

Die Dosierung der Gase erfolgt über thermische Massedurchflussregler (MFCs) der Baureihe "El-Flow" der Firma Bronkhorst. Für die Dosierung wurden folgende MFCs verwendet: (angegeben ist die von Werk aus kalibrierte, maximal dosierbare Menge eines Gases)

- Erdgas-MFC ist werkseitig kalibriert auf 1 l_n/min Stickstoff
- Stickstoff-MFC ist werkseitig kalibriert auf 5 l_n/min Stickstoff
- Sauerstoff-MFC ist werkseitig kalibriert auf 0,5 l_n/min Stickstoff
- Wasserstoff-MFC ist werkseitig kalibriert auf 6 l_n/h Wasserstoff.

Mit Hilfe von Konversionsfaktoren der Fa. Bronkhorst konnten für die unterschiedlichen Gase die benötigten Stoffmengen berechnet werden. Zur Kontrolle der Gasströmung wurden die Gasflüsse mit Hilfe von zwei "Drycals" unterschiedlicher Messbereiche nachkalibriert. Dazu wurden die Messgeräte der Fa. Bios "Definer 220 Low" mit einem Messbereich von 5 ml/min – 500 ml/min und "Definer 220 High" mit einem Messbereich von 300 ml/min – 3 l/min verwendet. (*Kalibrierdaten siehe Anhang*) Das Wasser wird in einem Vorlagebehälter aus Edelstahl (Volumen = 2 l) unter Überdruck mit Helium (p = 2,5 bar) bereitgestellt. Dieser kann durch Schließen eines 3-Wegehahns abgekoppelt werden. Dosiert wird das Wasser mit einem dem Druckbehälter nachgeschalteten Massedurchflussregler für Flüssigkeiten, einem sogenannten "LiquiFlowController" (LFC) der Firma Bronkhorst. Die maximal dosierbare Masse an Wasser beträgt nach Herstellerangaben 20 g_{H20}/h. Nachkalibriert wurde diese mit Hilfe einer Analysenwaage. (*Kalibrierdaten siehe Anhang*) Das Wasser gelangt somit mit definierter Masse zum Verdampfer. Der verwendete patentierte Verdampfer [60] zeichnet sich durch pulsationsarme Verdampfung aus. Diese wird über drei verschiedene Zonen innerhalb des Verdampfers (Abb. 3.1) ermöglicht.



Abb. 3.1: Verdampfer zur pulsationsarmen Wasserdampferzeugung, aufgeteilt in 3 Zonen: gekühlter Zulauf (RT), geheizte Verdampferzone (T = 180 °C) und Überhitzungszone [61]

Die Kühlzone, die mit ständigem Wasserfluss aus der Hausleitung (T < Raumtemperatur) sichergestellt wird, ist hierbei für die Minimierung der Pulsation verantwortlich. Durch die Kühlzone kann eine Vorverdampfung der zugeführten Flüssigkeit verhindert werden, so dass die Verdampfung in einem definierten Bereich der Heizzone auf einer kurzen Strecke stattfindet. Im verwendeten Verdampfer findet die Verdampfung in engen Kanälen mit kleinem Flüssigkeitsvolumen statt, so dass eine stoßende und ungleichmäßige Verdampfung weitgehend vermieden werden kann. In Abb. 3.2. werden Druckschwankungen gezeigt, die während der "normalen" Verdampfung auftreten. Diese werden mit der Verdampfung bei eingeschalteter Kühlung im vorderen Zulaufbereich verglichen. Diese Art der Kühlung bewirkt eine stabile Wasserdampfdosierung ohne Druckschwankungen [61].



Abb. 3.2: Der positive Effekt der Kühlzone im Zulaufbereich des Verdampfers auf die Pulsation des Wasserdampfes, Druckschwankungen werden durch den Start der Kühlung minimiert [61]

Die Reaktionsgase, einschließlich des erzeugten Wasserdampfs, müssen vor dem Erreichen des Reaktionsraumes homogen gemischt und auf eine einheitliche Temperatur erhitzt werden. Dafür wird ein Edelstahlbehälter als Mischkammer genutzt, der zur besseren Durchmischung der Gase und des Wasserdampfes mit Siliziumdioxidperlen gefüllt ist. Ein Edelstahlrohr (6 mm Außendurchmesser, Länge ca. 3,5 m) welches die dosierten Reaktionsgase mit dem Mischbehälter verbindet, wird um diesen zylindrischen Mischbehälter gewickelt (vergleiche Abb. 3.3, Teil 3) und der Zylinder einschließlich der Edelstahlgasleitung mit Heizbändern (Fa. Horst) umwickelt und isoliert. So wird eine homogene Vorwärmung der Gase und des Wasserdampfes gewährleistet.

Gasleitungen und Beheizung

Alle Gasleitungen des Reaktorsystems bestehen aus Edelstahlrohren mit einem äußeren Durchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 1 mm (Fa. Swagelok). Zur Heizung der Zuleitungen zum Reaktionsraum werden die Heizleitungen HS 450 der Fa. Horst verwendet, welche einen sehr kleinen Biegeradius und eine Temperatureinstellung bis zu 450 °C ermöglichen. Für eine homogene Temperaturverteilung werden die Zwischenräume zwischen den Heizbändern mit Aluminiumfolie aufgefüllt. Schließlich werden die mit den Heizbändern und Aluminiumfüllmaterial umwickelten Edelstahlleitungen mit einem Glasgewebeband (Fa. Horst) ummantelt und somit thermisch isoliert. Zur Temperaturregelung der Heizleitungen wird in vier Heizkreise aufgeteilt. Abbildung 3.3 zeigt drei dieser Heizkreise, die hier noch ohne Heizleitungen versehen und mit den Zahlen 1-3 gekennzeichnet sind:

- Verdampfer (1)
- Mischstück zwischen Wasserdampf und Erdgaszufuhr zur Mischkammer (2)
- Zuleitung Erdgas und Mischkammer (3)
- Zuleitung Reaktionsraum (nicht abgebildet in Abb. 3.3)



Abb. 3.3: Positionierung der Thermoelemente für die Temperaturregelung (Eurotherm 2132) für die Vorheizung aller Reagenzien vor Eintritt in den Reaktionsraum, gezeigt sind drei (von vier) Heizkreisen

Das mit dem LFC dosierte destillierte Wasser wird in den Verdampfer (Temperaturregelung 1, T = 180 °C), dessen unterer Bereich gekühlt wird (T < RT), geleitet. Das Erdgas bzw. die anderen Gase gelangen über eine Edelstahlleitung (l = 3,5 m), die zur Erreichung einer längeren Vorheizzeit um die Mischkammer gewickelt wurde, zu einem Mischstück (Temperaturregelung 2, T = 180 °C). Im Mischstück werden der Wasserdampf und das Erdgas zusammengeführt. Die Gasführung innerhalb des Mischstückes ist in Abb. 3.3 mit

schwarzen Punkten angedeutet. Von dort aus strömen die Gase und der Wasserdampf zur Mischkammer (Temperaturregelung 3, T = 180 °C), in der eine homogene Durchmischung der Gase erfolgt. Von der Mischkammer aus wird die Reaktionsmischung über eine beheizte Edelstahlleitung (Temperaturregelung 4, T = 180 °C, nicht gezeigt in Abb. 3.3) in den Reaktionsraum geführt.

3.1.2 Reaktionsraum und Ofen

Als Reaktor wurde ein Quarzglasrohr gewählt. Aufgrund der hohen Temperaturbeständigkeit dieses Materials könne Experimente bei hohen Prozesstemperaturen durchgeführt werden. Des Weiteren können aufgrund der Inertheit von Quarzglas katalytische Effekte des Wandmaterials ausgeschlossen werden und zudem ist ein optischer Zugang zum Reaktionsort gegeben. Für alle durchgeführten Versuche wurden Quarzglasrohre (Firma Qsil) mit einem äußeren Durchmesser (a.D.) = 2,54 cm (entspricht 1 Zoll), einem inneren Durchmesser (i.D.)= 2,12 cm und der Länge (1) = 64 cm verwendet. Als Übergang zwischen der Gasdosierung und dem Quarzglasrohr, dienen modifizierte UltraTorr-Verbindugen (Fa. Swagelok) und die Dichtigkeit dieses Metall-Glas-Überganges wird mittels O-Ringen aus Kalrez, einem hochtemperaturbeständigen und inerten Perfluorkautschuk (FFKM-N 75, Fa. Höfert) sichergestellt. Der Quarzglasreaktor wird durch einem horizontalen Klapprohrofen (HST 12/-/200, Fa. Carbolite GmbH, versehen mit Heizregler No. 2416 der Fa. Eurotherm) mit einer beheizbaren Länge von 20 cm geheizt. Die Maximaltemperatur des Ofens beträgt 1200 °C. Der Ofen zeichnet sich durch eine schnelle Ansprechzeit sowie eine homogene Wärmeverteilung aus. Jedoch wird durch die kontinuierliche Zufuhr fluider Medien das Temperaturprofil durch die Wärmeabsorption des fluiden Mediums verändert.



Abb. 3.4: Axiales Temperaturprofil des Reaktors in der Gasphase bei $T_{ofen} = 650$ °C, $\Phi_{Ar} = 1$ l/min, Messfrequenz alle 5 min je 1 cm-Messpunkt, sowie Position des Katalysators und Keramikschaums

In Abb. 3.4 ist das gemessene axiale Temperaturprofil in der Gasphase im leeren Quarzglasrohr für eine Ofentemperatur von 650 °C unter einem Argonfluss von Φ_{Ar} = 1 l/min bei einer Messfrequenz von 0,2 Hz gezeigt. Die Eingangstemperatur der Edukte in den Reaktor beträgt 180 °C. Dies führt zu einer Temperaturabsenkung in den ersten cm des Reaktors um bis zu 200°C. Aufgrund der Ergebnisse der oben genannten Temperaturmessung wurde die Positionierung des Katalysators im Quarzglasrohr so wie in Abb. 3.4 gekennzeichnet gewählt. Die Temperaturmessung erfolgte im Abstand von jeweils 1 cm durch mineralisolierte Thermoelemente des Typs K (Superomegaclad XL, Typ K, Fa. Newport Electronics GmbH).

In Abb. 3.5 ist ein Foto von den wesentlichen Aufbauten des verwendeten Reaktors gezeigt, wohingegen Abb. 3.6 den schematischen Aufbau des gesamten Reaktorsystems zeigt.



Abb. 3.5: Foto des Reaktoraufbaus für die Wasserdampfreformierung von Erdgas



Abb. 3.6: Schematischer Aufbau des aufgebauten Reaktors für die Wasserdampfreformierung

3.1.3 Technische Katalysatoren

Für Teile dieser Arbeit wurden technisch genutzte Katalysatoren verwendet. Bei industriellen Anwendungen werden in der Regel monolithische Wabenkörper, keramischen Schäume, metallische Netze und Festbette verwendet. In dieser Arbeit werden keramische, monolithische Wabenkörper der Firma Umicore genutzt. Das Grundgerüst dieser Katalysatoren besteht aus Cordierit, einem hochtemperaturbeständigen Aluminium-Magnesium-Silikat (Al₂O₃·MgO·5SiO₂). Die Anzahl der Kanäle wird mit der Beschreibung in cpsi (channels per square inch) angegeben und beträgt für die verwendeten Katalysatoren 900 cpsi, was einer Anzahl von ca. 140 Kanälen/cm² entspricht. Die Gesamtdicke der Wabenwände beträgt ca. 70 µm. Davon entfallen auf die sogenannte Washcoat-Beschichtung mittig an den Wabenwänden jeweils etwa 5-10 µm, sowie bis zu 110 µm in den Ecken der Kanäle. Der Washcoat ist eine Beschichtung, die zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Katalvsatoroberfläche auf die Cordierte-Wabenkörper aufgebracht wird. Der Washcoat besteht aus y-Al₂O₃ und bewirkt eine Vergrößerung der Oberfläche des Katalysators von < 1 m²/g (Cordierite) auf knapp 40 m²/g (γ -Al₂O₃). Auf der Washcoatoberfläche sind die Katalysatorpartikel -in dieser Arbeit Rhodiumpartikel- fein im und auf der Oberfläche des Washcoats dispergiert. Die Rhodiumpartikel werden in einem nasschemischen Prozess auf die Katalysatoroberflächen aufgebracht. Der resultierende Partikeldurchmesser wird vom Hersteller mit wenigen Nanometern angegeben.



Abb. 3.7: Lichtmikroskopieaufnahmen eines monolithischen Wabenkörperkatalysators, aufgebaut aus Cordierite, beschichtet mit Al_2O_3 a) wie geliefert, b) in Kunstharz eingebettet und poliert

Abbildung 3.7a zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Schnittes orthogonal zum Verlauf der Kanäle eines frischen monolithischen Wabenkörperkatalysators. Für die Lichtmikroskopieaufnahme in Abb. 3.7b wurde dieser Katalysator in Kunstharz eingebettet und poliert, so dass die Washcoatbeschichtung erkennbar ist. Mittels BET-Messungen (nach Brunauer-Emmett-Teller [62]) wurde die durchschnittliche geometrische Oberfläche der beiden verwendeten technischen Katalysatoren auf 38.35 m²/g bzw. 42.88 m²/g bestimmt [63]. Der Rhodiumgehalt in den verwendeten technischen Katalysatoren wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS, [64]) für zwei verschiedene Chargen der für diese

Arbeit verwendeten, technischen Rhodiumkatalysatoren ermittelt und ist zusammen mit anderen Messergebnissen in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der ermittelte durchschnittliche Rhodiumgehalt eines Monolithen liegt beim "Batch 20080172/1c0" bei 0.28 Masseprozent und beim "Batch 20070018/1" bei 0.27 Masseprozent. Bei Katalysatoren (z.B. Kat_5), die im Prozess gealterten wurden beträgt die BET-Oberfläche 26.13 m²/g, sowie die Dispersion 38.5 % und damit die aktive Rhodiumoberfläche (gemessen mittels H₂ Chemisorption) 0.42 m²/g. Die geometrische Oberfläche des Monolithen wird berechnet zu 0.009302 m²/g. Das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche wird mit Gl. (3.1) berechnet.

$F_{cat/geo}$	$= D \cdot \frac{m_{Rh}}{m_{Rh}}$		·	(3.1)
	M_{Rh}	Γ	A_{geo}	(3.1)

	Rh 900 cpsi	Rh 900 cpsi
Batch	1c0	1
Verwendete Katalysatoren	Kat_1, Kat_2, Kat_5	Kat_3
Trägermaterial	Cordierit	Cordierit
Washcoatmaterial	γ-Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Washcoatdicke [µm]	5-10	5-10
BET-Oberfläche [m ² /g]	42.88	38.35
Katalysatormaterial	Rhodium	Rhodium
Rhodiumbeladung [M%]	0.28	0.27
Dispersion [%] (H-Chemisorption)	59.1	73.0
Aktive Rhodiumoberfläche [m ² /g] (H ₂ -Chemisorption)	0.65	0.80
F _{cat/geo} (berechnet aus H-Chemisorption)	62	74
Dispersion [%] (CO-Chemisorption)	57.1	55.3
Aktive Rhodiumoberfläche [m ² /g] (CO-Chemisorption)	0.63	0.61
F _{cat/geo} (berechnet aus CO-Chemisorption)	60	56

Tab. 3.1: Charakterisierung der für diese Arbeit verwendeten technischen monolithischen Wabenkatalysatoren "protonics S-Type" der Firma Umicore (zwei verschiedene Chargen)

3.1.4 Verwendete Gase und destilliertes Wasser

Für die Wasserdampfreformierungsexperimente wurde Erdgas Nordsee H (AirLiquide) verwendet. Da die Kohlenwasserstoffgehalte von Erdgas aus verschiedenen Quellen unterschiedlich sind und z.B. der Methangehalt zwischen 80 und 95 Vol.-% variieren kann, wurde eine Analyse des Erdgases nach DIN 51666 durchgeführt (Fa. Firma SGS, Speyer). Die Ergebnisse der Gasanalyse sind in Tab. 3.2 gezeigt. Der Wasserstoffgehalt wurde mit dem Massenspektrometer "H-Sense" am eigenen Versuchsaufbau (Institut für Technische Chemie und Polymerchemie) bestimmt. Für die durchgeführten Experimente wurde

destilliertes Wasser aus der Hausleitung mit einer Leitfähigkeit von 0,8 μ S verwendet. Spuren von Reinigungsmitteln, wie Ethanol, wurden mittels GC/MS ausgeschlossen. Diese Wasseranalysen wurden durchgeführt von Hr. Weickenmeier. Für Abbrand- und Reduktionsexperimente wurden Stickstoff 5.0 (Reinheit 99.9990 %), Sauerstoff 4.8 (Reinheit 99.998 %) und Wasserstoff 5.0 (Reinheit 99.9990 %) der Firma AirLiquide verwendet.

Spezies	Konzentration [Vol%]
N ₂	1.97
CO ₂	1.74
CH ₄	85.72
C_2H_4	8.31
C_3H_8	1.82
i-C ₄ H ₁₀	0.17
$n-C_4H_{10}$	0.22
i-C ₅ H ₁₂	0.03
n-C ₅ H ₁₂	0.02
Spezies (gemessen mit "H-Sense")	Konzentration [Vol%]
H ₂	0.09

Tab. 3.2: Konzentration der Gasphasenspezies im verwendeten Erdgas "Nordsee H", AirLiquide, analysiert nach DIN 51666 durch Fa. SGS, eigene zusätzliche Analyse des H_2 -Gehaltes per H-Sense am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

3.2 Entwicklung eines Katalysator-Modellsystems für die rasterkraftmikroskopische Untersuchung von Verkokungen

Im Rahmen dieser Arbeit sollen mikroskopische Untersuchungen von "frischen" und verkokten Katalysatoren, das bedeutet vor und nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas durchgeführt werden, um den Ort der initialen Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator zu identifizieren. Zu diesem Zweck wird die Rasterkraftmikroskopie oder kurz AFM (Atomic Force Microscopy; siehe Kap. 2.2) kombiniert mit einem neu entwickelten Messmodus zur Detektion von Reibungsunterschieden auf Oberflächen (OFM, vgl. Kap. 2.2.2) eingesetzt. Für die AFM-Untersuchungen werden an die Katalysatorprobe einige Anforderungen gestellt, welche im Folgenden betrachtet werden sollen.

3.2.1 Anforderungen an das Katalysatorsystem für AFM-Untersuchungen

Für Untersuchungen von Proben mittels AFM werden an die Probe folgende Anforderungen gestellt: Die Probe soll möglichst dünn und stabil sein, mit maximalen lateralen Abmessungen von 1 cm x 1 cm. Je dünner die Probe ist, desto genauer ist die laterale Auflösung in x- und y-

Richtung, verglichen mit dem zur Kalibrierung des AFM verwendeten Testgitters. Der Spitzenradius des Cantilevers, mit dem die Probenoberfläche Zeile für Zeile abgerastert wird, bestimmt die maximal mögliche Auflösung und stellt damit die Begrenzung in der AFM-Analyse. Technisch verwendete Wabenkatalysatoren, welche zur Oberflächenvergrößerung mit y-Al₂O₃ beschichtet sind, weisen eine mikro- und nanoporöse Struktur auf. Im Gegensatz zur AFM-Spitze mit einem Durchmesser von ca. 20 nm, ist diese Struktur zu filigran, um Topographieänderungen mit dieser im Verhältnis zur Probenoberfläche großen Messspitze detektieren zu können. Damit werden Topographiemessungen zu ungenau, da vorhandene Poren im Nanometerbereich nicht als solche erkannt werden können. Ein weiteres Ausschlusskriterium für AFM-Messungen an technischen Katalysatoren stellt die Größe der Rhodiumpartikel dar, wobei der Durchmesser der Messspitze der auflösungsbegrenzende Faktor ist. Laut Herstellerangaben beträgt der Durchmesser der Rhodiumpartikel beim frisch präparierten Katalysator etwa 1-2 nm. Aufgrund der hohen Porosität des technisch verwendeten Katalysators sowie des kleinen Durchmessers seiner Rhodiumpartikel war es notwendig, ein Modellsystem des Katalysators zu entwickeln. Das Modellsystem soll aus einer topographisch relativ ebenen, nicht-porösen Keramik, dem Supportmaterial, bestehen, der gleichmäßig mit Rhodiumpartikeln im Größenbereich von einigen 10 nm beschichtet ist. Das herzustellende Modellsystem besteht aus zwei Komponenten, dem Supportmaterial und den Rhodiumpartikel. Zum einen muss für die geplanten mikroskopischen Untersuchungen ein passendes Supportmaterial ausgesucht werden und zum anderen die passende Technik gefunden werden, um die Rhodiumpartikel im gewünschten Größenbereich auf das Supportmaterial aufzubringen.

3.2.2 Materialien und Topographie des Supportmaterials

Für die Auswahl des Supportmaterials für den Modellkatalysator wird zunächst geklärt, ob für die geplanten AFM-Untersuchungen ebenfalls Al₂O₃ verwendet werden kann. Durch die Nutzung des gleichen Supportmaterials wie beim technisch genutzten Katalysator würde die gleiche Acidität der Katalysatoroberfläche gewährleistet sein. Die Nutzung eines anderen Supportmaterials könnte die Prozesse während der Wasserdampfreformierung am Modellkatalysator einschließlich der Reaktionen, die zur Verkokung führen, verändern. Eine nicht-poröse Oberfläche, wie sie beim a-Al₂O₃ vorliegt, ist eine der wichtigsten Anforderungen an das Supportmaterial im Hinblick auf die geplanten AFM-Messungen. Al₂O₃ kann in verschiedenen Modifikationen vorliegen: Die für die heterogene Katalyse häufig verwendete Form ist das y-Al₂O₃, welches in einer Spinel-Defektstruktur vorliegt. y-Al₂O₃ weist eine hohe spezifische Oberfläche auf, ist aber relativ instabil und wird bei Temperaturen über 1000 °C in die stabilere α -Form umgewandelt [65, 66]. In der α -Al₂O₃-Form (Korund) ist es thermodynamisch stabil und weist eine rhomboedrische Gitterstruktur auf. Die α-Form besitzt eine hohe Stabilität und eine nicht-poröse Oberfläche. So wurden die Angebote verschiedener Anbieter dieser Keramik im Hinblick auf die Materialeigenschaften, wie Korngrößen, Rauigkeitswerte usw. des angebotenen α -Al₂O₃ verglichen und schließlich ein geeignetes α-Al₂O₃-Supportmaterial gefunden und ausgewählt: Rubalit 710 der Fa. CeramTec. In Abb. 3.8 ist eine Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme des Rubalit 710 gezeigt. Es sind relativ große Kornstrukturen von bis zu 10 μ m Durchmesser zu erkennen, von denen einige ein Plateau aufweisen. Auf diesen Plateaus der Körner können AFM-Untersuchungen von Support und Katalysatorpartikeln auf der Nanometerskala durchgeführt werden.



Abb. 3.8: REM-Aufnahme von α -Al₂O₃ "Rubalit 710", Fa. CeramTec, Scanbereich: ca. 107 μ m x 64 μ m [67]

Die von der Fa. CeramTec mitgeteilten Werkstoffeigenschaften der α -Al₂O₃-Keramik "Rubalit 710" sind in Tabelle 3.3 gezeigt.

Eigenschaft	α -Al ₂ O ₃ -Support
Bezeichnung	Rubalit 710, Fa. CeramTec
Al ₂ O ₃ -Gehalt [%]	99.6
Farbe	weiß
Mittlere Korngröße d50 [µm]	2
Dichte [g/cm ³]	3.9
Rauhigkeitsmittelwert Ra [µm]	0.1
Biegefestigkeit [MPa]	400
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	28
Durchschlagsfestigkeit [KV/mm]	> 10
Spezifischer Widerstand [Ohm·cm]	10 ¹³ (bei -20 °C)
Plättchendicke [mm]	0.63

Tab. 3.3: Eigenschaften vom α -Al₂O₃-Supportmaterial für die Modellkatalysatoren (Rubalit 710, Fa. CeramTec) [67]

3.2.3 Aerosolverfahren zur Rh-Partikelabscheidung im Nanometerbereich

Um Rhodiumpartikel auf den Al₂O₃-Support aufzubringen, musste eine geeignete Methode gefunden werden. So resultiert die übliche nasschemische Abscheidung von Rhodium, wie beispielsweise aus Rhodiumnitratlösungen, zwar in gut dispergierten, jedoch sehr kleinen Partikeln mit einem Durchmesser von einigen wenigen Nanometern. Für die geplanten AFM-Untersuchungen ist jedoch ein Durchmesser der Rhodiumpartikel von einigen 10 nm gefordert. Um diese Größe zu erreichen wurde ein Aerosolprozess [68, 69] verwendet, der am Institut für mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik des KIT entwickelt und durchgeführt wurde. Der Aerosolprozess besteht aus drei Teilschritten; Erst die Herstellung der Katalysatorpartikel in der Gasphase, dann die Agglomeration dieser Primärteilchen zu größeren Partikeln und zuletzt die Abscheidung auf dem Supportmaterial. Die Abläufe des Aerosolprozesses sind schematisch in Abb. 3.9 gezeigt und werden im Folgenden allgemein beschrieben:



Abb. 3.9: Experimenteller Aufbau für die Herstellung und Abscheidung von kugelförmigen Rhodiumnanopartikeln mittels Aerosolprozess

Für die Abscheidung von Metallpartikeln mit dem Aerosolprozess wird das Katalysatormetall, welches in Form eines Drahtes vorliegt, zunächst durch die resistive Heizung dieses Drahtes verdampft. Das verdampfte Material wird im Stickstoffstrom (1 l/min, N₂ 4.0 (Reinheit 99.99%), Fa. AirLiquide) gekühlt. Dies führt zu einer schnellen Nukleation und Kondensation der Partikel im Größenbereich von etwa 2-5 nm. Aufgrund der hohen Konzentration des Aerosols kommt es zur Agglomeration der Katalysatorpartikel. Über die Verweilzeit in der Aerosolkammer (2 m³) und die gewählte Temperatur kann die Herstellung von Partikeln im gewünschten Durchmesser eingestellt werden. Die komplette Koaleszenz in einem Sinterofen bei mehreren 100 °C führt schließlich zur Bildung von kugelförmigen Partikeln in Größenbereich von einigen 10 nm. Zur Abscheidung der Partikel auf dem Supportmaterial wird das sogenannte LPI (Low Pressure Impact)-Verfahren verwendet, eine Methode zur trägen Separation der Aerosolpartikel [70]. Dabei werden die über die Widerstandsbeheizung erzeugten Metallpartikel, die im Ofen zu größeren Partikeln gesintert sind über einem Inertgasstrom in einem Staupunktreaktor auf die Probenoberfläche beschleunigt und dort abgeschieden.

Für die Herstellung der Rhodiumpartikel mit einem Durchmesser von einigen 10 nm sind zunächst Tests durchgeführt worden, um die passenden Parameter wie die Sintertemperatur

und Verweilzeit zu identifizieren. Als Targetmaterial zur Verdampfung ist ein Rhodiumdraht mit einem Durchmesser von 0.5 mm (Reinheit 99.9%, Fa. ChemPur) verwendet worden. Die bei dieser Widerstandsverdampfung entstehenden Primärpartikel haben einen Durchmesser von 7-8 nm, wie in der TEM-Aufnahme in Abb. 3.10 zu erkennen ist.



Abb. 3.10: TEM-Aufnahme von im Aerosolprozess hergestellten Rhodium-Primärpartikeln, $T_{Sinter} = 20$ °C, Partikeldurchmesser 7-8 nm, Rhodiumabscheidung auf Kupfernetz (Aerosolprozess und TEM-Aufnahme durchgeführt von Frederik Weis (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, KIT)

Für die TEM-Untersuchungen wurden die Partikel auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgebracht. Die Sinterofentemperatur betrug dabei 20 °C, was bedeutet, dass die Partikel, so wie sie durch die resistive Verdampfung des Rhodiumdrahtes entstanden sind, auf das TEM-Netz aufgebracht wurden. Die Sintertemperatur wurde von 20 °C erst auf 600 °C und später dann auf 1000 °C erhöht und die entstehenden Rhodiumpartikel wieder auf einem Kupfernetzen abgeschieden. Diese Proben wurden ebenfalls mittels TEM am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik des KIT untersucht.

Abb. 3.11 zeigt exemplarisch eine TEM-Aufnahme, aus der Versuchsreihe mit einer Sintertemperatur von 1000 °C. Hier entstehen durch Agglomeration und vollständige Koaleszenz, Rhodiumpartikel mit einem Durchmesser von ca. 50 nm. Die bei einer Sintertemperatur von 1000 °C resultierenden Partikel weisen die gewünschte Partikelgröße für die geplanten AFM-Messungen auf. Die α-Al₂O₃-Plättchen können nun mit mit benötigten Partikelgröße Rhodiumpartikeln der beschichtet werden. Die Rhodiumpartikelabscheidung auf den Modellkatalysatoren in dieser Arbeit wurde durchgeführt von Frederik Weis (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik) mit einer Sintertemperatur von 900 °C bei einem Stickstofffluss $\Phi_{N2} = 1$ l/min und einer Abscheidedauer von 10, 20 und 30 min.



Abb. 3.11: TEM-Aufnahme eines im Aerosolprozess hergestellten Rhodiumpartikels, $T_{Sinter} = 1000$ °C, Partikeldurchmesser ca. 50 nm, Rhodiumabscheidung auf TEM-Kupfernetz (Aerosolprozess und TEM-Aufnahme durchgeführt von Frederik Weis (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, KIT)

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Modellsystems

Die Präparierung der Rhodiumpartikel sowie die Abscheidung auf dem Supportmaterial wurde am Institut für mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik in der Gruppe von Herrn Prof. Kasper durch Herrn Dr. Seipenbusch und Herrn Weis durchgeführt. Das hergestellte Katalysatormodell wurde von Herrn Dr. Reznik am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM am KIT) mittels REM kombiniert mit EDX untersucht, um einen Überblick über die Dispersion der Partikel zu bekommen sowie zur Überprüfung der Reinheit der Rhodiumpartikel. Dazu wurde der Modellkatalysator zur Verbesserung der Leitfähigkeit mit Kohlenstoff beschichtet.

In Abb. 3.12 ist eine REM-Aufnahme als Übersichtsmessung mit einem Scanbereich von ca. 55 μ m x 37 μ m gezeigt. Dabei erkennt man eine homogene Verteilung der Partikelkonzentration auf der Supportoberfläche. In verschiedene Regionen dieser Kornstrukturen wurde hineingezoomt. Abbildung 3.13 zeigt exemplarisch eine REM-Aufnahme des Modellkatalysators mit einem Scanbereich von ca. 2,8 μ m x 1,9 μ m. Dabei sind Kornstrukturen mit Durchmessern im Bereich von 1-3 μ m erkennbar auf denen kugelförmige, zum Teil agglomerierte Partikel abgeschieden sind. Der Durchmesser der einzelnen Partikel liegt zwischen 20 und 70 nm, während die Agglomerate über 100 nm groß sind. Mittels EDX wurden die Kornstrukturen als Al₂O₃ identifiziert mit leichten Verunreinigungen durch Mg. Die EDX-Messung bestätigte ebenfalls, dass die abgeschiedenen Partikel aus Rhodium bestehen.



Abb. 3.12: REM-Aufnahme des Modellkatalysators, Übersichtsmessung, Scanbereich 55 μm x 37 μm (*REM-Aufnahme durch Herrn Dr. Boris Reznik, KIT*)



Abb. 3.13: REM-Aufnahme des für AFM-Messungen verwendeten Modellkatalysators; Rh-Partikel auf α -Al₂O₃, (REM-Aufnahme durch Herrn Dr. Boris Reznik, KIT)

3.2.5 Positionierung und Befestigung des Modellkatalysators im Strömungsrohr

Für die Wasserdampfreformierungsexperimente mit dem Modellkatalysator (Rh-Partikel auf α -Al₂O₃-Plättchen) wird zu dessen Positionierung und Befestigung im Strömungsrohr eine Halterung benötigt. Dazu wird Wabenmonolith aus Cordierit verwendet, der mit Washcoat (γ -Al₂O₃) beschichtet ist und auf dem Rh-Partikel im nm-Bereich fein dispergiert sind. Zur Befestigung des Plättchens wird der Wabenkörper wie in Abb. 3.14a gezeigt halbiert.



Abb. 3.14: Konstruktion zur Befestigung des Modellkatalysatorplättchens im Strömungsrohr

a) Halbierung eines technisch genutzten Wabenkatalysators als Halterung für den Modellkatalysator, Entfernung des Teils einer Wabenwand,

b) Positionierung des Modellkatalysators zwischen den zwei Hälften des Monolithen und Schließen der beiden Hälften,

c) Seitenansicht des Modellkatalysators in Monolithhalterung,

d) Einbau eines keramischen Schaums zur besseren Durchmischung der Edukte vor Eintritt in den Katalysator, sowie zur Halterung für ein Thermoelement. Ummantelung der Monolithen mit Glasfaserpapier, um einen Bypass der Prozessgase zwischen Katalysator und Reaktionsraumwand zu verhindern. Abbildung 3.14 zeigt die Schritte der Positionierung des Modellkatalysators im Strömungsrohr; in 3.14a ist ein halbierter Monolith (Fa. Umicore) gezeigt, aus dem eine Wabenwand teilweise entfernt wurde, um Raum für das α -Al₂O₃-Plättchen zu schaffen. Das Plättchen wird hineingelegt und der Monolith geschlossen, wie in Abb. 3.14b angedeutet. In Abb. 3.14c ist die Seitenansicht des fertigen Positionierungssystems einschließlich des Modellkatalysators gezeigt, bevor der Modellkatalysator in den Reaktionsraum eingebaut wird. Zur besseren Durchmischung der Gase vor dem Eintritt in den Katalysator wird ein unbeschichteter keramischer Schaummonolith (Al₂O₃, Porendichte = 85 ppi², 1 = 10 mm, D = 19 mm [71] verwendet, der auch zur Halterung des Thermoelementes zur Aufzeichnung der Temperatur vor dem Katalysator dient. Der Katalysator und der Schaummonolith werden beide mit einem Glasfaserpapier ummantelt, um einen Bypass der Prozessgase zwischen Katalysator und Reaktionsraumwand zu verhindern. Abschließend wird das Gesamtkonstrukt in den Reaktor, das Quarzglasrohr, eingebaut.

4 Untersuchung der Verkokung von Rhodiumkatalysatoren

Für die experimentellen und mikroskopischen Untersuchungen der Verkokung von Rhodiumkatalysatoren werden zunächst die Prozessparameter für die geplanten Experimente diskutiert und festgelegt (Kap. 4.1). Bei der experimentellen Untersuchung der Verkokung mittels Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Massenspektrometrie (MS) werden zuerst die und der Umsatz während der Produktgaszusammensetzung katalytischen Wasserdampfreformierung an technischen Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren (Kap. 4.2) sowie in der Gasphase (Kap. 4.3) untersucht und verglichen. Im Folgenden werden Experimente zur katalytischen Zersetzung der Spezies Ethylen (C₂H₄) und Kohlenmonoxid (CO), welche als Precursor für die Verkokung bekannt sind [8, 23, 24, 72-74], durchgeführt (Kap. 4.4). Durch diese gezielten Verkokungsexperimente werden Informationen zur Kinetik der Verkokung der verwendeten Rh/Al₂O₃-Katalysatoren über die Verkokungsprecursoren C₂H₄ und CO zugänglich. Schließlich (Kap. 4.5) wird die Wasserdampfreformierung von Erdgas an Modellkatalysatoren durchgeführt, um an diesen Modellkatalysatoren rasterkraftmikroskopische Untersuchungen vor und nach der Verkokung durchzuführen. Durch den Vergleich der AFM-Ergebnisse vor und nach der Wasserdampfreformierung konnte der Ort der initialen Kohlenstoffabscheidung identifiziert werden.

4.1 Prozessparameter und Details des Prozessablaufs bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas

Die festzulegenden Prozessparameter für die geplanten Versuche zur Wasserdampfreformierung von Erdgas sind die Temperatur, das molare Wasserdampf-zu-Strömungsgeschwindigkeit Kohlenstoff-Verhältnis (S/C), die (GHSV) und die Versuchsdauer.

Prozesstemperatur

sollte Die Prozesstemperatur so gering gewählt werden, dass bei der Wasserdampfreformierung Reaktionen in der Gasphase nicht dominieren und die Verkokung vorrangig aus Oberflächenreaktionen resultiert (vgl. Kap. 2.3.1). Wählt man die Reaktionstemperatur jedoch zu tief, so wird der Umsatz der Edukte bei der Wasserdampfreformierung gegen Null gehen. Wird der Temperaturbereich zu hoch gewählt, werden durch Reaktionen in der Gasphase vermehrt Nebenprodukte gebildet, die als Precursoren zur Verkokung des Katalysators beitragen. Für die Wasserdampfreformierungsexperimente in diesen Untersuchungen wird deshalb ein relativ niedriger Temperaturbereich (T_{Ofen} = 650 °C) gewählt, der einen optimalen Temperaturbereich für die Untersuchung von darstellt. Zum einen sind in diesem Oberflächenreaktionen Temperaturbereich Gasphasenreaktionen nicht favorisiert (vgl. Abb. 2.7), zum anderen reicht die zugeführte Energie aus, um einen Wasserumsatz von ca. 40 -50 % (vgl. Abb. 2.4, [24]) zu erreichen.

S/C-Verhältnis (Steam-to-carbon)

Das S/C-Verhältnis (molares Verhältnis von Wasserdampfmolekülen zu Kohlenstoffatomen) wird für alle Experimente stöchiometrisch gewählt, also S/C= 1. Zwar würde ein höheres S/C-Verhältnis zu einem höheren Umsatz des Erdgases führen, jedoch verliefe dann die Verkokung sehr langsam [30]. Um diese Zeitdauer bei der die Verkokung des Katalysators stattfindet zu reduzieren, wurde das S/C = 1 gewählt. Des Weiteren wird in neueren industriellen Wasserdampfreformierungsanlagen mit niedrigen S/C-Verhältnissen (2.5 oder niedriger) gearbeitet, da so der Massefluss und die benötigte Energie zur Wasserverdampfung niedriger sind. Damit können durch niedrige S/C-Verhältnisse die Größe der benötigten Reaktoranlage und damit die Betriebskosten sowie die Investitionskosten minimiert werden [24]. Die Wasserdampfexperimente im Rahmen dieser Arbeit werden alle unverdünnt durchgeführt.

GHSV (Gas Hourly Space Velocity) -

Strömungsgeschwindigkeit bezogen auf das Katalysatorvolumen

Die Strömungsgeschwindigkeit aller gasförmigen Edukte zusammen beträgt $\dot{V}_{Edukte} = 0.92$ l/min (berechnet für 25 °C). Um den Volumenstrom pro Katalysatorvolumen und Zeit auszudrücken wird in der Katalyse oft die GHSV (Gas Hourly Space Velocity) mit der Einheit [h⁻¹] angegeben (Gl. 4.1).

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{25^{\circ}C}[l/h]}{V_{Kat}[l]}$$
(4.1)

Für vorliegende Untersuchungen resultiert bei einem Katalysatordurchmesser von 20.8 mm, einer Katalysatordicke von 10 mm und einem Gasvolumen von 55.4 l/h eine GHSV \approx 16000 h⁻¹ (berechnet für 25 °C). Dies entspricht einer Verweilzeit der Reaktionsgase im Katalysatormonolith von etwa 72 ms bei 650 °C.

Versuchsdauer

Da die Initialstufen der Verkokung untersucht werden sollen, werden die Experimente nach kurzer Zeit gestoppt, um den Ort der initialen Kohlenstoffabscheidung auf der Katalysatoroberfläche identifizieren zu können. Für die Wasserdampfreformierungsexperimente an den Modellkatalysatoren wurde eine Versuchsdauer von 30 min bzw. 60 min gewählt.

Abbrand der Katalysatoren vor Versuchsbeginn

Vor Beginn der Wasserdampfreformierungsexperimente werden die organischen Verunreinigungen der eingebauten Katalysatoren bei 1 Standard Liter per Minute (SLPM) Luft (Mischung aus 25 Vol% O₂ und 75 Vol% N₂) abgebrannt. Dafür wird eine Temperaturrampe von 20 °C/min bis zu einer maximalen Ofentemperatur von 650 °C eingestellt. Durch das langsame Ansprechen des Temperaturreglers des Ofens und damit ein resultierendes Überschwingen der Ofentemperatur betrug die am Katalysator gemessene Endtemperatur jedoch immer um 700 °C. Durch die Oxidation der Katalysatoren wird sichergestellt, dass mögliche organische Kontaminationen auf dem Katalysator, sowie das

Bindemittel aus dem um den Katalysator gewickelten Glasfaserpapier vor dem Reaktionsbeginn entfernt werden.

Start der Wasserdampfreformierung

Nach dem Reinigen des Katalysators wird der Reaktor für einige Minuten mit Stickstoff gespült ($\dot{V}_{N_2} = 0.8$ l/min) um eventuell noch vorhandenen Sauerstoff sicher zu entfernen und eine stabile Temperatur zu erreichen. Die Wasserdampfreformierung wird gestartet durch die Zugabe von Wasser ($\dot{m}_{H_2O} = 20$ g/h). Dabei wird die Temperatur vor und nach dem Katalysator gemessen. Sobald der Wasserdampf den Katalysator erreicht wird eine Temperaturänderung am Katalysator aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten von N₂ und H₂O beobachtet. Bei dieser Temperaturänderung wird von Stickstoff- auf Erdgasfluss umgeschaltet ($\dot{V}_{Erdgas} = 0.43$ l/min).

Prozesskontrolle über Produktgasanalyse und Temperaturkontrolle

Während der Wasserdampfreformierung werden die Konzentration der Prozessgase mittels FT-IR und H-Sense zeitaufgelöst (0.2 Hz bzw. 2 Hz) gemessen. Aufgrund der hohen CH₄-Konzentration im Produktgasstrom (als Folge des niedrigen CH₄-Umsatzes), welche die Detektionsgrenze des FT-IRs überschreitet, konnte CH₄ für die Experimente bei 650 °C nicht quantitativ detektiert werden. Ebenso konnte der Verlauf der Wasserkonzentration nicht verfolgt werden, da die Materialien (KBr) der FT-IR-Analysekammer durch die hohe Wasserkonzentration (> 10 Vol.-%) beschädigt worden wären. Während der Wasserdampfreformierung konnten die Konzentrationen der Hauptprodukte der Reaktion, also H₂, CO und CO₂ zeitaufgelöst mittels FT-IR und MS verfolgt, sowie auftretende Nebenprodukte wie C₂H₄ und C₃H₆ detektiert werden. Die Temperaturmessung vor und nach dem Katalysator ist eine zusätzliche Möglichkeit der Prozessüberwachung. Während der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650 °C betrug die Temperatur nach dem Katalysator ca. 540-560 °C, also 90-110 °C weniger als vor dem Katalysator.

Stopp der Wasserdampfreformierung

Die Wasserdampfreformierung wird nach 30 min bzw. nach 60 min durch Abschalten der Erdgaszufuhr beendet. Einige Sekunden nachdem eine Temperaturänderung eingetreten ist, wird auch der Wasserfluss gestoppt, der Ofen ausgeschaltet und der Reaktor unter Stickstofffluss ($\dot{V}_{N_2} = 1$ l/min) auf Raumtemperatur abgekühlt.

Wichtige Details zum Anfahren und Herunterfahren der Wasserdampfreformierung

Würde man die Reaktion durch Zugabe des Erdgases starten und / oder durch Wegnahme des Wassers stoppen, so würde für einige Sekunden Erdgas unverdünnt durch den Reaktor strömen. Die im Erdgas enthaltenen kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wie z.B. Ethan und Propan würden bei der vorliegenden Ofentemperatur von 650 °C pyrolysieren und als pyrolytischer Kohlenstoff auf dem Katalysator abgeschieden [37]. Diese Pyrolyse hätte einen merklichen Einfluss auf den Prozess und die Geschwindigkeit der Verkokung gehabt. Mit dem Beginn des Wasserdampfreformierungsexperiments durch die Zugabe von Wasser und

das Stoppen der Reaktion durch Wegnahme des Erdgases wird gewährleistet, dass eine Verkokung des Katalysators während der Wasserdampfreformierung nicht durch Pyrolysereaktionen während des Anfahrens- oder Herunterfahrens des Wasserdampfreformierungsprozesses verursacht wird, sondern ausschließlich durch die während der Wasserdampfreformierung von Erdgas ablaufenden Reaktionen.

TPO (*Temperatur Programmierte Oxidation*)

Zur Quantifizierung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge bzw. zur Entfernung von organischen Verunreinigungen vor dem Start der Reaktion wird an den Katalysatoren eine *T*emperatur*p*rogrammierter *O*xidation (TPO) durchgeführt. Dazu werden die Katalysatoren in einem Gasstrom aus N₂ und O₂ (75Vol.-% : 25Vol.-%), startend bei Raumtemperatur, mit einer Temperaturrampe von 20 °C/min und einer maximalen Ofentemperatur von 650 °C abgebrannt. Durch eine langsame Temperaturregelung des Ofens und damit resultierendem Überschwingen der Ofentemperatur werden am Katalysator jeweils Temperaturen von über 700 °C erreicht. Die Konzentration der entstehenden Spezies wird mittels FT-IR und H-Sense aufgezeichnet. Die resultierenden CO₂-Peaks werden über die Trapezformel [75] nach Gl. 4.2 integriert, wobei h der Zeitauflösung der Analysegeräte entspricht.

$$\int_{a}^{b} f(x)dx = \left(\frac{1}{2}(y_0 + y_n) + (y_1 + y_2 + \dots + y_{n-1})\right) \cdot h$$
(4.2)

Über die Integration des CO₂-Peaks ist die Bestimmung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge in mol über die Beschreibung als ideales Gas gemäß Gl. 4.3 möglich.

$$C[mol] = \frac{\sum CO_2[ppm] \cdot \dot{V}[l/s]}{10000 \cdot 22, 4[l/mol] \cdot 100}$$
(4.3)

H₂-TPR (Temperatur programmierte Reduktion mit Wasserstoff)

Für Teile dieser Arbeit werden die Rh/Al₂O₃-Katalysatoren vor Reaktionsbeginn mittels wasserstoffbasierter Temperaturprogrammierter Reduktion (H₂-TPR) reduziert. Dazu werden die Katalysatoren in einem Gasstrom aus N₂ und H₂ (95.2 Vol.-% : 4.8 Vol.-%), startend bei Raumtemperatur, mit einer Temperaturrampe von 20 K/min und einer maximalen Ofentemperatur von 550 °C reduziert und dann im N₂-Strom wieder abgekühlt. Die Konzentrationen der entstehenden Spezies werden mittels FT-IR und H-Sense aufgezeichnet.

4.2 Wasserdampfreformierung von Erdgas an technisch verwendeten Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren

Für die beschriebenen Versuche zur Wasserdampfreformierung von Erdgas werden kommerziell verwendete (technische) monolithische Wabenkatalysatoren der Fa. Umicore aus zwei verschiedenen Chargen verwendet. Die Wabenkörper bestehen aus Cordierit – einem Magnesiumaluminiumsilikat – welches zur Oberflächenvergrößerung mit γ -Al₂O₃-Support beschichtet ist. Die im Support fein dispergierten Rhodiumpartikel weisen laut Hersteller einen Durchmesser von 1-2 nm auf. Detaillierte Informationen zu den verwendeten

Parameter	Wasserdampfreformierung durchgeführt bei
Kohlenwasserstoff	Erdgas Nordsee H
Ofentemperatur	650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C
S/C-Verhältnis	1
Dauer Experiment (@ 650 °C)	30 min / 60 min
GHSV (@ 25 °C)	16.000 h ⁻¹
Verweilzeit der Gase (@ 650 °C)	72 ms

Katalysatoren sind in Kap. 3.1.3 zu finden. Eine Zusammenfassung der für die Wasserdampfreformierung von Erdgas an technischen Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren gewählten Prozessparameter ist Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Prozessparameter bei der Wasserdampfreformierung an technisch verwendeten Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren

4.2.1 Produktgaszusammensetzung bei 650 °C, 700 °C, 750 °C und 800 °C

Um die Temperaturabhängigkeit der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei den in Tab. 4.1 gegebenen Prozessbedingungen zu untersuchen, wird der Versuch für Temperaturen von 650 °C, 700 °C, 750 °C sowie 800 °C bei jeweils S/C = 1 durchgeführt. Dazu wird ein zuvor unbenutzter Rh/Al₂O₃-Wabenkörperkatalysator (vgl. Kap. 3.1.3) mit dem Durchmesser von 2.12 cm und einer Länge von 1 cm verwendet. Die während der Wasserdampfreformierung gemessenen Konzentrationen sind in Abb. 4.1 bis Abb. 4.4 dargestellt. Für die Diskussion werden jeweils die Konzentrationen nach etwa 400 s - und somit im stationären Zustand betrachtet. Bei 650°C (Abb. 4.1) liegt die H₂-Konzentration im getrockneten Produktgasstrom bei durchschnittlich 38 Vol.-%, die CO-Konzentration bei 6 Vol.-%, CO₂ bei 9 Vol.-%. Bei der Temperaturerhöhung auf 700 °C (Abb. 4.2) steigt die H2-Konzentration auf etwa 41 Vol.-%, die von CO auf 7,5 Vol.-% und CO₂ auf knapp 10 Vol.-%. Bei 750 °C (Abb. 4.3) steigt die H2-Konzentration weiter auf 45 Vol.-%, die CO-Konzentration auf 15 Vol.-%, und der Wert für CO₂ sinkt weiter auf 8 Vol.-%. Bei 800 °C steigt der Wasserstoffanteil im Produktgas weiter auf etwa 50 Vol.-%, CO steigt auf 18 Vol.-% und CO₂ erreicht ein Minimum bei etwa 6 Vol.-% (Abb. 4.4). Mit steigender Temperatur nimmt neben den Hauptprodukten auch der Anteil an Nebenprodukten wie den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C₂H₄ und C₃H₆ zu. Dabei ist für C₂H₄ ein mit der Temperatur stark ansteigender Konzentrationsverlauf zu verzeichnen. Bei 650 °C beträgt die C₂H₄ Konzentration etwa 10 ppm, bei 800 °C hat sich der Wert auf etwa 200 ppm erhöht. Die C₃H₆-Konzentration hingegen steigt nur mäßig von 1 ppm bei 650 °C auf etwa 13 ppm bei 800 °C. Die Spezies CO2 wird bei allen Temperaturen mit einer Zeitverzögerung im Vergleich zu den Hauptprodukten H₂ und CO gebildet. Dies zeigt den Ablauf der Wasser-Gas-Shift-Reaktion an. Für alle Temperaturen sinkt die H2-Konzentration im betrachteten Zeitbereich, vermutlich aufgrund von ablaufenden Hydrierungsreaktionen.



Abb. 4.1: Produktgaskonzentration während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H an einem unbenutzten Rh/Al_2O_3 -Wabenkatalysator bei T = 650 °C, S/C = 1, t = 30min, getrocknete Strömung ohne H_2O -Anteil; detektierte Spezies: H_2 , CO, CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6



Abb. 4.2: Produktgaskonzentration während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H an einem unbenutzten Rh/Al_2O_3 -Wabenkatalysator bei T = 700 °C, S/C = 1, t = 30 min, getrocknete Strömung ohne H_2O ; detektierte Spezies: H_2 , CH_4 , CO, CO_2 , C_2H_4 C_3H_6



Abb. 4.3: Produktgaskonzentration während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H an einem unbenutzten Rh/Al_2O_3 -Wabenkatalysator bei T = 750 °C, S/C = 1, t = 30min, getrocknete Strömung ohne H_2O ; detektierte Spezies: H_2 , CH_4 , CO, CO_2 , C_2H_4 und C_3H_6



Abb. 4.4: Produktgaskonzentration während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H an einem unbenutzten Rh/Al_2O_3 -Wabenkatalysator bei T = 800 °C, S/C = 1, t = 30min, getrocknete Strömung ohne H_2O ; detektierte Spezies: H_2 , CH_4 , CO, CO_2 , C_2H_4 und C_3H_6
Insgesamt zeigen die Speziesverläufe von CH₄ starke Schwankungen, die darauf zurückzuführen sind, dass die gemessenen CH₄-Konzentrationen außerhalb des Kalibrierbereiches des FT-IRs liegen. Daher können die gemessenen CH₄-Konzentrationen nicht als verlässlich angesehen werden und dienen lediglich zur groben Quantifizierung. Tabelle 4.2 zeigt die Zusammenfassung der bei den Temperaturen von 650 °C bis 800 °C experimentell gemessenen Produktgaszusammensetzung. Bei 650 °C konnte für CH₄ aufgrund der hohen CH₄-Konzentration und damit überschrittener Detektionsgrenze des FT-IRs kein Wert gemessen werden.

Spezies	650°C	700°C	750°C	800°C	650°C_aged
CH ₄		0.355549	0.254904	0.162749	
H ₂	0.381538	0.444491	0.453575	0.495502	0.367783
CO	0.075384	0.114945	0.147778	0.185930	0.063667
CO ₂	0.099222	0.090358	0.079096	0.062087	0.089617
C_2H_4	0.000008	0.000033	0.000106	0.000204	0.000126
C_3H_6	0.000001	0.000004	0.000009	0.000013	0.000054

Tab. 4.2: Temperaturabhängigkeit der Produktgaszusammensetzung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas an Rhodium-Wabenkatalysatoren bei S/C = 1 und T = 650 – 800 °C, sowie bei 650 °C und gealtertem Katalysator (650° C_aged, Kap. 4.2.2)

In Abb. 4.5 sind die Molenbrüche der Spezies aus Tab. 4.2 während der Wasserdampfreformierung gegen die Temperatur ($650 \degree C - 800 \degree C$) graphisch aufgetragen.



Abb. 4.5: Molenbrüche der Spezies im Produktgas während der Wasserdampfreformierung von Erdgas an einem Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysator bei T = 650 - 800 °C, S/C = 1, t = 30 min

Hier ist der mit steigender Prozesstemperatur stetige Anstieg der Hauptprodukte H₂ und CO zu erkennen, sowie der leichte Rückgang der CO₂-Konzentration. Während C₃H₆ linear leicht ansteigt, ist für den Anstieg der C₂H₄-Konzentration ein stärkerer Anstieg mit der Temperatur zu erkennen, welche vermutlich exponentiell verläuft. Aufgrund des fehlenden Messwertes für CH₄ bei 650 °C wurde der CH₄-Wert für diese Konzentration aufgrund der bekannten Konzentrationen bei höheren Temperaturen linear angepasst und stellt keinen gemessenen Konzentrationswert dar. Der Unterschied der Konzentrationen zwischen unbenutzten und gealterten Katalysatoren wird im folgenden Kap. 4.2.2 diskutiert.

4.2.2 Produktgaszusammensetzung an gealterten Katalysatoren bei 650 °C

Im Folgenden wird die Zusammensetzung des Produktgasstromes während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H an gealterten Katalysatoren betrachtet. Die Katalysatoren wurden bei den in Tab. 4.1 beschriebenen Prozessparametern bei 650 °C sowie TPO-Experimenten (Temperaturen bis ca. 700 °C) insgesamt über etwa 6 h gealtert. Exemplarisch ist dazu in Abb. 4.6 eine typische Produktgaszusammensetzung der getrockneten Gasströmung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650 °C gezeigt. Hierzu sind die mittels H-Sense und FT-IR gemessenen Gasphasenkonzentrationen der Produkte H₂, CO, CO₂, C₂H₄ und C₃H₆ gegen die Zeit aufgetragen. Die Produkte H₂ und CO zeigen zu Anfang der Wasserdampfreformierung jeweils einen Peak mit erhöhter Konzentration, der dann innerhalb von wenigen Sekunden abfällt. Diese Peaks sind über die Änderung der Temperatur am Katalysator zu erklären. Zu Anfang der Wasserdampfreformierung beträgt die Katalysatortemperatur 650 °C, welche zu einer hohen Konzentration von H₂ (45 Vol.-%) und CO (15 Vol.-%) führt. Aufgrund des endothermen Verhaltens der Wasserdampfreformierung fällt die Temperatur nach einigen Sekunden auf etwa 550 °C (Abb. 4.6b). Bei 550 °C sinken der Umsatz der Edukte und damit auch die Konzentration der gebildeten Produkte H2 und CO. Nach etwa 10 min hat sich die anfänglich auf knapp 45 Vol.-% gestiegene H₂-Konzentration auf einen relativ konstanten Wert um 37 Vol.-% eingependelt. Für die CO- sowie die CO₂-Konzentration ist der stationäre Zustand schon nach etwa 4 min erreicht. Die CO-Konzentration beträgt dann ca. 6 Vol.-% während der CO₂-Konzentration bei 9 Vol.-% liegt. Die C₂H₄ und C₃H₆-Konzentrationen erreichen innerhalb der betrachteten 30 min nicht ihren stationären Zustand. Die C₂H₄-Konzentration durchläuft ein Maximum bei 215 ppm und beträgt nach 30 min etwa 125 ppm, während das Maximum der C₃H₆-Konzentration bei ca. 80 ppm liegt und nach 30 min eine Konzentration von 52 ppm zu messen ist. In Abb. 4.6b werden die Konzentrationen der Hauptprodukte CO, CO₂ und H₂ innerhalb der ersten 400 s der in Abb. 4.6a gezeigten Wasserdampfreformierung näher betrachtet. Zusätzlich sind die Temperaturen vor und nach dem Katalysator auf der zweiten y-Achse aufgetragen. Man erkennt den simultanen, steilen Anstieg der Konzentration der Hauptprodukte der Wasserdampfreformierung H2 und CO, während die Konzentration des CO₂, das ein Nebenprodukt der parallel ablaufenden Water-Gas-Shift-Reaktion ist, erst einige Sekunden später einen seichten Anstieg durchläuft. Ziemlich zeitgleich zum Start der CO₂-Produktion beginnt auch die Bildung von C₂H₄ (vgl. Abb. 4.6a). Die C₂H₄-Konzentration beträgt nach 400 s etwa 200 ppm. Etwa 180 s nach dem Einsetzen der Bildung von C₂H₄ kann die Bildung von C_3H_6 detektiert werden (vgl. Abb. 4.6a). Die Konzentrationen der Produktspezies sind zusätzlich in Tab. 4.2 unter Spalte "650 °C_aged" dargestellt. Verglichen mit Spalte "650 °C", in der die Produktgaszusammensetzung von frischen Katalysatoren gegenübergestellt ist, erkennt man eine niedrigere Konzentration aller Hauptprodukte, sowie eine stark erhöhte Konzentration der Nebenprodukte C_2H_4 und C_3H_6 .



Abb. 4.6: Typische Produktgaskonzentration während der Wasserdampfreformierung von Erdgas an Rh/Al_2O_3 -Wabenkatalysatoren bei T = 650 °C, S/C = 1, t = 30 min, getrocknete Strömung a) Konzentrationsverlauf der detektierten Spezies b) Konzentration der Hauptprodukte mit Temperaturangabe vor und nach dem Katalysator in den ersten 400 s der Reaktion

Der gemessene getrocknete Volumenstrom des Produktgases nach dem Reaktor und damit vor dem Einlass in das FT-IR ist exemplarisch für drei Wasserdampfreformierungsexperimente in Abb. 4.7 dargestellt.



Abb. 4.7: Exemplarisch gemessene Volumenströme des getrockneten Produktgasstroms während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H, $\dot{V}_{ErdgasIN} = 0.43$ l/min, $\dot{m}_{H_{2}O IN} = 20.03$ g/h

Dabei ist ein genereller Trend des Absinkens des gemessenen Volumenstroms während der Reaktionszeit zu erkennen. Der höchste Volumenstrom wurde bei Kat_1 gemessen und beträgt 0.844 l/min. Insgesamt weichen die gemessenen Volumenströme während der 30-minütigen Experimente im Durchschnitt um 2-3 % und maximal um 4 % voneinander ab.

4.2.3 Verkokung von Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren bei 650 °C

Um die Verkokung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650 °C und S/C=1 quantitativ zu bestimmen wurden an technischen Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren aus unterschiedlichen Herstellungschargen Experimente durchgeführt (vgl. Tab. 4.1). Nach Ende des jeweiligen Wasserdampfreformierungsexperimentes werden die Mengen des auf dem Katalysator abgeschiedenen Kohlenstoffs bestimmt. Die quantitative Bestimmung wird mit der Temperatur-Programmierten-Oxidation (TPO) durchgeführt. Details zur Durchführung der TPO sind Kap. 4.1 zu entnehmen. Die Menge des gebildeten CO₂ wird jeweils nacheinander über zwei verschiedene Analysemethoden (FT-IR und Airsense) gemessen und dann jeweils integriert sowie der errechnete CO₂-Wert auf die abgeschiedene Kohlenstoffmenge übertragen (vgl. Gl. 4.2 und 4.3). Abbildung 4.8 zeigt die Menge des bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas innerhalb von 30 min und 60 min auf drei

verschiedenen Katalysatoren (Kat_1, Kat_2 und Kat_3) abgeschiedenen Kohlenstoffs in mmol. Kat_1 und Kat_2 stammen dabei aus derselben Katalysatorcharge. Die zeitliche Abfolge der durchgeführten Experimente kann von links nach rechts gelesen werden. In den Experimenten werden frische Katalysatoren eingesetzt, die dann im Laufe der Experimente gealtert werden.



Abb. 4.8: Quantifizierung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas an technischen Rh/Al_2O_3 -Wabenkatalysatoren bei 650 °C über TPO-Experimente mittels 2 Analysemethoden (FT-IR und Airsense) sowie Vergleich mit dem H_2O -Umsatz (bestimmt am Ende der Reaktion durch Wiegen des während der gesamten Reaktion auskondensierten H_2O)

Die Wasserdampfreformierung wurde an frischen Katalysatoren für 30 min durchgeführt, danach an denselben, bereits gealterten Katalysatoren für 60 min und abschließend noch einmal für 30 min um Alterungseffekte zu betrachten. Kat 3 wurde zudem noch einmal für 60 min im Wasserdampfreformierungsexperiment verkokt. Für die frischen Katalysatoren, die vor der Messung lediglich mittels TPO abgebrannt wurden, ergeben sich für die 30 min Experimente eine abgeschiedene Kohlenstoffmenge von 0.06 mmol für Kat 1 und Kat 3 sowie 0.09 mmol für Kat 2. Danach wurden dieselben Katalysatoren für 60 min, also verglichen mit dem vorherigen Experiment für die doppelte Zeit. der Wasserdampfreformierung ausgesetzt. Dabei wurde nicht wie erwartet die doppelte Kohlenstoffmenge abgeschieden, sondern die Kohlenstoffmenge beträgt etwa 0.04 mmol und damit weniger als bei den 30-minütigen Experimenten. Um die Wiederholbarkeit dieses Effektes zu testen wurden die Katalysatoren erneut für 30 min bei denselben Prozessbedingungen verkokt. Dabei sind leicht geringere Verkokungsmengen, als bei den 60minuten Experimenten zu erkennen. Die Ergebnisse für Kat 1 sind für das zweite 30min-Experiment als nicht vergleichbar zu bewerten, da beim Start der Reaktion H₂O für einige Sekunden zu lange dosiert wurde, bevor das Erdgas zugegeben wurde. Hier ist der reduzierende Effekt der Verkokung durch zusätzlich dosiertes H₂O zu erkennen. Das folgende 60-minütige Wasserdampfreformierungsexperiment an Kat_3 ergibt eine Verkokungsmenge wieder um 0.35 mmol – 0.40 mmol. Zusätzlich zur Bestimmung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge wurde der H₂O-Umsatz für gezeigte Experimente berechnet, der zwischen 39% und 50% variiert. Jedoch ist kein direkter Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der Menge von abgeschiedenem Kohlenstoff zu erkennen. Vergleicht man die Menge der mittels FT-IR detektierten ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_2H_4 und C_3H_6 während der Wasserdampfreformierung, so erkennt man eine Zunahme in deren Konzentrationen mit fortschreitender Anzahl von Experimenten (Abb. 4.9).



Abb. 4.9: Quantifizierung von abgeschiedenem Kohlenstoff [mmol] nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas an technischen Rh/Al_2O_3 -Wabenkatalysatoren bei 650 °C über TPO-Experimente mittels FT-IR und Airsense, sowie Korrelation mit den bei der Wasserdampfreformierung entstehenden C_2H_4 - und C_3H_6 -Konzentrationen mittels FT-IR

Dieser Effekt könnte abhängig sein von der katalytisch aktiven Oberfläche des Katalysators, die mit zunehmender Reaktionszeit durch Sinterung der fein dispergierten Rhodiumpartikel hin zu größeren Partikeln abnimmt (vgl. Kap. 3.1.3). Einen Nachweis zur ablaufenden Sinterung der Rhodiumpartikel liefern die durchgeführten Chemisorptionsmessungen an frischen sowie gealterten Katalysatoren (vgl. Kap. 3.1.3). Somit könnte die Bildung der Alkene vermehrt über Gasphasenreaktionen der im Erdgas enthaltenen Alkane C_2H_6 und C_3H_8 durch Dehydrogenierung zu C_2H_4 und C_3H_6 erfolgen. Diese möglichen Effekte von Gasphasenreaktionen werden in Kap. 4.3 näher betrachtet.

4.3 Wasserdampfreformierung von Erdgas in der Gasphase

Um mögliche Reaktionen in der Gasphase bei gegebenen Prozessbedingungen zu untersuchen, wurde die Wasserdampfreformierung zusätzlich in der Gasphase, also ohne Katalysator durchgeführt. Dazu wurde ein leeres Quarzglasrohr verwendet. Der restliche experimentelle Aufbau entspricht dem in Kap. 4.2 beschriebenen Aufbau für die katalytischen Experimente. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tab. 4.3 gezeigt. Die Edukte Erdgas und H₂O strömen also im unimolekularen Verhältnis unverdünnt bei einer Temperatur von 650 °C in den Reaktor. Die Strömungsgeschwindigkeit und somit die Kontaktzeit sind simultan zu den katalytisch durchgeführten Experimenten.

Parameter	Wasserdampfreformierung in der Gasphase durchgeführt bei
Kohlenwasserstoff	Erdgas Nordsee H
Ofentemperatur	650 °C
S/C-Verhältnis	1
Zeitdauer	30 min
GHSV (@ 25 °C)	16000 h^{-1}
Kontaktzeit der Gase (@ 650 °C)	72 ms

Tab. 4.3: Prozessparameter bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas in der Gasphase, durchgeführt im leeren Quarzglasreaktor

Die Ergebnisse der Produktgasanalyse mittels FT-IR und H-Sense mit den Angaben in Vol.-% sind in Tab. 4.4 auszugsweise dargestellt. Die Spezies CH₄ konnte aufgrund der hohen Konzentration und damit gesättigtem Detektor des FT-IR nicht quantitativ analysiert werden.

Spezies	Edukt [Vol%]	Produkt: Gasphase [Vol%]	Produkt: gealterter Katalysator [Vol%]
CH ₄	42.810000		
H ₂ O	50.000000		
H ₂	0.045000	0.225500	36.778300
CO	0.000100	0.007500	6.366700
CO ₂	0.595000	0.615100	8.961700
CH ₂ O	0.122800	0.160800	
C_2H_4	0.000000	0.254200	0.012600
C ₃ H ₆	0.000000	0.080400	0.005400

Tab. 4.4: Auszug aus der Edukt- und Produktgaszusammensetzung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei S/C = 1 und T = 650 °C in der Gasphase im Vergleich zu derselben Reaktion an Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren (Angabe in Vol%)

Es werden die Spezies H₂, CO, CO₂, CH₂O, C₂H₄ und C₃H₆ detektiert. H₂ und CO werden nur geringfügig in der Gasphase gebildet, währenddessen in der bei CO₂ kaum eine Erhöhung der Konzentration zu erkennen ist. In dieser relativen Darstellung der Spezieskonzentrationen in Vol.-%/ppm erscheint der Anteil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C₂H₄ und C₃H₆ in der Gasphase (2542 ppm bzw. 804 ppm) sehr hoch verglichen mit der katalytischen Wasserdampfreformierung (126 ppm bzw. 54 ppm). Zur Vergleichbarkeit der Konzentrationen zwischen Gasphasen- und katalytischem Experiment werden diese relativen Messwerte über die gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten (Gasphase: 0.43017 l/min, gealterter Kat: 0.81166 l/min) in molaren Strömungen (in mmol/min) umgerechnet und in Tab. 4.5 dargestellt.

Spezies	Edukt [mmol/min]	Produkt: Gasphase [mmol/min]	Produkt: gealterter Katalysator [mmol/min]
CH4	16,46168411		
H ₂ O	18,52571217		11,02626711
H ₂	0,00172836	0,00437626	13,33929762
CO	0,00000271	0,00001063	2,29268622
CO ₂	0,01142831	0,01153965	3,23809366
CH ₂ O	0,00235825	0,00319343	
C_2H_4	0,00000192	0,00481673	0,00455655
C_3H_6	0,00001536	0,00152457	0,00196079

Tab. 4.5: Auszug aus Edukt- und Produktgaszusammensetzung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei S/C = 1 und T = 650 °C in der Gasphase im Vergleich zu derselben Reaktion an gealterten Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren (Angabe in mmol/min)

Die geringen Mengen an gebildetem H₂, CO und CO₂ in der Gasphase zeigen, dass die Gasphasenreaktionen Umsätze aufgrund von im Vergleich zur katalytischen Wasserdampfreformierung vernachlässigbar sind. Im Gegensatz zur katalysierten Reaktion ist in der Gasphase jedoch eine im Vergleich zum Erdgas leicht erhöhte Konzentration an Formaldehyd erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass das im Erdgas vorhandene CH₂O an der Rhodiumoberfläche weiterreagiert. Zudem ist die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase detektierbar. Nach einer Reaktionszeit von 30 min werden bei der Wasserdampfreformierung in der Gasphase 0.0048 mmol/min C2H4 und 0.0015 mmol/min C₃H₆ gebildet. Im Vergleich zu den absoluten Mengen an Alkenen in der Wasserdampfreformierung an gealterten Katalysatoren fällt auf, dass dabei sehr ähnliche Mengen wie in der Gasphase gebildet werden. Bei der katalytischen Reaktion beträgt die C₂H₄-Menge nach 30 min Reaktionszeit 0.0045 mmol/min sowie 0.0019 mmol/min C₃H₆. Daher ist anzunehmen, dass die ungesättigten Alkene C2H4 und C3H6 in der Gasphase wahrscheinlich über die Dehydrogenierung der im Erdgas enthaltenen Alkane C₂H₆ und C₃H₈ gebildet werden. Um den Einfluss des entstehenden C_2H_4 auf die Verkokung der Katalysatoren zu untersuchen, wurden dazu weitere Experimente durchgeführt (vgl. Kap. 4.4). Das bei der Wasserdampfreformierung in der Gasphase entstehende Produktgasspektrum ist auszugsweise für die Spezies C_2H_4 , C_3H_6 und H_2 in Abb. 4.10 gezeigt. Im Vergleich zu den katalytischen Experimenten bei gleicher Temperatur (vgl. Abb. 4.6a) fällt auf, dass sich die C_2H_4 -Konzentration bereits nach etwa 180 Sekunden im stationären Zustand befindet, während dessen bei der katalytischen Wasserdampfreformierung der stationären Zustand auch nach 30 min noch nicht erreicht wurde.



Abb. 4.10: Wasserdampfreformierung in der Gasphase, Auszug aus dem Produktgasspektrum, Spezies C_2H_4 , C_3H_6 , H_2 und CH_2O

4.4 Gezielte Verkokung von Katalysatoren durch die katalytische Zersetzung von C_2H_4 und CO

Aus verschiedenen Untersuchungen der Verkokung von Katalysatoren, sowie der Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase (Pyrolyse) sind einige Precursoren zur Kohlenstoffabscheidung bekannt. Sowohl aus Untersuchungen der Gasphasenkonzentration bei der Pyrolyse von Methan, sowie aus TGA-Messungen bei der Wasserdampfreformierung verschiedener Kohlenwasserstoffe ist C_2H_4 als wichtiger Vorläufer zur Abscheidung von Kohlenstoff auf Festkörperoberflächen identifiziert worden [8, 23, 24] (Vgl. Kap. 2.3.1). CO ist über die Boudouard-Reaktion (Gl. 4.4) ebenfalls ein Verkokungsprecursor bei der katalytischen Wasserdampfreformierung von Kohlenwasserstoffen [72-74].

$$2CO = C + CO_2 \qquad \qquad \Delta H_{298}^0 = -172 \, [kJ/mol] \qquad (4.4)$$

Im vorliegenden Kapitel werden die Chemisorption und die darauf folgende Dissoziation von C₂H₄ und CO die zur Abscheidung von Kohlenstoff führt, auf der Katalysatoroberfläche technischen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur untersucht. Dabei wird die Konzentration des C₂H₄ und des CO variiert und an die experimentellen Ergebnisse bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H angepasst. So lagen in den Wasserdampfreformierungsexperimenten die CO-Konzentration bei etwa 6-8 Vol.-% sowie die C2H4-Konzentration zwischen wenigen ppm bis etwa 200 ppm, abhängig von der Alterung des Katalysators. Bei den Gasphasenexperimenten zur Wasserdampfreformierung von Erdgas wurden C₂H₄-Konzentrationen von ca. 0.3 Vol.-% gemessen werden. Über die Temperatur Programmierte Oxidation (TPO) des abgeschiedenen Kohlenstoffs werden kinetische Informationen zur Chemisorption beider Spezies erhalten. Für die Chemisorptionexperimente wurde eine Ofentemperatur von 550 °C gewählt. Diese Temperatur entspricht in etwa der Temperatur nach dem Katalysator bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas mit einer Ofentemperatur von 650 °C. Im Folgenden wird der Begriff katalytische Zersetzung verwendet um den Gesamtprozess der Chemisorption der Spezies sowie die folgende Abscheidung von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche zu beschreiben.

4.4.1 Experimentelles

Für die Experimente zur katalytischen Zersetzung wird aus apparativen Gründen ein anderes Reaktorsystem verwendet als für die Wasserdampfreformierungsexperimente. Der Reaktor besteht aus inertem Quarzglas mit einem inneren Durchmesser von 19.5 mm, die MFCs (Kalibrierung siehe Anhang) sind baugleich mit denen im Wasserdampfreformierungsreaktor (El-Flow, Fa. Bronkhorst). Zur Analyse standen die gleichen Messgeräte, also ein FT-IR, Multigas 2030 der Fa. MKS, sowie ein MS, H-Sense der Fa. MS4 zur Verfügung. Weitere Details verwendeten Reaktor sind [76] zu finden. Wie in zum in den Wasserdampfreformierungsexperimenten wird vor dem Katalysator ein keramischer Schaum eingesetzt um eine bessere Durchmischung der Gase vor deren Eintritt in den Katalysator zu erreichen. Auch hier werden der Katalysator und der keramische Schaum mit Faserpapier ummantelt, um den Bypass der Reaktionsgase zwischen Katalysator und Quarzglasrohr zu verhindern. Vor den Experimenten zur katalytischen Zersetzung werden die Katalysatoren mittels TPO abgebrannt (34 Vol% O₂ in N₂, \dot{V}_{eesamt} = 1090 ml/min, ΔT = 20 K/min, T_{Ofen max} = 650 °C) um organische Kontaminationen auf der Katalysatoroberfläche, sowie das Bindemittel aus dem Faserpapier, welches um den Katalysator gewickelt ist, zu entfernen. Danach erfolgt die Reduktion des Katalysators mittels Wasserstoff (5.8 Vol.-% H₂ in N₂, \dot{V}_{gesamt} = 1160 ml/min, ΔT = 20 K/min, $T_{Ofen, max}$ = 550 °C, $t_{550 \circ C}$ = 5 min), um das vorliegende Rhodiumoxid in metallisches Rhodium zu reduzieren. Dabei werden sowohl für die Oxidation, als auch für die Reduktion die Temperaturen vor und nach dem Katalysator gemessen. Die Konzentrationen der Spezies H2, CO, CO2, C2H4, C3H6 und einiger weiterer Kohlenwasserstoffe werden mittels FT-IR und H-Sense aufgezeichnet. Nach der H2-Reduktion des Katalysators wird die Reaktortemperatur auf 550 °C gehalten und der Reaktionsraum einige Minuten mit N2 gespült, um die Reste des H2 aus dem Reaktionsraum zu entfernen. Alle katalytischen Zersetzungsexperimente wurden verdünnt in Stickstoff durchgeführt bei einer Ofentemperatur von 550 °C und einer Abscheidezeit von 20 min. Die Konzentrationen von C₂H₄ im Eduktgasstrom wird variiert zwischen 0.07 Vol.-% - 1.13 Vol.-%, die Konzentration von CO zwischen 1.2 Vol.-% - 10,9 Vol.-%. Damit werden unter anderem die während der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650 °C gemessenen Konzentrationsbereiche von C₂H₄ und CO ebenso berücksichtigt, wie die mögliche Sättigung der C-Abscheidung in den relevanten Konzentrationsbereichen. Nach 20 min wird die katalytische Zersetzung von C₂H₄ bzw. CO gestoppt und der Reaktionsraum unter N₂-Fluss bis auf Raumtemperatur abgekühlt. In den nachfolgenden TPO-Experimenten wird der jeweils abgeschiedene Kohlenstoff abgebrannt (34 Vol% O₂ in N₂, $\Phi_{gesamt} = 1090$ ml/min, $\Delta T = 20$ K/min, T_{Ofen, max} = 650 °C) und das resultierende CO₂-Signal mittels FT-IR aufgezeichnet. Über die Integration dieses CO₂-Signals wird die Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs quantitativ bestimmt. Dazu wird die Gl. 4.2 verwendet, in der die Fläche des aufgezeichneten CO₂-Signals multipliziert wird mit dem Volumenstrom von N₂ und O₂ und bezogen wird auf das ideale Gas mit 22.4 l/mol.

$$C[mol] = \frac{\sum CO_2[ppm] \cdot \dot{V}[l/s]}{10000 \cdot 22,4[l/mol] \cdot 100}$$
(4.4)

Die Fläche der CO_2 -Konzentration wird dabei über die Trapezmethode (Gl. 4.1) integriert und der betrachtete Volumenstrom entspricht der Gesamtmenge an N_2 und O_2 während des Abbrandes, der als konstant angenommen wird. Diese Vereinfachung kann gemacht werden, da beim Abbrand das Volumen nicht verändert wird. Die Fläche der CO_2 -Konzentration wird über die Trapezformel berechnet.

4.4.2 Katalytische Zersetzung von C_2H_4 bei 550 °C

Für die Untersuchung der katalytischen Zersetzung von C_2H_4 auf der Katalysatoroberfläche technisch verwendeter Rh/Al₂O₃-Wabenkörperkatalysatoren bei 550 °C wurde die Konzentration des C_2H_4 im Eduktgasstrom variiert. Die verwendeten Volumenströme, gemessen bei Raumtemperatur und die resultierenden C_2H_4 -Konzentrationen bei der katalytischen Zersetzung von C_2H_4 sind in Tab. 4.6 gezeigt.

$\Phi C_2 H_4 [ml/min]$	ΦN_2 [ml/min]	C ₂ H ₄ -Konzentration [Vol%]
1.56	2198	0.07
1.56	1091	0.14
6.18	2198	0.28
6.18	1091	0.56
12.53	1091	1.13

Tab. 4.6: Verwendete Volumenströme und resultierende C_2H_4 -Konzentration bei der Chemisorption von C_2H_4 an technisch verwendeten Rh/Al₂O₃- Wabenkatalysatoren

C ₂ H ₄ -Konzentration [Vol%]	Abgeschiedene C-Menge [mmol]
0.07	0.2491
0.14	0,3408
0.28	0.4534
0.56	0.6616
1.13	0.9236

Die resultierende Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs während der katalytischen Zersetzung von C_2H_4 bei verschiedenen C_2H_4 -Konzentrationen ist in Tabelle 4.7 gezeigt und in Abb. 4.11 graphisch dargestellt.

Tab. 4.7: Abgeschiedene Kohlenstoffmenge während der Chemisorption von C_2H_4 bei T = 550 °C, t = 20 min und variierenden C_2H_4 -Konzentrationen, vgl. Abb. 4.17

In Abb. 4.11ist die über TPO-Experimente ermittelte C-Menge aufgetragen gegen die C_2H_4 -Konzentration während der Chemisorption. Es sind die jeweils 2 Messungen (von Abbrand und Reduktion des Katalysators, katalytische Zersetzung von C_2H_4 für 20 min bei 550 °C und variierender C_2H_4 -Konzentration und abschließende TPO) mittels Fehlerbalken gezeigt, sowie der Mittelwert dieser Messungen mittels gestrichelter Linie. Man erkennt eine mit steigender C_2H_4 -Konzentration stetig steigende Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff.



Abb. 4.11: Resultierende Menge von abgeschiedenem Kohlenstoff während der Chemisorption von C_2H_4 auf technisch verwendeten Rh/Al₂O₃-Katalysatoren bei T = 550 °C, t = 20 min, bei variierten C_2H_4 -Konzentrationen

Bereits bei einer C₂H₄-Konzentration von 700 ppm beträgt die abgeschiedene C-Menge 0.25 mmol. Diese C₂H₄-Konzentration ist eine typische gemessene Konzentration bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650 °C und S/C = 1. Damit werden etwa 18 mol.-% des eingetragenen C₂H₄ als Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden. In Tab. 4.7 sind die gemittelten Messwerte der TPO-Messungen noch einmal absolut dargestellt.

4.4.3 Katalytische Zersetzung von CO bei 550 °C

Für die Untersuchung der katalytischen Zersetzung von CO auf der Katalysatoroberfläche technisch verwendeter Rh/Al₂O₃-Wabenkörper bei 550 °C wurde die Konzentration des CO im Eduktgasstrom variiert. Die verwendeten Volumenströme, gemessen bei Raumtemperatur und die resultierenden CO-Konzentrationen bei der katalytischen Zersetzung von CO sind in Tab. 4.8 gezeigt.

ΦCO [ml/min]	ΦN_2 [ml/min]	CO-Konzentration [Vol%]
13.32	1091	1.20
31.98	1091	2.85
64.19	1091	5.55
133.83	1091	10.92

Tab. 4.8: Verwendete Volumenströme und resultierende CO-Konzentration bei der Chemisorption von CO an technisch verwendeten Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren

Die resultierenden Mengen des abgeschiedenen Kohlenstoffs während der katalytischen Zersetzung von CO bei verschiedenen CO-Konzentrationen sind in Tab. 4.9 gezeigt und in Abb. 4.12 graphisch aufgetragen.

CO-Konzentration [Vol%]	Abgeschiedene C-Menge [mmol]	Gebildete CO ₂ -Menge [mmol]
1.20	0.0258	0,0944
2.85	0.1615	0,2154
5.55	0.2599	0,3820
10.92	0.2962	0,4604

Tab. 4.9: Abgeschiedene Kohlenstoffmenge während der Chemisorption von CO bei T = 550 °C, t = 20 min und variierenden CO-Konzentrationen, vgl. Abb. 4.18

Dazu ist in Abb. 4.12 die über TPO-Experimente ermittelte C-Menge und zusätzlich die gebildete CO₂-Menge gegen die CO-Konzentration während der katalytischen Zersetzung aufgetragen.



Abb. 4.12: Boudouard-Reaktion, Resultierende Menge von C und CO₂ während der katalytischen Zersetzung von CO auf technisch verwendeten Rh/Al_2O_3 -Katalysatoren bei T = 550 °C, t = 20 min, bei variierten CO-Konzentrationen

Es sind die Mittelwerte von jeweils 2 Messungen für die Konzentrationen von 1.2 Vol.-% und 5.55 Vol.-% (von Abbrand und Reduktion des Katalysators, katalytische Zersetzung von CO für 20 min bei 550 °C und variierender CO-Konzentration und abschließende TPO) mittels Fehlerbalken gezeigt, sowie der Mittelwert dieser Messungen mittels gestrichelter Linie. Für die Messpunkte bei 2.85 Vol.-% und 10.92 Vol.-% wurde nur eine Messung durchgeführt, um den Trend zu erkennen. Man erkennt im geringen CO-Konzentrationsbereich eine relativ linear ansteigende Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff. Für die geringste untersuchte CO-Konzentration von 1.2 Vol% beträgt die abgeschiedene C-Menge 0.025 mmol. Bei 5.55 Vol.-% CO beträgt die C-Menge bereits 0.26 mmol. Die CO-Konzentration von 5.55 Vol.-% entspricht in etwa einer typischen gemessene **CO-Konzentration** bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650 °C und S/C = 1. Zu höheren CO-Konzentrationen hin sinkt der Anstieg der Kohlenstoffabscheidung und die Abscheidung läuft in eine Sättigung. In Abb. 4.13 ist der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge aus Abb. 4.12 die CO₂-Bildung welche z.B. über die Boudouard-Reaktion (Gl. 4.4) erfolgt für die unterschiedlichen CO-Konzentrationen gegenübergestellt. Dazu wurden die CO₂-Profile, die während der katalytischen Zersetzung von CO zeitaufgelöst aufgezeichnet wurden, integriert und so die innerhalb von 20 min gebildete CO₂-Menge bestimmt. Man erkennt im direkten Vergleich zwischen gebildeter C und CO₂-Menge eine qualitative Übereinstimmung. Der Unterschied könnte auf Fehler in der Prozessanalytik sowie Integrationsgrenzen aufgrund von teilweise schlechten Signal/Rausch-Verhältnissen der Peaks zurückzuführen sein.

Die Bildung von C und CO_2 in molaren Mengen der gleichen Größenordnung legt die Vermutung nahe, dass während der CO-Zufuhr die Boudouard-Reaktion (Gl. 4.4) abläuft und in der Abscheidung von Kohlenstoff sowie der Bildung von CO_2 resultiert. Diese könnte in der Gasphase oder an der Katalysatoroberfläche ablaufen. Das Boudouard-Gleichgewicht bei 550 °C und Atmosphärendruck liegt bei etwa 15 % CO und 85 % C und CO_2 [77]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist jedoch zu berücksichtigen, dass kein geschlossenes System sondern ein durchströmter Reaktor vorliegt, so dass sich das Boudouard-Gleichgewicht nicht einstellen kann. Daher wird der CO-Anteil höher sein, als der C und CO_2 -Anteil. Die Beobachtung, dass die Kohlenstoffabscheidung aus CO bei steigender CO-Konzentration in eine Sättigung läuft lässt zum einen den Schluss zu, dass die katalytisch aktiven Rhodiumpartikel die Menge der Abscheidung begrenzen. Detaillierter wird dieses Modell in Kapitel 4.4.4 diskutiert.

4.4.4 Diskussion der Verkokung über die katalytische Zersetzung von C₂H₄ und CO auf technisch verwendeten Wabenkatalysatoren

Vergleicht man die abgeschiedenen C-Mengen bei der Umsetzung von C_2H_4 und CO bei gleichem Katalysator, gleicher Temperatur und gleicher Zeit, so erkennt man einen bedeutenden Unterschied in der Kinetik der Kohlenstoffabscheidung beider Spezies. Dies ist in Abb. 4.13 dargestellt.



Abb. 4.13: Vergleich der abgeschiedenen C-Menge während der katalytischen Zersetzung von C_2H_4 bzw. CO bei T = 550 °C, t = 20 min, bei verschiedenen C_2H_4 bzw. CO-Konzentrationen

Diese Grafik verdeutlicht, dass die aus der Umsetzung und Dissoziation von C_2H_4 resultierende C-Abscheidung, bei gleichen Konzentrationen sehr viel schneller abläuft als die C-Abscheidung während der Umsetzung von CO. Eine Sättigung der Kohlenstoffabscheidung aus C_2H_4 ist im betrachteten sowie im angrenzenden, höheren Konzentrationsbereich nicht zu erkennen. Bei der C-Abscheidung aus CO ist eine Sättigung zu erkennen. Diese Beobachtung stimmt in erster Betrachtung gut überein mit dem aus früheren Studien angenommenen Modell, dass ein CO-Molekül an ein Rh-Molekül bindet.

Hier zu wird die Abschätzung der abgeschiedenen C-Menge im Vergleich zur Menge an freien Rh-Adsorptionsplätzen vorgenommen:

Abschätzung der abgeschiedenen C-Menge pro Rh-Adsorptionsplatz

Die katalytisch aktive Oberfläche des für die katalytischen Zersetzungsexperimente verwendeten, gealterten Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysators wurde mittels CO-Chemisorption (vgl. Kap. 3.1.3) bestimmt zu 0.61 m²/g. Die Masse des Katalysators beträgt m = 1.2601 g. Über die angenommene Oberflächenplatzdichte von Rh ($\Gamma_{Rh} = 2.77E-05 \text{ mol/m}^2$ [78]) war die Rh-Menge an der Katalysatoroberfläche in mmol berechenbar. Diese beträgt 0.02387 mmol Rhodium an der Oberfläche des verwendeten, gealterten Katalysators. Im Gegensatz dazu wurde bei der katalytischen Zersetzung von CO eine Sättigung der C-Abscheidung bei etwa 0.29 mmol Kohlenstoff bestimmt. Nimmt man an, dass 1 Molekül CO an 1 Adsorptionszentrum des Katalysators chemisorbiert und zur Verkokung führt, so würde dies bedeuten, dass bei der katalytischen Zersetzung von CO etwa 13 mal mehr Kohlenstoff abgeschieden wurde, als freie Rh-Adsorptionsplätze vorhanden sind. Bei der katalytischen Zersetzung von C₂H₄ ist eine Sättigung der Kohlenstoffabscheidung im betrachteten Konzentrationsbereich nicht erkennbar. Bei der maximal betrachteten C₂H₄ Konzentration beträgt die abgeschiedene C-Menge etwa 0.92 mmol. Die äquivalente Abschätzung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge im Vergleich zu den vorhandenen Rh-Adsorptionsplätzen zeigt, dass bei der katalytischen Zersetzung von C₂H₄ bei einer Konzentration von 1.13 Vol% C₂H₄ etwa 38 mal mehr Kohlenstoff abgeschieden wurde als Rh-Adsorptionsplätze vorhanden sind.

Das Erreichen der Sättigung bei der katalytischen Zersetzung von CO lässt sich in einem Modell erklären, in dem die Verkokung über die katalytische Zersetzung von CO abhängig ist von der Anzahl der freien Rh-Adsorptionsplätze, aber die Molmenge der Kohlenstoffabscheidung nicht durch die äquivalente Molmenge an Rh begrenzt ist. Dieses kann zum einen durch die unterschiedlichen Atomdurchmesser von Rh und C (135 pm bzw. 70 pm) erklärt werden. Zum anderen kann vermutet werden, dass ein Rh-Adsorptionsplatz mehr als ein C-Molekül aufnehmen kann, ohne dass der Katalysator inaktiv wird. Dieser Ansatz wurde bereits von Hartmann et al. [71] für die Untersuchung der Verkokung von Rh/Al₂O₃-Katalysatoren während der Katalytischen Partialoxidation postuliert.

Für C_2H_4 scheint eine höhere Bindungsanzahl pro Rhodiummolekül möglich zu sein bzw. kann eine C-Abscheidung auf dem Supportmaterial angenommen werden. Des Weiteren ist eine Kohlenstoffabscheidung in mehreren Graphenlagen übereinander denkbar.

4.5 Verkokung während der Wasserdampfreformierung: Rasterkraftmikroskopiestudie an Modellkatalysatoren

detailliertes Verständnis der Verkokungsprozesse, welche während Um ein der Wasserdampfreformierung von Erdgas als Nebenreaktion ablaufen, zu erreichen, sollten die Initialstufen der Verkokung bei milden Prozessbedingungen untersucht werden. Genauer sollte versucht werden den Ort der initialen Kohlenstoffabscheidung zu identifizieren und dabei zwischen den Rhodiumkatalysatorpartikeln, dem Supportmaterial und Kohlenstoffabscheidungen zu unterscheiden. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde die Rasterkraftmikroskopie (englisch: Atomic Force Microscopy, AFM) im Topographie- und OFM-Modus eingesetzt, welche detaillierte Einblicke zu Oberflächentopographie liefern und Materialien auf der Nanometerskala aufgrund von unterschiedlichen Reibungseigenschaften differenzieren kann. Bei technischen Katalysatoren ist die laterale Auflösungsgrenze der Messmethodik aufgrund der porösen Geometrie des Katalysators und der geringen Größe der Rhodiumpartikel im Bereich weniger nm erreicht. Deshalb war es notwendig, Modellkatalysatoren zu verwenden, welche zuvor konstruiert werden mussten (vgl. Kap. 3.2). Die Modellkatalysatoren wurden vor und nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas im Topographie- sowie im Reibungsmodus des AFM untersucht. Durch den Vergleich der Ergebnisse der AFM-Messungen vor und nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas konnten die Rhodiumpartikel und die nahe Region um die Partikel herum im Bereich von 25-30 nm als Ort der initialen Kohlenstoffabscheidung unter den in dieser Arbeit untersuchten Prozessbedingungen identifiziert werden.

4.5.1 Verwendetes Rasterkraftmikroskop (AFM)

Für die AFM-Untersuchungen des Katalysatormodellsystems wurden zwei verschiedene AFM-Messmodi gewählt. Zum einen wurde die Topographie der Proben untersucht und zum anderen die Reibungseigenschaften der Katalysatoroberflächen im Vergleich zur AFM-Messpitze. Für alle AFM-Messungen wurden geschärfte MicroleverTM-Cantilever (Fa. Veeco) verwendet, welche aus Siliziumnitrid bestehen und für eine bessere Reflektivität der Oberfläche mit Gold beschichtet sind. Die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Can-

Verwendeter Cantilever: Microlever TM, Typ "C"		
Material SiN mit Au- Beschichtung		
Biegefederkonstante	0,01 Nm ⁻¹	
Resonanzfrequenz	7 kHz	
Spitzenradius	< 20 nm	

Tab.4.10:Material-undmechanischeEigenschaften der verwendeten Microlever TM

tilever zeigt Tab. 4.10. Die Topographiemessungen erfolgten geregelt, also im Constant-Force-Modus, mit einem "35 um Scanner", also mit maximalen Scanbereich von ca. 35 µm x 35 µm. Die Kalibrierung des Scanners erfolgte an Silizium-Testgittern mit einer lateralen Abmessung von 1,5 µm und einer Höhe von 18,5 nm. Die resultierenden Sensitivitäten für x, y und z-Richtung sind in Tab. 4.11 zusammengefasst.

Raumrichtung	Kalibrierung [nm/V]
Х	113
Y	130
Ζ	11

Für den OFM-Modus (Reibungsmodus, vgl. Kap. 2.5.3) wurde an den Scanner, genauer an

Tab. 4.11: Kalibrierung des verwendeten 35 µm-Scanner in x, y und z-Richtung an Siliziumtestgittern TGS1, Fa. NT-MDT [79]

die Elektroden in z-Richtung, eine sinusförmige Spannung angelegt. Die Frequenz bzw. Amplitude der angelegten Spannung werden als Modulationsfrequenz bzw. Modulationsamplitude bezeichnet. Dabei betrug die Modulationsfrequenz je nach Probenmaterial zwischen 0.4 kHz - 1.2 kHz. Die Modulationsamplitude der Probe in z-Richtung wurde zwischen 8 nm -24nm variiert. Die Details zur verwendeten

AFM- Hard- und Software sind in Kap. 2.5 zu finden.

4.5.2 Modellkatalysator vor der Wasserdampfreformierung

Der Modellkatalysator wurde per AFM im geregelten Topographie-Modus (Constant-Force-Modus), sowie im OFM-Modus (Reibungsmodus, vgl. Kap. 2.5.3) untersucht, um neben den Topographieinformationen auch zusätzlich Reibungsinformationen und damit Materialeigenschaften der Katalysatoroberfläche zu detektieren.

AFM - Topographie

Bei allen gezeigten Topographieaufnahmen entsprechen hell kontrastierte Bereiche in der AFM-Aufnahme einer real erhöhten Topographie, wie z.B. bei Inseln und Kornstrukturen, während dunkel kontrastierte Bereiche der AFM-Aufnahme Regionen auf der Probe einer erniedrigten Topographie, wie z.B. Löchern und Tälern entsprechen. Abbildung 4.14a zeigt exemplarisch eine AFM-Aufnahme des Modellkatalysators im Topographiemodus mit einem Scanbereich von 2 μ m x 2 μ m, während in 4.14b ein Zoom-In von 1 μ m x 1 μ m gezeigt ist.



Abb. 4.14: Rh-Partikel auf α -Al₂O₃-Kornstrukturen des Modellkatalysatorsystems, AFM-Topographie, a) $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 2 μ m x 2 μ m, z-Skala 442 nm, b) Cross-Section zur gestrichelten Linie aus 4.14a

In Abb. 4.14a sind Kornstrukturen des α -Al₂O₃ mit einem Durchmesser von 0.5 μ m – 2 μ m zu erkennen. Auf diesen Kornstrukturen sind Partikel mit einem Durchmesser von etwa 50 -100 nm relativ homogen verteilt abgeschieden. Zoomt man an eine der Kornstrukturen näher heran und führt einen per Software erstellten Querschnitt (auch Cross Section genannt) durch (Abb. 4.14b), so werden mehrere lateral runde Partikel im Größenbereich von 40 - 70 nm sichtbar. Die Lage dieser Cross Section ist in Abb. 4.14b mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Aus den durchgeführten REM-EDX-Messungen (Kap. 3.2.4) ist bekannt, dass es sich bei den untersuchten Partikeln auf den α-Al₂O₃-Kornstrukturen im detektierten Größenbereich um Rhodiumpartikel handelt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die hier abgebildeten Partikel ebenfalls aus Rhodium bestehen. Ein Zoom-In an einer anderen Stelle des Modellkatalysators mit einem Scanbereich von 0.3 µm x 0.3 µm ist in Abb. 4.15a gezeigt, zu der Abb. 4.15b eine Cross-Section über die abgebildeten Rhodiumpartikel dargestellt. An der linken und oberen Flanke zeigt der Partikel einen dunkel kontrastierten Bereich, der vermutlich das Resultat von Topographieeffekten ist. Die Lage dieser Cross-Section ist in Abb. 4.15a mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Die Breite dieses lateral runden Partikels beträgt demnach ca. 70 nm bei einer Höhe des Partikels von ca. 15 nm.



Abb. 4.15: Rh-Partikel auf α -Al₂O₃-Kornstrukturen des Modellkatalysators, AFM-Topographie, a) $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0,3 μ m x 0,3 μ m, Z-Skala = 20 nm, b) Cross Section zu a) (vgl. gestrichelte Linie in 4.2a)

AFM - Reibungskontrast (OFM)

Zusätzlich zur Aufnahme der Topographie wurde der Reibungskontrast zwischen der AFM-Spitze und der Oberfläche des Modellkatalysators im OFM-Modus (vgl. Kap. 2.5.3) detektiert. Beim OFM entsprechen hell kontrastierte Bereiche der OFM-Aufnahme real Probenbereichen mit erhöhter Reibungskraft zur AFM-Spitze verglichen mit dunkel kontrastierten Bereichen, welche einer erniedrigten Reibung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche entsprechen. Abbildung 4.17a zeigt exemplarisch eine AFM-Aufnahme des Modellkatalysators im OFM-Modus, welche das Pendant zur Topographieaufnahme in Abb. 4.15a darstellt. In der Mitte des Scanbereichs (0.3 μ m x 0.3 μ m) ist eine hell kontrastierte Struktur erkennbar, die über die Topographieaufnahme sowie die Cross-Section in Abb. 4.15a und b als Partikel identifiziert werden konnte.



Abb. 4.16: Rh-Partikel auf α -Al₂O₃, erhöhter Reibungskontrast des Partikels zur AFM-Spitze verglichen mit dem umgebenden α -Al₂O₃, a) OFM - Reibungskontrast zur Topographie in 4.2a, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0,3 μ m x 0,3 μ m, Modulation: f = 0.5 kHz, a) A = 200 mV (16 nm), Cross Section durch Reibungsnullpunkt (Modulation ausgeschaltet) gekennzeichnet mit gestrichelter Linie, b) quantitativer Vergleich der Reibungskontraste zwischen AFM-Spitze und Rh-Partikel (grüner Linie) und α -Al₂O₃ (rote Linie)

Der abgebildete Rhodiumpartikel in Abb. 4.16a zeigt dementsprechend einen erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Spitze verglichen mit dem umgebenden α-Al₂O₃-Supportmaterial. Oberhalb und unterhalb des Partikels sind dunkel kontrastierte Schattenbereiche zu erkennen, deren Auftreten bisher nicht erklärt werden konnte. In Abb. 4.16b wird eine Quantifizierung des Reibungsunterschiedes gezeigt. Im unteren Bereich der OFM-Bilder Abb. 4.16a und 4.16b sind ca. eineinhalb schwarze Scanlinien zu erkennen; in diesem Bereich wurde die Modulation der Probe kurzzeitig ausgeschaltet und damit die Reibung auf null gesetzt. So wurde der Nullpunkt der Reibung zum späteren Vergleich von Reibungsinformationen festgelegt. Dadurch können nun zu den detektierten Reibungskontrasten relative quantitative Aussagen gemacht werden. Legt man durch die Cross Section in Abb. 4.16b eine Linie von links nach rechts (rote Linie in Abb. 4.16b), kann man im linken und rechten Bereich der Aufnahme, also im Bereich des α-Al₂O₃-Supports, einen relativen Wert von ca. 40 a.u. ablesen. Vergleicht man den maximalen Reibungswert für den Rhodiumpartikel auf gleiche Weise (grüne Linie in Abb. 4.16b) resultiert ein relativer Wert von 70 a.u.. Das bedeutet, dass der Rhodiumpartikel eine im Vergleich zum α-Al₂O₃-Support um über 40 % erhöhte Reibung zur AFM-Messspitze aufweist. Ein absoluter Reibungsunterschied zwischen Rhodiumpartikel und Support ist so einfach nicht quantifizierbar, da unterschiedliche Auflagekräfte, unterschiedliche Adhäsionskräfte z.B. durch Variation in der Luftfeuchtigkeit an verschiedenen Messtagen die Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probe beeinträchtigen können.

4.5.3 Modellkatalysator nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas

AFM - Topographie

Die Modellkatalysatoren wurden nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H bei in Tab. 4.12 genannten Konditionen, mittels AFM im geregelten Topographie-Modus (Constant-Force-Modus) untersucht, um mögliche Veränderungen und Materialunterschiede zwischen den frischen Modellkatalysatoren (Kap. 4.5.2) und den Modellkatalysatoren nach der Reaktion zu detektieren.

Parameter	Wasserdampfreformierung durchgeführt bei
Kohlenwasserstoff	Erdgas Nordsee H
Ofentemperatur	650 °C
S/C-Verhältnis	1
Zeitdauer	30 min
GHSV (@ 25 °C)	16000 h ⁻¹
Kontaktzeit der Gase (@ 650 °C)	72 ms

Tab. 4.12: Prozessparameter bei der Wasserdampfreformierung an den Modellkatalysatoren

Im Folgenden sind die ersten AFM-Ergebnisse der Untersuchung des Modellkatalysators nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas im Topographiemodus dargestellt.



Abb. 4.17: Modellkatalysator nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas für 30 min bei 650 °C und S/C =1, a) AFM-Topographie, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0.5 μ mx 0.5 μ m, Z-Skala 46 nm, b) Cross Section zu a)

In Abb. 4.17 sind eine Topographieaufnahme des Modellkatalysators nach der Wasserdampfreformierung sowie die Cross Section über einen Partikel gezeigt. Die Topographiemessung lässt zwei Partikel erkennen, die einen Durchmesser von ca. 50-60 nm sowie eine Höhe von etwa 15 nm aufweisen.

An einer anderen Probenstelle des Modellkatalysators wurde die in Abb. 4.18 dargestellte Topographieaufnahme gemacht. Hier ist ein Partikel erkennbar, der einen Durchmesser von etwa 80 nm sowie eine Höhe von etwa 20 nm aufweist.



Abb. 4.18: Modellkatalysator nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas für 30 min bei 650 °C und S/C =1, a) AFM-Topographie, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0.5 μ m x 0.5 μ m, Z-Skala 177 nm, b) Cross Section zu a)

AFM - Reibungskontrast (OFM)

Der Topographieaufnahme aus Abb. 4.17 wird in Abb. 4.19 eine Reibungskontrastaufnahme (OFM-Aufnahme), die an derselben Stelle aufgenommen wurde, gegenübergestellt. Diese Aufnahme mit einem Scanbereich von $0.5 \ \mu m \ x \ 0.5 \ \mu m$ wurde bei einer Modulationsfrequenz f = 0.5 kHz und einer Modulationsamplitude von 300 mV, was in etwa einer Amplitude von 24 nm entspricht, erstellt. Betrachtet man die OFM-Aufnahme in Abb. 4.19 sind dort zwei lateral runde Strukturen erkennbar, welche im Gegensatz zum umgebenden Material deutlich dunkel kontrastiert sind. Der Durchmesser dieser Strukturen beträgt etwa 50-60 nm. Durch die Auswertung der Topographieaufnahme in Abb. 4.17a können die beiden Strukturen über die Cross Section (Abb. 4.17b) als Erhebung mit einer Höhe von etwa 15 nm und damit als Partikel identifiziert werden. Da in den durchgeführten REM-EDX-Analysen (vgl. Kap. 3.2.4) alle untersuchten Partikel auf dem Modellkatalysator in dieser Größenordnung als Rhodiumpartikel identifiziert werden konnten, kann angenommen werden, dass die hier untersuchten Partikel ebenfalls aus Rhodium bestehen.

Vor der Wasserdampfreformierung zeigten die Rhodiumpartikel einen im Vergleich zum α -Al₂O₃-Support erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Messspitze auf (vgl. Abb. 4.16). Dieser Effekt ist nun nach der Wasserdampfreformierung invertiert. Das bedeutet, dass sich während der Wasserdampfreformierung entweder die Rhodiumpartikel oder das Supportmaterial oder beide in seinen Reibungseigenschaften verändert haben.



Abb. 4.19: Modellkatalysator nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas für 30 min bei 650 °C und S/C =1, die Partikel weisen einen erniedrigten Reibungskontrast zur AFM-Spitze auf verglichen mit dem umgebenden Material, OFM - Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0.5 µm x 0.5 µm, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 300 mV (24 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms

In Abb. 4.20a-f ist eine Folge von aufeinanderfolgenden AFM-Scans (Multiscanning) im Reibungsmodus an derselben Probestelle des Modellkatalysators gezeigt. Die vergleichende Topographieaufnahme vor dem Multiscanning ist in Abb. 4.18 gezeigt. Diese zeigt Partikel mit einem Durchmesser von etwa 80 nm und einer Höhe von ca. 20 nm. Die AFM-Aufnahmen in 4.20 wurden alle im OFM-Modus gemessen und stellen somit den Reibungskontrast der AFM-Spitze zur Probenoberfläche dar. Die Modulation der Probe erfolgte dabei bei einer Modulationsfrequenz f = 0.5 kHz und einer Modulationsamplitude von 200 mV, die einer Amplitude von 16 nm entspricht. In Abb. 4.20a sind zwei dunkel kontrastierte Strukturen mit einem Durchmesser von etwa 80 – 90 nm erkennbar. Die Größe dieser dunkel kontrastieren Strukturen stimmt mit dem in der Topographie gemessenen Durchmesser von etwa 80 nm (vgl. Abb. 4.18) gut überein. Das bedeutet, dass die in Abb. 4.18 abgebildeten topographisch erhöhten Partikel über ihre gesamte Fläche den im OFM gemessenen, dunkel kontrastierten Strukturen entsprechen. Das umgebende Material in Abb. 4.20a zeigt Bereiche, die bis auf einige Linien (vermutlich Kanteneffekte), homogen in ihren Reibungseigenschaften sind. Der umgebende Bereich weist insgesamt einen erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Messspitze auf im Vergleich zu den Partikeln mit erniedrigter Reibung. Während des fortlaufenden Scannens (Multiscanning) an derselben Stelle der Probe sind Veränderungen auf der Oberfläche des Modellkatalysators zu erkennen (Abb. 4.20b-f). Zum einen wird während des Multiscannings der Unterschied im Reibungskontrast zwischen den Partikeln und dem umgebendem Material minimiert, zum anderen wird der Durchmesser des dunkel kontrastierten Partikels von Scan zu Scan verkleinert. Nach Scan Nr. 8 (Abb. 4.20f) beträgt der Durchmesser des Partikels nur noch etwa 30 nm im Vergleich von etwa 80 -90 nm in Scan Nr. 1 (Abb. 4.20a). In Abb. 4.21 wird die Topographie der vorher mittels OFM untersuchten Partikel (Abb. 4.20a-f) nach dem Multiscanning betrachtet. Gleichzeitig stellt diese Topographieaufnahme den 11. Scan an derselben Probestelle dar. Die Cross-Section in

Abb. 4.21b über den oberen rechten Partikel aus Abb. 4.21a zeigt einen Partikeldurchmesser von etwa 30 nm, sowie eine Höhe des Partikels von ca. 20 nm.



Abb. 4.20: Modellkatalysator nach SR von Erdgas, Multiscanning, OFM –Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 1 μ m x 1 μ m, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 200 mV (16 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms



Abb. 4.21: Partikel nach der Wasserdampfreformierung und darauffolgendem AFM-Multiscanning, a) Topographie, Scan 11 $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0.5 μ m x 0.5 μ m, z-Skala 61 nm b) Cross Section zu 4.21a

Im Folgenden wird erneut der OFM-Reibungskontrast an derselben Probenstelle betrachtet. Abb. 4.22 zeigt den 15. Scan an derselben Probenstelle im OFM-Modus mit einem Scanfeld von 0.5 μ m x 0.5 μ m. Die Partikel sind hell kontrastiert zum umgebenden Material. Dies entspricht einer erhöhten Reibung der zwei abgebildeten Partikel zur AFM-Spitze, verglichen mit dem umgebenden Material.



Abb. 4.22: Partikel nach der Wasserdampfreformierung und darauffolgendem AFM-Multiscanning, Scan 15, OFM - Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0.5 μ m x 0.5 μ m, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 200 mV (16 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms

Mit steigender Anzahl von Scans am selben Ort auf der Probenoberfläche des Modellkatalysators wird die Inversion des Reibungskontrastes fortlaufend noch deutlicher erkennbar. Abbildung 4.23 zeigt den OFM-Reibungskontrast nach Scan Nr. 23 mit einem Scanbereich von 0.5 x 0.5 μ m. Hier ist der invertierte Reibungskontrast deutlich erkennbar. Die Partikel sind hell kontrastiert im Vergleich zum umgebenden Material und weisen damit

eine stark erhöhte Reibung zur AFM-Spitze im Vergleich zum umgebenden Material auf. An der linken Flanke des Partikels oben und an der rechten Flanke unten sind Artefakte erkennbar, welche eine erniedrigte Reibung zum umgebenden Material aufweisen und deren Ursache bisher nicht geklärt werden konnte.



Abb. 4.23: Reibungskontrast von Partikeln nach der Wasserdampfreformierung invertiert nach darauffolgendem AFM-Multiscanning, Scan 23, OFM - Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0.5 µm x 0.5 µm, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 200 mV (16 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms

Im Folgenden werden die Reibungskontraste vor und nach dem Multiscanning quantitativ miteinander verglichen. Dafür wurden während bzw. zwischen den zuvor gezeigten OFM-Aufnahmen Scans aufgenommen, in denen für 1-2 Scan-Zeilen die Probenmodulation und damit die wirkenden Reibungskräfte ausgeschaltet wurden. Somit wurde ein Referenzwert mit der Reibung = 0 erhalten, um die gemessenen Reibungen relativ zueinander quantifizieren zu können. In den OFM-Aufnahmen ist das Ausschalten der Probenmodulation durch einen schwarzen Balken erkennbar. In der Cross-Section orthogonal zur Scanrichtung erkennt man an der Stelle der Balken auf der x-Achse einen relativen Reibungswert von 0 (vgl. Abb. 4.23b). In Abb. 4.24, 4.25 und 4.26 ist die relative Quantifizierung des Reibungskontrastes während des Multiscannings nach unterschiedlicher Anzahl von Scans vorgenommen worden.

Bei Abb. 4.24 handelt es sich um den 3. Scan an derselben Probenstelle beim durchgeführten Multiscanning (vgl. Abb. 4.20 a-f). Damit ist diese Stelle repräsentativ für die Reibungskontraste auf der Probe nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas. Die Cross-Section in Abb. 4.24 (Scan 3) zeigt eine stark erniedrigte Reibung des Partikels verglichen mit dem umgebenden Material. Die Reibung des Partikels ist im Gegensatz zum umgebenden Material etwa um die Hälfte reduziert. Abbildung 4.26 zeigt den 7. Scan des Multiscannings bei dem die Partikel ebenfalls - wie bei Scan 3 (Abb. 4.24) - verglichen mit dem umgebenden Material eine reduzierte Reibung zur AFM-Spitze aufweisen. Jedoch ist hier eine Abnahme des Reibungskontrastes zwischen den Partikeln und dem umgebenden Material zu erkennen. Der relative Reibungsunterschied beträgt hier noch etwa 30%. Des Weiteren ist der Durchmesser der Partikel im Vergleich zum dritten Scan verringert.



Abb. 4.24: Relativer Vergleich der Reibungskontraste zwischen Partikeln und umgebendem Material zu Beginn des Multiscannens (Scan 3) nach der Wasserdampfreformierung von Ergdas, OFM – Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 1 µm x 1 µm, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 200 mV (16 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms, Cross-Section durch Reibungsnullpunkt

Der Durchmesser beträgt nun etwa 50 nm - 60 nm. Diese Größenabnahme des dunkel kontrastierten Partikels ist vor allem in Scanrichtung zu verzeichnen und damit durch die AFM-Spitze induziert.



Abb. 4.25: Relativer Vergleich der Reibungskontraste zwischen Partikel und umgebendem Material in der Mitte des Multiscannens (Scan 7) nach der Wasserdampfreformierung von Ergdas, OFM – Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 1 µm x 1 µm, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 200 mV (16 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms, Cross-Section durch Reibungsnullpunkt

Nach dem 24. Scan in Abb. 4.26 ist eine deutliche Veränderung des Reibungskontrastes erkennbar. Hier zeigen die Rhodiumpartikel einen stark erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Spitze verglichen mit dem umgebenden Material. Die Partikel zeigen einen um etwa 30 % erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Spitze im Vergleich zum umgebenden Material. Damit ist der Reibungskontrast nach dem Multiscanning im Gegensatz zur frischen Probe nach der Wasserdampfreformierung (vgl. Abb. 4.24) invertiert.



Abb. 4.26: Relativer Vergleich der Reibungskontraste zwischen Partikeln und umgebendem Material am Ende des Multiscannens (Scan 23) nach der Wasserdampfreformierung von Ergdas, OFM – Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 1 µm x 1 µm, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 200 mV (16 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms, Cross-Section durch Reibungsnullpunkt

In Abb. 4.27 sind der Partikeldurchmesser sowie der Reibungskontrast zwischen Partikel und umgebendem Material gegen die Anzahl der Scans während des Multiscannings aufgetragen. Der Partikeldurchmesser sinkt nach wenigen Scans stark und wird nach etwa 12 Scans nicht mehr merklich reduziert. Der Reibungskontrastunterschied erreicht eine Sättigung nach etwa 16 Scans. Aufgrund fehlender Messpunkte ist es auch möglich, dass der Reibungskontrast schon bei geringerer Scananzahl konstant ist. Mit rot gestrichelter Linie ist die Reibungseigenschaft gekennzeichnet, bei dem der Partikel und Alumina den gleichen Reibungskontrast aufweisen.



Abb. 4.27: Abnahme des Partikeldurchmessers und Zunahme des Reibungskontrastes zwischen Partikel und Alumina mit der Anzahl der Scans während des Multiscannings

4.5.4 Reproduktion und Diskussion der AFM-Ergebnisse

Um die Effekte von erniedrigtem Reibungskontrast der Rhodiumpartikel nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas zu reproduzieren wurde am gleichen Messtag, im direkten Anschluss an oben gezeigte AFM/OFM-Messungen eine andere Stelle auf der Probe angefahren, ohne den Kontakt zwischen der AFM-Spitze und der Probe zu unterbrechen. Damit ist bei gleicher Spitze-Probe-Wechselwirkung, gleicher Auflagekraft und gleicher Luftfeuchtigkeit gemessen worden, so dass die folgenden AFM-Aufnahmen zur Reproduktion dienen können. Diese AFM-Messungen haben zwei Wochen nach dem Experiment der Wasserdampfreformierung an den Modellkatalysatoren stattgefunden. In Abb. 4.28 ist die Verschiebung des Scanfeldes zur Reproduktion des reduzierten Reibungskontrastes der Partikel nach der Wasserdampfreformierung schematisch dargestellt. Dabei wird nach dem 25. Scan an gleicher Probenstelle auf 5 µm herausgezoomt, um dann den Scanbereich um 5 um nach rechts zu verschieben. Dort angekommen wird im rechten unteren Bereich des neuen Scanfeldes hineingezoomt und an dieser Stelle OFM-Reibungsuntersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse dazu sind in Abb. 4.29 gezeigt. In Abb. 4.29 sind im Reibungsmodus erneut Strukturen zu erkennen, die einen verglichen mit dem umgebenden Material erniedrigten Reibungskontrast zur AFM-Spitze im Vergleich zum umgebenden Material aufweisen.



4.28: Reproduktion des reduzierten Reibungskontrastes des Rhodiumpartikels im Vergleich zum umgebenden Material, an anderer Probenstelle, nach Scan 25 Zoom-Out und nach Scan 31 Verschiebung des Scanfeldes um 5 μ m nach rechts und Zoom-In

Zur relativen Quantifizierung der Reibung ist wiederum für 1-2 Scanzeilen die Modulation ausgeschaltet, um den Nullpunkt der Reibung zu ermitteln und eine Cross Section über die Struktur gelegt. Die Ergebnisse dazu sind in Abb. 4.28 gezeigt.



Abb. 4.29: Modellkatalysator nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas für 30 min, andere Probenstelle: erneut reduzierter Reibungskontrast der Partikel, OFM -Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0.5 μ m x 0.5 μ m, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 300mV (24 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms

Auch der Vergleich mit dem Reibungsnullpunkt zeigt den qualitativen Reibungsunterschied zwischen den Partikeln und dem umgebenden Material zur AFM-Spitze (Abb. 4.30). Hier ist der Reibungskontrast der Partikel im Vergleich zum umgebenden Material um etwa 40 % erniedrigt (vgl. Cross-Section in Abb. 4.30). Somit konnte auch nach der Untersuchung einer anderen Probenstelle auf dem Modellkatalysator der Effekt der reduzierten Reibung zur AFM-Messspitze von Rhodiumpartikeln im Vergleich zum umgebenden Material festgestellt werden.



Abb. 4.30: Relativer Vergleich der Reibungskontraste zwischen Partikeln und umgebendem Material an anderer Probenstelle nach der Wasserdampfreformierung von Ergdas, OFM – Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 1 µm x 1 µm, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 200 mV (16 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms

Zusätzlich wurden weitere Proben präpariert, welche der Wasserdampfreformierung von Erdgas ebenfalls für 30 min ausgesetzt wurden und anschließend mittels AFM/OFM untersucht. Auch hier wurde ein verminderter Reibungskontrast von Strukturen nach der Wasserdampfreformierung festgestellt, die nach dem Multiscanning wieder entfernbar waren und somit den gleichen Effekt wie die in Abb. 4.20 dargestellten Proben zeigen. Ein Beispiel für eine solche weitere AFM/OFM-Analyse inklusive Multiscanning ist in Abb. 4.31 gezeigt.



Abb. 4.31: Modellkatalysator nach der Wasserdampfreformierung von Ergdas (andere Probe), Multiscanning im OFM – Reibungskontrast, $f_{Scan} = 0.5$ Hz, Scanfeld 0.5 μ m x 0.5 μ m, Modulation: f = 0.5 kHz, A = 200 mV (16 nm), $\tau_{Lock-In} = 3$ ms, a) Scan 1, b) Scan 7, c) Scan 17, d) Scan 23

Die abgebildeten AFM-Aufnahmen wurden im OFM-Modus, an der gleichen Probenstelle aufgenommen. In Abb. 4.31a sind einige dunkel kontrastierte Strukturen gezeigt, die sich auf einem Substratmaterial befinden und wahrscheinlich durch Topographieeffekte noch hervorgehoben werden. Mit fortlaufendem Scan invertiert der Reibungskontrast dieser Strukturen und es werden beim 7. Scan Bereiche auf den Strukturen sichtbar, welche einen erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Spitze im Vergleich zum umgebenden Material und dem Rest der Strukturen aufweisen. Bei weiterem Multiscanning wachsen diese Bereiche auf der Probe mit invertiertem Kontrast lateral, so dass vermutet werden kann, dass hier durch das Multiscanning Bereiche mit erhöhtem Reibungskontrast freigelegt wurden. Die Ergebnisse in Abb. 4.31 reproduzieren die AFM/OFM-Messungen, welche in Abb. 4.20 ff. dargestellt sind.

Vergleicht man die Ergebnisse der Reibungsmessungen des Modellkatalysators vor und nach der Wasserdampfreformierung, so sind folgende Unterschiede erkennbar:

- Vor der Wasserdampfreformierung weisen die Rhodiumpartikel einen verglichen mit dem umgebenden α-Al₂O₃-Supportmaterial erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Spitze auf.
- Nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650 °C und S/C =1 für 30 min sind im OFM-Reibungsmodus dunkel kontrastierte Strukturen erkennbar, welche verglichen mit dem umgebenden Material einen erniedrigten Reibungskontrast zur AFM-Spitze aufweisen
- Durch AFM-Topographiemessungen können diese Strukturen als Partikel identifiziert werden. Die Partikelgröße entspricht in ihren lateralen Abmessungen der Partikelgröße der dunkel kontrastierten Bereiche im OFM-Reibungsmodus. Damit sind die nach der Wasserdampfreformierung detektierten Partikel in ihren Reibungseigenschaften mit erniedrigter Reibung homogen.
- Durch Multiscanning an derselben Probenstelle wird zum einen der Durchmesser der Strukturen mit erniedrigter Reibung minimiert (z.B. von ca. 80 nm auf 30 nm). Des Weiteren invertiert der Reibungskontrast der Katalysatoroberfläche, so dass nach dem 24. Scan die Partikel einen erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Spitze aufweisen, verglichen mit dem umgebenden Material.
- Damit liegen nach dem Multiscanning erneut die gleichen Reibungseigenschaften der Katalysatoroberfläche vor, wie vor der Wasserdampfreformierung. Partikel zeigen einen erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Spitze im Vergleich zum umgebenden Material. Vor der Wasserdampfreformierung wurden dieselben Reibungskontraste auf dem Modellkatalysator detektiert. Dabei handelte es sich um Rhodiumpartikel auf α-Al₂O₃-Support.

Die Ergebnisse der AFM-Topographie- und OFM-Reibungskontrastmessungen und deren Vergleich vor und nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas bedeuten, dass während der Wasserdampfreformierung eine Veränderung der Katalysatoroberfläche eingetreten ist. Die Rhodiumpartikel zeigen eine Beschichtung, welche den Reibungskontrast im Gegensatz zum umgebenden Material reduziert. Diese Beschichtung ist durch ein Multiscanning mit der AFM-Spitze wieder entfernbar. Aus vorigen Studien [10, 11, 50] ist bekannt, dass abgeschiedener Kohlenstoff eine im Vergleich zu anderen Materialien (z.B. SiO₂) stark erniedrigten Reibungskontrast zur AFM-Spitze aufweist. Diese vorigen Untersuchungen verbunden mit den Ergebnissen der Reibungsanalyse vor und nach der Wasserdampfreformierung in dieser Arbeit legen die Vermutung nahe, dass während der Wasserdampfreformierung von Erdgas an den Modellkatalysatoren eine Verkokung der Katalysatorpartikel und deren eng umliegender Bereiche stattgefunden hat. Diese verkokten Bereiche zeigen im OFM-Modus einen erniedrigten Reibungskontrast im Vergleich zum umgebenden α-Al2O3. Mit dem Multiscanning an derselben verkokten Probenstelle ist eine Inversion des Reibungskontrastes erkennbar, die als die Entfernung der Kohlenstoffschicht AFM-Spitze interpretiert wird. Die Veränderung der Größe mit der dieser Verkokungsbereiche legt die Vermutung nahe, dass nicht nur die Rhodiumpartikel mit einer Kohlenstoffschicht bedeckt waren, sondern auch die eng angrenzenden Bereiche des umgebenden α-Al₂O₃. Nach dem Multiscanning liegen demnach die von der Verkokung freigelegten Rhodiumpartikel auf dem α -Al₂O₃-Supportmaterial vor.

5 Numerische Simulation und Modellierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodiumkatalysatoren experimentell sowie mittels numerischer Simulationen untersucht. Bei der numerischen Simulation der am technischen Katalysator ablaufenden Prozesse wird ein einzelner Monolithkanal des Wabenkörpers betrachtet und eine Übertragbarkeit der Prozesse auf die gesamte Anzahl von Kanälen vorausgesetzt. Die an der Katalysatoroberfläche und in der Gasphase ablaufenden chemischen Reaktionen werden dabei über verschiedene physikalische Prozesse beeinflusst. Die Gesamtheit der physikalischen und chemischen Prozesse in einem Monolithkanal eines wabenförmigen Katalysators ist in Abb. 5.1 graphisch dargestellt. Insbesondere werden dabei betrachtet:



Abb. 5.1: Physikalische und chemische Prozesse in einem katalytischen Monolithkanal [80]

- Transport von Energie, Impuls und Spezies (Edukte) zur reaktiven Katalysatorzone durch erzwungene Konvektion (Strömung)
- Gasphasenreaktionen der Spezies bereits vor dem Erreichen der Katalysatorzone sowie in der Katalysatorzone
- Transport der Spezies über Diffusionsprozesse zur Katalysatoroberfläche
- Adsorption und Dissoziation der Spezies an den aktiven Zentren des Katalysators
- Reaktion absorbierter bzw. dissoziierter Spezies auf der Katalysatoroberfläche
- Speicherung von Spezies (z.B. C) an Speicherkomponenten, z.B. C-Abscheidung
- Reversible oder irreversible Chemisorption von Spezies auf der Katalysatoroberfläche (z.B. C₂H₄, CO , C)
- Desorption der Spezies (Produkte und nicht umgesetzter Edukte) in die Gasphase
- Gasphasenreaktionen der desorbierten Spezies
- Abtransport der Spezies (Produkte und nicht umgesetzte Edukte) in die konvektive Zone durch Diffusion

5.1 Reaktionskinetik von katalysierten Reaktionen

5.1.1 Allgemeines

Allgemeine Reaktionsgleichung

Eine chemische Reaktion ist eine auf molekularer Ebene stattfindende und durch Kollisionen verursachte Umwandlung von Spezies ineinander, bei der eine Umlagerung oder ein Austausch von Atomen stattfindet. Die allgemeine Reaktionsgleichung kann mit Gl. 5.1. beschrieben werden:

$$\sum_{i=1}^{N} v'_i A_i \to \sum_{i=1}^{N} v''_i A_i$$
(5.1)

 A_i stellt hierbei die i-te Spezies dar, v'_i und v''_i ganzzahlige stöchiometrische Koeffizienten der Edukte bzw. der Produkte, N ist die Gesamtzahl der an der Reaktion teilhabenden Spezies.

Chemisches Gleichgewicht

Zu jeder chemischen Reaktion gibt es eine Rückreaktion (Gl. 5.2), welche parallel zur Hinreaktion (Gl. 5.1) abläuft.

$$\sum_{i=1}^{N} v_i'' A_i \rightarrow \sum_{i=1}^{N} v_i' A_i$$
(5.2)

Mit der Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Hin- und Rückreaktion ein, wie in Gl. 5.3 dargestellt:

$$\sum_{i=1}^{N} v_i' A_i \leftrightarrow \sum_{i=1}^{N} v_i'' A_i$$
(5.3)

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion ist abhängig von der Konzentration der beteiligten Spezies und damit von der Wahrscheinlichkeit einer Kollision, und von der Temperatur, also der Energie der Kollision. Daher gilt für die Hinreaktion in Gl. 5.3 der in Gl. 5.4 dargestellte Geschwindigkeitsausdruck, währenddessen für die Rückreaktion der Ausdruck in Gl. 5.5 gilt.

$$\frac{dc_i}{dt} = (v'' - v'_{ii})k_{\rm f} \prod_{j=1}^N c_j^{\tilde{v}'_j}$$
(5.4)
$$\frac{dc_i}{dt} = (v' - v''_{ii})k_{\rm r} \prod_{j=1}^N c_j^{\tilde{v}'_j}$$
(5.5)

wobei k_f der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion ist, k_r der der Rückreaktion, währenddessen \tilde{v}'_i die Reaktionsordnung der Edukte und \tilde{v}''_i die Reaktionsordnung der Produkte beschreibt. Reicht die kinetische Energie von zwei aufeinanderstossenden Teilchen aus, um ihre Energiebarriere E_{act} zu überwinden, so kann eine chemische Reaktion ablaufen. Der Geschwindigkeitskoeffizient k einer chemischen Reaktion kann mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes beschrieben werden (Gl. 5.6) und ist abhängig von der Temperatur T sowie der Aktivierungsenergie E_a .

(5.6)

$$k = AT^{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Dabei wird A als sogenannter präexponentieller Faktor bezeichnet, der bei unimolekularen Reaktionen der inversen mittleren Lebensdauer des Moleküls, bei bimolekularen Reaktionen der Stosszahl entspricht. Der Temperaturexponent β erlaubt die Anpassung an eine mögliche zusätzliche Temperaturabhängigkeit von k.

Elementarreaktionen

Eine Elementarreaktion ist eine Reaktion, welche auf molekularer Ebene zwischen einzelnen Atomen oder Molekülen abläuft und ist nicht weiter unterteilbar. Jeder komplexe chemische Reaktionsmechanismus kann -zumindest theoretisch betrachtet- durch viele einzelne Elementarreaktionen beschrieben werden. Dabei ist charakteristisch für Elementarreaktionen, dass die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsordnung entsprechen (vergl. Gl. 5.7). $v'_i = \tilde{v}'_i$ bzw. $v''_i = \tilde{v}''_i$ (5.7)

Globalreaktionen

Globalreaktionen beschreiben den Zusammenhang zwischen Edukten und Produkten für ein bestimmtes System über komplexe Reaktionsgleichungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Globalreaktion wird empirisch über experimentelle Ergebnisse bestimmt. Eine Extrapolierung der kinetischen Daten auf einen anderen Parameterbereich außerhalb des betrachteten Systems ist meist nicht möglich. [81, 82]

5.1.2 Gasphasenreaktionen

Die Kinetik von Gasphasenreaktionen kann in Abhängigkeit der Konzentrationen sowie der Temperatur beschrieben werden (Gl. 5.8):

$$\dot{\omega}_{i} = \frac{dc_{i}}{dt} = \sum_{k=1}^{\Re_{G}} (\nu_{ik}'' - \nu_{ik}') k_{k} \prod_{j=1}^{N_{G}+N_{M}} c_{j}^{\tilde{\nu}_{jk'}}$$
(5.8)

Ein Gasphasenmechanismus besteht idealerweise aus Elementarreaktionen, die durch den Arrhenius-Ansatz (vgl. Gl. 5.6) beschrieben werden. In Gl. 5.8 ist $\dot{\omega}_i$ die Reaktionsgeschwindigkeit der i-ten Spezies in der Gasphase, c_i die Konzentration, t die Zeit, \Re_G die Anzahl von Gasphasenreaktionen, N_G die Anzahl der Gasphasenspezies, N_M die Anzahl der Stosspartner. v_{ik} , k_k und damit A, β und E_{act} sind analog zu Gl. 5.6. Ebenso ist die Verwendung von Globalreaktionen möglich, wobei dann die Bestimmung der kinetischen Parameter durch die Anpassung an experimentelle Daten erfolgt. [81, 82]

5.1.3 Oberflächenreaktionen

Im Allgemeinen lässt sich ein Reaktionsmechanismus über Gl. 5.3 beschreiben, wobei die Geschwindigkeit dieser Reaktion über den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{f,k}$ definiert wird. Die Bildungsrate \dot{s} der Spezies i ergibt sich mit $v_{ik} = v_{ik}'' - v_{ik}'$ zu:
$$\dot{s}_i = \sum_{k \in R_s} v_{ik} k_{\mathrm{f}\,k} \prod_{i \in S} c_j^{\tilde{v}_{jk'}}$$
(5.9)

Die Adsorption einer Spezies auf der Katalysatoroberfläche kann als Reaktion einer Gasphasenspezies mit einem unbesetzten aktiven Zentrum betrachtet werden, so dass leere aktive Zentren auch als Spezies definiert werden können. Die Konzentration der Oberflächenspezies wird in mol/m² angegeben. Auf der Katalysatoroberfläche steht stets nur eine limitierte Menge an Adsorptionszentren zur Verfügung. Um die jeweils für die Adsorption zur Verfügung stehende maximale Anzahl von aktiven Zentren zu beschreiben, wird die Oberflächenbedeckung nach Gl. 5.10 eingeführt.

$$\theta_i = \frac{c_i \sigma_i}{\Gamma_s^j} \tag{5.10}$$

wobei σ_i die Anzahl von aktiven Zentren ist, die durch eine Spezies *i* besetzt ist und Γ die Oberflächendichte des betrachteten Oberflächentyps beschreibt. Die oberflächenbedeckungsabhängige Beschreibung der Reaktionskinetik erfolgt über ein modifiziertes Arrheniusgesetz:

$$k_{\mathrm{f}\,k} = A_k T^{\beta_k} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\mathrm{act}}}{RT}\right) \cdot f_k(\{\theta_i\}) \tag{5.11}$$

Der eingefügte Faktor $f_k(\{\theta_i\})$ beschreibt die möglicherweise existierende Bedeckungsabhängigkeit der Kinetik der betrachteten Reaktion. Repulsive bzw. attraktive Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Spezies können zu einer Enthalpieänderung dieser Spezies und damit entweder zur Herabsetzung bzw. zur Erhöhung der Aktivierungsenergie für Reaktionen dieser Spezies führen.

Zumeist werden Adsorptionsreaktionen über Haftkoeffizienten S_i beschrieben. Diese geben die Wahrscheinlichkeit ($0 \le S_i \le 1$) an, mit der ein Teilchen, welches mit einer Oberfläche kollidiert, auf dieser Oberfläche auch adsorbiert wird. Die Wahrscheinlichkeit ist abhängig von der Verfügbarkeit von freien Adsorbtionsplätzen, möglichen Wechselwirkungen mit anderen adsobierten Spezies sowie von der Temperatur. Die lokale Adsorbtionswahrscheinlichkeit kann mittels Gl. 5.12 beschrieben werden,

$$\dot{S}_i^{\text{ads}} = S_i^{\text{eff}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i} C_i}$$
(5.12)

wobei S_i^{eff} definiert ist über

$$S_i^{eff} = S_i^0 \cdot \prod_{i=1}^{N_s} \theta_j^{\nu'_{jk} + \mu_{jk}}$$
(5.13)

wobei S_i^0 die initiale Adsorbtionswahrscheinlichkeit bei einer Bedeckung der Oberfläche von 0 angibt. Eingesetzt ergibt sich für S_i^{ads} in Gl. 5.14

$$S_{i}^{\text{ads}} = S_{i}^{0} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{i}}C_{i}} \prod_{i=1}^{N_{s}} \theta_{j}^{\nu_{jk}^{i} + \mu_{jk}}$$
(5.14)

5.1.4 Beschreibung der Bedeckungsabhängigkeit: Mean-Field-Näherung

Um katalytische Reaktionen zu modellieren, gibt es mehrere Ansätze. Aufgrund der Komplexität der Reaktionen wurden lange Zeit globale Ausdrücke und Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet [83]. Dabei wurde zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit entweder die Katalysatormasse, das Katalysatorvolumen, Reaktorvolumen oder die Katalysatoroberfläche genutzt, so dass lediglich eine Abhängigkeit von der Temperatur und von Gasphasenkonzentrationen besteht. Diese an die Reaktor- und Katalysatorbedingungen angepassten Parameter geben spezifisch für die gewählten Bedingungen die Kinetik wieder, jedoch meist nur für die gewählten Bedingungen. Die Vorhersagemöglichkeit für abweichende Parameter ist sehr eingeschränkt. Die detaillierteste kinetische Beschreibung würde ein Ansatz sein, der ausschließlich auf der Kinetik von Elementarreaktionen aufbaut. Solch ein Ansatz verlangt jedoch nach einer detaillierten Kenntnis aller vorhandenen Reaktionsplätze, Oberflächenstrukturen, ebenso wie dem Adsorbtions- und Desorptionsverhalten jeder Spezies am Katalysator. Diese Information ist schwierig zu erreichen. Nur relativ kleine Systeme wie die CO-Oxidation an einem Pt(111)-Einkristall wurden bisher z.B. mittels Monte-Carlo-Simulationen [22, 84] untersucht. Einen Kompromiss zwischen der Beschreibung der Kinetik über globale und elementare Ansätze bildet die sogenannte Mean-Field-Näherung [85]. In dieser Näherung wird angenommen, dass die Adsorbate auf der Oberfläche zufällig verteilt sind, wobei über Oberflächendefekte wie Stufen und Kanten gemittelt wird. Diese mechanistische Näherung basiert auf molekularen Prozessen, jedoch wird nicht jeder einzelne molekulare Schritt betrachtet. Die Adsorbate werden beschrieben als lokal variierende Brüche der Oberflächenbedeckung, die der Konzentration von zufällig verteilten Partikeln entsprechen. Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche wird analog zur Beschreibung der Gasphasenreaktionen in Gl. 5.8 definiert als

$$\dot{s}_{i} = \frac{dc_{i}}{dt} = \sum_{k=1}^{\Re_{s}} (\nu_{ik}'' - \nu_{ik}') k_{k} \prod_{j=1}^{N_{G}} c_{j}^{\tilde{\nu}_{jk'}'} \prod_{j=1}^{N_{s}} c_{j,S}^{\tilde{\nu}_{jk'}'}$$
(5.15)

Bei der Beschreibung von Oberflächenreaktionen (Gl. 5.15) wird jedoch im Unterschied zu den Gasphasenreaktionen (Gl. 5.8) die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{s} sowie die Spezieskonzentration $c_{j,S}$ nicht auf das Volumen, sondern auf die Fläche bezogen. Die Definition von k_k kann aus Gl. 5.11 entnommen werden [86].

5.2 Strömung im Monolithkanal¹

Für die numerische Berechnung von Strömungseigenschaften eines Fluids gelten die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie. Diese Gleichungen kombinieren makroskopisch zu beobachtende Grössen wie Dichte, Geschwindigkeit und Temperatur miteinander. Jede Erhaltungsgrösse (Masse, Impuls, Energie) wird dabei über eine Differentialgleichung mit dazugehörigen Randbedingungen beschrieben [21].

¹ In Kapitel 5.2 wird den Darstellungen aus [78] gefolgt

5.2.1 Allgemeine Navier-Stokes-Gleichungen

Die strömungsmechanischen Grundgleichungen beinhalten die Gleichung zur Masseerhaltung (Kontinuitätsgleichung) und die Gleichung zur Impulserhaltung (Navier-Stokes-Gleichung). Diese beschreiben die Strömungen Newtonscher Fluide, also z.B. laminarer und turbulenter Strömungen. Das Navier-Stokes-Modell besteht aus nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung zur Beschreibung des Geschwindigkeitsvektorfeldes \vec{v} , bestehend aus den 3 Geschwindigkeitskomponenten u.v.w. des Druckes p und der Dichte ρ [87]. Zusätzlich müssen bei einer chemisch reagierenden Strömung die Gleichung für die Erhaltung der einzelnen Speziesmassen und der Energie bzw. Enthalpie einbezogen werden. Für die Herleitung der Navier-Stokes-Gleichungen und die genaue Beschreibung der Kontinuitätsgleichungen sei auf die Literatur verwiesen [88].

Kontinuitätsgleichung

Zunächst wird die Erhaltung der Gesamtmasse betrachtet, die über die Dichtefunktion ρ beschrieben wird. Der Massenfluss (Konvektion) findet geradlinig durch das Vektorfeld v_i statt. In dieser Gleichung entfällt daher der Diffusionsterm. Da die Masse durch chemische Reaktionen nicht erzeugt oder vernichtet werden kann und andere Einflüsse wie Radioaktivität hier ausgeschlossen werden, ergibt sich Gl. 5.16 (in Einsteinscher Summenkonvention):

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i) = 0$$
(5.16)

Spezies-Massenerhaltungsgleichung

Betrachtet man einzelne Spezies während einer chemischen Reaktion so wird deren Masse bezogen auf diese einzelnen Spezies verändert. Dieses kann über den Massenbruch *Ys* beschrieben werden, der den Anteil der Spezies *s* an der Gesamtmasse darstellt. Es lässt sich damit eine zweite Differentialgleichung für die Speziesmassen definieren nach Gl. 5.17

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_s) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho Y_s v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i}j_{si} + M_s\dot{\omega}_s$$
(5.17)

wobei hier über das Vektorfeld *j*_{si} der Diffusionsstrom berücksichtigt wird.

Impulserhaltungsgleichung

Die nächste Erhaltungsgrösse für die Beschreibung von fluiden Strömungen ist der Impuls. Der Impuls entspricht dem Produkt aus Masse und Geschwindigkeit, hier in Form der Impulsdichte ρv_k angegeben. Es resultiert ein nichtlinearer Konvektionsterm, der für die komplexe Dynamik strömender Systeme verantwortlich ist. Navier und Stokes stellten folgende Gleichung (Gl. 5.18) auf:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_k v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i} P_{ij}$$
(5.18)

Hier ist P_{ij} der Schub-Spannungs-Tensor, der einen Druck- und einen Reibungsanteil enthält (Gl. 5.19):

$$P_{ij} = p\,\delta_{ij} + \tau_{ij} \tag{5.19}$$

Der Reibungsanteil für eine laminare Strömung eines isotropen Fluids ergibt sich über Gl. 5.20:

$$\tau_{ij} = -\eta \left(\frac{\partial}{\partial x_i} v_i + \frac{\partial}{\partial x_j} v_j - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x_k} v_k \delta_{ij} \right)$$
(5.20)

mit η = dynamischer Viskositätskoeffizient.

Energieerhaltung

Gleichung 5.21 beschreibt die Energieerhaltung. Hier ist \hat{u} die spezifische Dichte der inneren Energie, also nur der thermodynamische Anteil ohne kinetische Energie. Auch diffusive Transportvorgänge sind mittels der Wärmestromdichte q_i berücksichtigt.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \hat{u}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \hat{u} v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i}q_{ij} - P_{ij}\frac{\partial}{\partial x_i}v_{ij}$$
(5.21)

Über Umformungen von innerer Energie in Enthalpie mittels Gl. 5.22

$$\hat{u} = h - \frac{p}{\rho} \tag{5.22}$$

erhält man schließlich die vierte verwendete Differentialgleichung für die Energieerhaltung (Gl. 5.23):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho h v_i) = \frac{\partial}{\partial t}p + v_i \frac{\partial}{\partial x_i}p - \frac{\partial}{\partial x_i}q_i - \tau_{ij}\frac{\partial}{\partial x_i}v_i$$
(5.23)

5.2.2 Navier-Stokes-Gleichung für zylindersymmetrische Rohrströmung

Bei der Betrachtung von Rohrströmungen können Zylinderkoordinaten (z, r, Φ) verwendet werden, so dass die Winkelabhängigkeit entfällt und das dreidimensionale Navier-Stokes-Modell auf zwei Dimensionen reduziert werden kann. Dies ist für die Betrachtung eines monolithischen Wabenkanals der genutzten Katalysatoren zulässig, da sich das Washcoatmaterial, mit dem der monolithische Grundkörper zur Volumenvergrösserung beschichtet ist, bevorzugt in den Ecken des Kanals ablagert und somit eine annähernd zylindersymmetrische Geometrie resultiert. Für die zylindersymmetrische Betrachtung der Navier-Stokes-Gleichungen ergeben sich:

Kontinuitätsgleichung

Aus Gl. 5.16 resultiert Gl. 5.24:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0$$
(5.24)

Spezies-Masseerhaltungsgleichung

Gleichung 5.17 leitet sich zu Gl. 5.25 ab:

$$\frac{\partial(\rho u Y_s)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho Y_s v)}{\partial r} = -\frac{\partial \cdot j_{sz}}{\partial \cdot z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r j_{s,r})}{\partial \cdot r} + M_s \dot{\omega}_s$$
(5.25)

Impulserhaltungsgleichung

Die Impulserhaltungsgleichung (Gl. 5.18) wird in zwei Gleichungen unterteilt. In axialer Richtung ergibt sich Gl. 5.26:

$$\frac{\partial(\rho uu)}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(r\rho vu)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{4}{3}\eta \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3}\frac{\eta}{r}\frac{\partial(rv)}{\partial r}\right] + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r}\right)\right]$$
(5.26)

Währenddessen in radialer Richtung Gl. 5.27 gilt:

$$\frac{\partial(\rho u v)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho vv)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[-\frac{2}{3} \eta \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{4}{3} \frac{\eta}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} \right]$$
(5.27)

Energieerhaltung

Aus Gl. 5.21 ergibt sich unter Vernachlässigung des Reibungsterms Gl. 5.28:

$$\frac{\partial(\rho uh)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho h v_i)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} q_z - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rq_r)$$
(5.28)

5.2.3 Grenzschichtnäherung (Boundary-Layer-Modell)

Auch das zylindersymmetrische Navier-Stokes-Modell, welches axialen und radialen Masse-, Impuls- und Energietransport berücksichtigt und alle laminaren, achsensymmetrischen Strömungen in einem zylindersymmetrischen Rohr exakt beschreibt, ist bei der numerischen Lösung mit erheblichem Rechenaufwand verbunden. Die benötigte Rechenzeit kann jedoch durch einige Annahmen drastisch reduziert werden; dazu wird die von Prandtl entwickelte Boundary-Layer-Modell (Grenzschichtnnäherung) verwendet, bei der angenommen wird, dass Diffusion in axialer Richtung verglichen mit dem konvektiven Transport in derselben bei Richtung zu vernachlässigen ist. Diese Näherung gilt nur hoher Strömungsgeschwindigkeit, also sofern der Stoff- und Energietransport parallel zur Oberfläche durch Konvektion und nicht durch Diffusion bestimmt ist.

Kontinuitätsgleichung

Bei der Kontinuitätsgleichung Gl. 5.24 ergeben sich keine Änderungen:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0$$
(5.29)

Spezies-Massenerhaltungsgleichung

Hier entfällt aus Gl. 5.25 der axiale Diffusionsterm und wird nun in Gl. 5.30 vereinfacht:

$$\frac{\partial(\rho u Y_s)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho Y_s v)}{\partial r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r j_{s,r})}{\partial r} + M_s \dot{\omega}_s$$
(5.30)

Impulserhaltungsgleichung

Hier vereinfacht sich der Reibungsterm für die axiale Komponente aus Gl. 5.26, so dass nun Gl. 5.31 gilt:

$$\frac{\partial(\rho uu)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho vu)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right] + \rho g_z$$
(5.31)

In Gl. 5.27 verschwindet die radiale Komponente und daher gilt nun:

- /

$$0 = \frac{\partial p}{\partial r} \tag{5.32}$$

Energieerhaltungsgleichung

Aus Gl. 5.28 werden auch zwei Terme eliminiert zu Gl. 5.33:

$$\frac{\partial(\rho uh)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho h v_i)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rq_r)$$
(5.33)

5.2.4 Plug-Flow-Modell

Die Boundary-Layer-Gleichungen stellen eine Vereinfachung der Navier-Stokes-Gleichungen dar, die den Rechenaufwand minimiert. Eine weitere Vereinfachung ist möglich, sofern man die radiale Auflösung der Boundary-Layer-Gleichungen eliminiert und anstelle dessen eine Pfropfenströmung (engl.: Plug Flow) annimmt. Hier werden alle diffusiven Terme herausgelöscht. Eine anschauliche Beschreibung ist in Kap. 5.3.1 zu finden, hier sei nur die mathematische Beschreibung dargestellt [89].

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d(\overline{\rho u}A_c)}{dz} = A_s \sum_{k=1}^{kg} \dot{s}_k M_k$$
(5.34)

Spezies-Masseerhaltungsgleichung

$$\overline{\rho u} A_C \frac{dY_k}{dz} + Y_k A_s \sum_{k=1}^{kg} \dot{s}_k M_k = M_k \left(A_s \dot{s}_k + A_c \dot{\omega}_k \right)$$
(5.35)

Energieerhaltungsgleichung

$$\overline{\rho u}A_c \frac{dC_p T}{dz} + \sum_{k=1}^{kg} \dot{\omega}_k h_k M_k A_c + \sum_{k=1}^{kg} \dot{s}_k h_k M_k A_s = UA_s (T_W - T)$$
(5.36)

5.3 Numerische Simulationen mittels DETCHEM

5.3.1 Allgemeines

Die in Kap. 5.1 und 5.2 beschriebenen mathematischen Modelle für die Beschreibung der während katalytischer Reaktionen in einem monolithischen Wabenkörper ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse wurden von Deutschmann et al. im Softwarepaket DETCHEM [78] zusammengefasst. Der Name DETCHEM steht für DETailed CHEMistry. DETCHEM ist eine auf der Programmiersprache Fortran basierende Software zur numerischen Simulation von chemischen Reaktionen und chemischen Strömungen. So können Oberflächenreaktionen, wie sie z.B. in der heterogenen Katalyse von Bedeutung sind, sowie Gasphasenreaktionen über detaillierte Elementarreaktionen oder Globalreaktionen beschrieben werden. DETCHEM ermöglicht zum einen die Beschreibung von komplexen chemischen Reaktionen und Reaktoren aber auch Vorhersagen über den Reaktionsablauf, die Produktverteilung, den Umsatz und die Selektivität zu treffen. Das Fundament von DETCHEM bildet das sogenannte "Library Modul", welches eine Zusammenstellung von Routinen zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasphasenund Oberflächenreaktionen, Speziestransport und thermodynamischen Eigenschaften ist. Darauf aufbauend können verschiedene Strömungsmodule und damit unterschiedliche Reaktortypen definiert werden. So können kontinuierlich und diskontinuierlich betriebene Reaktoren, Rührkessel- und Strömungsreaktoren simuliert werden. Der PLUG-Code ist das einfachste Modell zur Simulation eines Strömungsreaktors. PLUG beschreibt eine pfropfenförmige Strömung in einem einzelnen Kanal des monolithischen Wabenkörpers und berücksichtigt dabei den 1-dimensionalen Speziestransport einer idealen Gasmischung während ablaufender Gasphasen- und Oberflächenreaktionen. Der Code CHANNEL beschreibt das 2-dimensionale Strömungsprofil eines zylindrischen Kanals und somit auch die radiale Änderung des Strömungsprofils. Auch hier werden Gasphasen- und Oberflächenreaktionen betrachtet. Dazu werden die Boundary-Layer-Gleichungen gelöst (vgl. Kap. 5.2.3). DETCHEM^{MONOLITH} berücksichtigt transiente Änderungen während katalytischer Reaktionen und kann 2- oder 3dimensional betrachtet werden. Der Code RESERVOIR bietet die Möglichkeit, eine transiente Speicherung oder Abscheidung von Spezies auf der Katalysatoroberfläche zu beschreiben und kann mit PLUG oder CHANNEL gekoppelt werden. Durch Kopplung von DETCHEM mit der kommerziellen Strömungssimulationssoftware FLUENT ist die Lösung der vollen Navier-Stokes-Gleichungen möglich.

Für die Experimente in der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich ein Strömungsreaktor bei hoher Strömungsgeschwindigkeit verwendet, so dass bei der Simulation der Experimente der Code PLUG in Kombination mit RESERVOIR verwendet werden kann (vgl. Kap. 5.3.2 / 3).

5.3.2 DETCHEM^{PLUG} - Beschreibung eines idealen Strömungsrohres

Im eindimensionalen Code PLUG wurden die Kontinuitäts-, Impuls- und Energieerhaltungsgleichungen soweit vereinfacht (vgl. Kap. 5.2.4), dass in PLUG keine radialen Gradienten berücksichtigt werden, da eine unendlich schnelle Diffusion der Spezies in radialer Richtung angenommen wird. Damit sind die Spezieskonzentration, die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperatur über den Rohrquerschnitt konstant und die Strömung in axialer Richtung kann als Pfropfen (englisch: Plug) beschrieben werden. Der anschauliche Vergleich des Navier-Stokes- und dem Boundary-Layer-Modell mit der Pfropfenströmung (Plug-Flow) ist in Abb. 5.2 gezeigt.



Abb. 5.2: Vergleich von verschiedenen Strömungsmodellen, Navier-Stokes-, Boundary-Layer-Modell sowie deren Vereinfachung über das PLUG-Flow-Modell [90]

Durch das Plug-Flow-Modell wird die Beschreibung des Strömungsprofils auf ein eindimensionales Problem mit einer Variablen, der axialen Koordinate *z*, reduziert. Die Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie sind für diese idealiserte Plug-Flow-Strömung in Gleichungen 5.34 bis 5.36 dargestellt. Nimmt man den Druck als konstant an, so kann zudem der Impulserhaltungsgleichung eliminiert werden.

5.3.3 DETCHEM^{RESERVOIR} - Beschreibung der Verkokung von Katalysatoren

Um transiente Prozesse, wie die Speicherung von Spezies an der Katalysatoroberfläche, numerisch beschreiben zu können, müssen die im Vergleich zu den schnell ablaufenden katalytischen Reaktionen langsamen Speicherprozesse aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen vom Strömungsfeld entkoppelt werden. Also muss die Zeitskala der Speicherung größer sein als die Verweilzeit der Gase innerhalb des Katalysatorkanals. Zur numerischen Beschreibung der transienten Speicherung von Spezies an einer Oberfläche wird der Code DETCHEM^{RESERVOIR} verwendet, der mit dem Code PLUG oder CHANNEL gekoppelt werden kann. RESERVOIR löst dabei für die betrachteten Oberflächenspezies die zeitabhängige Speziesgleichung 5.37:

$$\frac{dc_i^{\text{storage}}}{dt} = \dot{s}_i(c^{\text{gas}}, c^{\text{surf}}, c^{\text{storage}})$$
(5.37)

Dabei werden die Konzentrationen der Gasphasenspezies c^{gas} sowie der Oberflächenspezies c^{surf} von CHANNEL bzw. PLUG für den stationären Zustand berechnet. In Abb. 5.3 ist das Entkopplung der transienten Speicherung der stationären Prinzip der und Strömungsberechnung dargestellt. Für jeden Zeitschritt der Speichersimulation ruft DETCHEMRESERVOIR das Programm DETCHEM^{PLUG} oder DETCHEM^{CHANNEL} mit festgelegter Speicherkonzentration c^{storage} auf. Nach der erneuten Berechnung der Gasphasenund Oberflächenkonzentrationen im Katalysatorkanal werden diese Konzentrationen zum Programmteil DETCHEM^{RESERVOIR} zurückgegeben. Dort wird Gleichung 5.36 für einen vorgegebenen Zeitschritt erneut integriert und der Zyklus startet erneut.



Abb. 5.3: Darstellung der Kommunikation zwischen DETCHEM^{RESERVOIR} zur Speicherung von Spezies auf der Katalysatoroberfläche und der DETCHEM^{PLUG}-Simulation eines einzelnen Monolithkanals [78]

5.4 Simulation der Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodium-Wabenkatalysatoren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Simulation der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H bei einer Ofentemperatur von 650°C und einem S/C =1 dargestellt und mit dem Experiment (vgl. Kap. 4.2) verglichen. In Kap. 5.4.1 werden zunächst die verwendeten Reaktor- und Katalysatorkanalmodelle betrachtet. Dann folgen in Kap. 5.4.2 die Ergebnisse der numerischen Simulation der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei unterschiedlichen Temperaturen (650°C, 700°C, 750°C und 800°C). Dabei werden die Simulationen mit den experimentell gemessenen Daten verglichen. Für die hier betrachteten Experimente wurde ein frischer Katalysator verwendet, der lediglich vor Beginn dieser Messreihe im Luftstrom ($\Delta T = 20$ K/min und T_{max} = 700°C) abgebrannt wurde. Kapitel 5.4.3 zeigt einen Überblick zum Umsatz, Ausbeute und Selektivitäten während der Wasserdampfreformierung von Erdgas in Abhängigkeit von der Temperatur (650°C – 800°C).

5.4.1 Verwendetes Reaktor- und Katalysatormodell

Zur Simulation der Wasserdampfreformierung von Erdgas über monolithische Wabenkatalysatoren müssen der im Experiment verwendete Strömungsreaktor sowie der Katalysator in ihren Abmessungen und den experimentell verwendeten Randbedingungen, wie die Gasgeschwindigkeit, das Temperaturprofil usw. in die Software DETCHEM

übertragen werden. Die gewählten Parameter werden im Folgenden beschrieben (Vgl. auch Kap. 4.1 und 4.2). Zunächst seien in Abb. 5.4 das Modell des verwendeten Reaktors sowie die Positionierung des Katalysators darin gezeigt. Das verwendete Quarzglasrohr wird auf einer Gesamtlänge von 0.23 m betrachtet und weist einen konstanten Innendurchmesser $d_i = 0.0212$ m auf. Die Edukte Erdgas und Wasserdampf werden in einem molaren Verhältnis von 1:1 und unverdünnt dosiert.



Abb. 5.4: Simulationsmodell des experimentell verwendeten Quarzglasreaktors mit Katalysator (SEC_2)

Zur Simulation wird der Reaktor in drei Zonen aufgeteilt: SEC_1, SEC_2 und SEC_3. Nach der Eingangszone (SEC_1) mit einer Länge von 15 cm, erreichen die Eduktgase bei einer Temperatur von 650°C den Katalysatorbereich (SEC_2, Länge = 1 cm). Der Katalysatorzone nachgeschaltet ist SEC_3 mit einer Länge von 7 cm. Die Bereiche SEC_1 und SEC_3 tragen nur unwesentlich zum Umsatz der Edukte während der Wasserdampfreformierung bei, jedoch finden hier Gasphasenreaktionen der im Erdgas enthaltenen kurzkettigen Kohlenwasserstoffe (beispielsweise C_2H_6 und C_3H_8 in SEC_1) und Reaktionen von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen bzw. gebildeten Kohlenwasserstoffen (beispielsweise C_2H_4 und C_3H_6 in SEC_3) statt. Daher werden zusätzlich zum Katalysatorbereich (SEC_2) in der Simulation auch SEC_1 und SEC_3 betrachtet. In SEC_1 und SEC_3 werden ausschließlich Gasphasenreaktionen betrachtet, währenddessen in SEC_2 nur Oberflächenreaktionen berücksichtigt werden. Im Experiment wurde die trockene Strömung gemessen, da das im Abgasstrom enthaltene Wasser den Analysegeräten geschadet hätte. Daher wird für die Auswertung der Simulationsergebnisse das Wasser herausgerechnet.



Abb. 5.5: Simulationsmodell eines einzelnen Katalysatorkanals (SEC 2)

Für die Simulation der Wasserdampfreformierung von Erdgas über den verwendeten rhodiumbeladenen Wabenkatalysator wurde ein einzelner Kanal betrachtet, der schematisch in Abb. 5.5 dargestellt ist. Dort sind die Randbedinungen der Simulation, wie die Gaszusammensetzung, die Raumgeschwindigkeit der Gase und das verwendete Temperaturprofil zu erkennen. Die hier betrachtete Katalysatorzone entspricht dem Bereich "SEC_2" in Abb. 5.4. Die Länge des simulierten Kanals beträgt 10 mm bei einem Kanaldurchmesser von 0.954 mm. Die Wasserdampfreformierung von Erdgas wurde im Experiment mit einem molaren "Steam-to-Carbon"-Verhältnis S/C = 1 durchgeführt, so dass für die Simulation ein Molenbruch X_i von Erdgas und Wasser von jeweils 0.5 eingestellt wurde. Die Eduktgase strömen bei einer Temperatur von 650°C und einer Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity. GHSV) von 16.000 h⁻¹ (berechnet für 25°C) in den Katalysatorkanal. Die GHSV ist nach Gl. 5.38 definiert als der Gesamtvolumenstrom $V(Punkt)_{res}$ [dm³/h] pro Katalysatorvolumen V_{Kat} [dm³].

$$GHSV = \frac{V(Punkt)_{ges}}{V_{Kat}}$$
(5.38)

Aufgrund der im Experiment am Katalysator beobachteten Temperaturreduktion durch die Endothermie der Wasserdampfreformierung auf etwa 550°C wurde dieser Temperaturverlauf auch in der Simulation berücksichtigt. Dieser wird idealisiert als linearer Temperaturabfall von 650°C auf 550°C angenommen. Nach der Katalysatorzone wird eine isotherme Zone von 550°C angenommen (SEC_3).

5.4.2 Verwendete Mechanismen

Die Wasserdampfreformierung von Erdgas wurde im Temperaturbereich von 650°C-800°C und einem S/C-Verhältnis von 1 analog zu den durchgeführten Experimenten (vgl. Kap. 4.2) mit der Software DETCHEM^{PLUG} numerisch simuliert. Dafür wurden ein Oberflächenmechanismus sowie zwei Gasphasenmechanismen verwendet.

a) Oberflächenmechanismus

Der verwendete C₁-Oberflächenmechanismus besteht aus 44 Elementarreaktionen zwischen den Spezies CH₄, H₂O, H₂, O₂, CO, CO₂ sowie deren Zerfallsprodukten und basiert auf dem 2009 veröffentlichten Oberflächenmechanismus, der in der Arbeitsgruppe für die Wasserdampfreformierung von Hexadekan über Rh/CeO₂-Katalysatoren entwickelt wurde [32]. Dieser Mechanismus wurde für die Beschreibung der Wasserdampfreformierung von Erdgas um Globalreaktionen zur katalytischen Zersetzung der im Erdgas enthaltenen Alkane erweitert [36, 37].

b) Gasphasenmechanismen

Zur Beschreibung der zusätzlich zu den Oberflächenreaktionen ablaufenden Gasphasenreaktionen wurden zwei verschiedene Mechanismen getestet. Zum einen der Gasphasenmechanismus von Golovitchev et al. [91], welcher für die Beschreibung der Oxidation von n-Heptan und iso-Oktan entwickelt wurde und aus 690 Gasphasenreaktionen

zwischen 130 Spezies besteht. Der zweite verwendete Mechanismus wurde von Curran et al. [92] für die Oxidation von Erdgas für einen weiten Temperatur- und Druckbereich entwickelt und beschreibt die Reaktionen zwischen 289 Spezies über 3128 Gasphasenreaktionen. Der Mechanismus wurde evaluiert an CH_4/C_3H_8 -Mischungen an Luft in der Zusammensetzung von 90% $CH_4 / 10\% C_3H_8$ sowie 70% $CH_4 / 30\% C_3H_8$ im Temperaturbereich von 465-1277 bei Drücken von 10-30 bar.

5.4.3 Produktverteilung in Experiment und Simulation bei 650°C- 800°C

Um eine Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse mit dem Experiment zu ermöglichen, wird das Wasser in den Simulationen herausgerechnet, da in den durchgeführten Experimenten die getrocknete Gasströmung gemessen wurde.

a) Simulation mit dem Oberflächenmechanismus[32] und Golovitchev-Mechanismus[91]

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchung der Wasserdampfreformierung im direkten Vergleich zwischen Experiment und Simulation für die Temperaturen 650°C, 700°C, 750°C und 800°C dargestellt. Abbildung 5.6a zeigt die Konzentration der Hauptprodukte der Wasserdampfreformierung (H2, CO und CO2) sowie den Verlauf des Edukts CH4. Der experimentell gemessene CH₄-Wert bei 650°C ist aufgrund der hohen CH₄-Konzentration und damit der Sättigung des Detektors des FT-IRs als fehlerhaft zu bewerten und wurde daher an den Verlauf der experimentell gemessenen CH4-Konzentrationen bei höheren Temperaturen angefittet. Im Vergleich mit der experimentell gemessenen trockenen Strömung zeigt die Simulation eine gute Übereinstimmung für die Produktgaszusammensetzung von CO über den gesamten Temperaturbereich, sowie für H₂ bis etwa 700°C. Für CO₂, welches über die Wassergasshift-Reaktion gebildet wird, stimmt der sinkende Trend mit steigender Temperatur in Experiment und Simulation gut überein, jedoch ergibt sich eine konstante Unterschätzung Produktkonzentration 40%. die Nebenprodukte der von etwa Für der Wasserdampfreformierung von Erdgas - C₂H₄ und C₃H₆ - gibt die Simulation lediglich den Anstieg der C₂H₄ und C₃H₆ Spezieskonzentration mit steigender Temperatur wieder. Die Molenbrüche werden jedoch in der Simulation um zwei Größenordnungen im Vergleich zum Experiment deutlich überschätzt (Abb. 5.6b). Im verwendeten detaillierten C₁-Oberflächenmechanismus sind detaillierte Reaktionen der C₂-, und C₃-Spezies nicht enthalten, sondern diese sind nur über zusätzliche globale Reaktionen beschrieben worden. Des Weiteren ist die Kohlenstoffabscheidung auf der Katalysatoroberfläche nicht berücksichtigt, welche ebenfalls für die niedrige im Experiment gemessene Gasphasenkonzentration verantwortlich sein könnte. Hier wird deutlich, dass eine detaillierte Beschreibung der Reaktionen der C₂- und C₃-Spezies noch notwendig ist, sowie dass die Beschreibung der Kohlenstoffabscheidung in den vorhandenen Mechanismen fehlt und ebenfalls berücksichtigt werden sollte.



Abb. 5.6: Produktverteilung bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei verschiedenen Temperaturen (650°C-800°C), Vergleich von Experiment und Simulation (detaillierter C_1 -Oberflächenmechanismus [32, 36] und Gasphasenmechanismus nach Golovitchev [91]), a) CH_4 und Hauptprodukte H_2 , CO, CO₂, b) Nebenprodukte C_2H_4 , C_3H_6

b) Simulation mit dem Oberflächenmechanismus [32] und Curran-Mechanismus [92]

Da die Reaktionen bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas hauptsächlich an der Katalysatoroberfläche ablaufen, führt eine Veränderung des Gasphasenmechanismus nicht zur wesentlichen Veränderung der an der Oberfläche ablaufenden Bildung der Hauptprodukte. Daher werden hier nur die Nebenprodukte der Wasserdampfreformierung von Erdgas betrachtet. Genauer werden die Produkte der Dehydrogenierung der im Erdgas enthaltenen Alkane C_2H_6 und C_3H_8 , nämlich C_2H_4 und C_3H_6 im Experiment und Simulation verglichen. Der Curran-Mechanismus sagt ebenfalls die Molenbrüche für die C_2H_4 - Bildung quantitativ nicht voraus.



Abb. 5.7: Produktverteilung bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei verschiedenen Temperaturen (650°C-800°C), Vergleich von Experiment und Simulation (detaillierter C_1 -Oberflächenmechanismus [32, 36] und Gasphasenmechanismus nach Curran[92], Nebenprodukte C_2H_4 , C_3H_6

c) Fehlerbetrachtung bei der Simulation der Spezieskonzentration von C₂H₄ und C₃H₆

Beide betrachteten Mechanismen sagen die Molenbrüche für die C₂H₄- Bildung quantitativ nicht voraus. Es liegen etwa zwei Größenordnungen zwischen den experimentell gemessenen und den per Simulation vorhergesagten C₂H₄ und C₃H₆-Konzentrationen. Hier zeigt sich, dass eine detaillierte Beschreibung der Reaktionen der C₂- und C₃-Spezies noch aussteht, ebenso wie die Beschreibung der Kohlenstoffabscheidung, die ebenfalls berücksichtigt werden sollte.

d) Simulation mit dem Oberflächenmechanismus [32], Curran-Mechanismus [92] und Erweiterung durch Globalreaktionen zur Adsorption und Cracken von C_2H_4 und C_3H_6

Da die Simulationen der Wasserdampfreformierung von Erdgas in Kap. 5.4.3 a) und b) gezeigt haben, dass mit den vorhandenen Oberflächen [32]- und Gasphasenreaktionsmechanismen (Golovitchev [91] und Curran [92]) die Bildung von C_2H_4

und C_3H_6 quantitativ nicht vorhergesagt werden kann, wurden testweise zusätzliche Globalreaktionen eingefügt. Diese Globalreaktionen beschreiben die Adsorption und das Cracken der Spezies C_2H_4 und C_3H_6 auf der Katalysatoroberfläche und sind im Anhang A2 mit Gl. 4 und 5 dargestellt. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 5.8 gezeigt. Es ist eine deutliche Verbesserung der Übereinstimmung von Experiment und Simulation zu erkennen, so dass durch Anpassen dieser Globalreaktionen die C_2H_4 und C_3H_6 -Konzentrationen optimiert werden können.



Abb. 5.8: Vergleich von Experiment und Simulation (Curan und Globalreaktion für Adsorption und Cracken von C_2H_4 und C_3H_6 am Katalysator): Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C (getrocknete Strömung), Nebenprodukte

5.4.4 Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Der Umsatz ist definiert über Gl. 5.39, in der die molaren Ströme des Brennstoffes, die dem Reaktor zugeführt werden (\dot{n}_{Fuel}^{In}), sowie die molaren Ströme im Abgas des Reaktors (\dot{n}_{Fuel}^{Out}) berücksichtigt werden.

$$X_{i} = \frac{\dot{n}_{\text{Fuel}}^{\text{In}} - \dot{n}_{\text{Fuel}}^{\text{Out}}}{\dot{n}_{\text{Fuel}}^{\text{In}}}$$
(5.39)

Dabei ist \dot{n} gemäß Gl. 5.40 definiert als Produkt aus dem Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} und dem Molenbruch x_i der Spezies *i*.

$$\dot{n} = V_{\text{ges}} x_i \tag{5.40}$$

Der Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} wird über die Gasgeschwindigkeit u [m/s] aus dem Detchem-Output-File sowie der durchströmten Querschnittsfläche des Katalysators ($A_{Open} = 0.00034 \text{m}^2$) über Gl. 5.41 berechnet.

$$\dot{V}_{\rm ges} = u * A_{\rm Open} \tag{5.41}$$

Über das ideale Gasgesetz kann dann die Gesamtströmung in mol/min berechnet werden. Die Simulation der Umsätze während der Wasserdampfreformierung von Erdgas (vgl. Tabelle 5.1) zeigt bei 650°C einen Methanumsatz von 24% sowie einen Wasserumsatz von 44%, obwohl die beiden Edukte nahezu im stöchiometrischen Verhältnis dosiert wurden. Der erhöhte Wasserumsatz ist auf die Wasserdampfreformierung der weiteren im Erdgas enthaltenen Alkane sowie auf die Wassergas-Shift-Reaktion zurückzuführen. Bei 700°C zeigt die Simulation einen Anstieg des CH₄-Umsatzes auf 35% und des H₂O-Umsatzes auf 58%. C_2H_6 wird zu 95% umgesetzt, währenddessen C_3H_8 und C_4H_{10} vollständig umgesetzt werden. Wird die Temperatur auf 750°C erhöht, so erhöhen sich der Methanumsatz auf 48% sowie der Wasserumsatz auf 65%. Die C_2 - C_4 -Alkane werden nahezu vollständig umgesetzt. CH₂O wird nun zu 50% umgesetzt. Bei 800°C steigt der CH₄-Umsatz weiter auf 63%, während der H₂O-Umsatz bei 72% liegt. Die C_2 - C_4 -Alkane werden nahezu vollständig umgesetzt.

Spezies	XCH ₄	XH ₂ O	XC ₂ H ₆	XC ₃ H ₈	XC ₄ H ₁₀	XCH₂O
650°C	0.25	0.45	0.71	0,95	0.97	0.22
700°C	0.36	0.59	0.95	1,00	1.00	0.35
750°C	0.48	0.65	0.99	1,00	1.00	0.52
3°008	0.64	0.72	0.96	1,00	1.00	0.71

Tab. 5.1: Umsatz der einzelnen Erdgaskomponenten bei der Wasserdampfreformierung über Rhodiumkatalysatoren bei 650 – 800°C (Simulation mit dem Golovitchew-Mechanismus)

Die **Ausbeute** ist definiert als Anteil einer Spezies *i*, der bezogen auf den Input an Brennstoff in den Reaktor, bei einer Reaktion produziert wird (Gl. 5.42).

$$Y_P^H = \frac{v_P^H \dot{n}_P}{v_{\text{Fuel}}^H \dot{n}_{\text{Fuel}}^{\text{In}}}$$
(5.42)

Eine H-Ausbeute von $Y_p^H = 0.6$ bezogen auf CH₄ bedeutet, dass vom zugeführten Edukt CH₄ 60% in H₂ umgesetzt wurden. In Tabelle 5.2 sind die simulierten H-, CO- und CO₂-Ausbeuten (nach Gl. 5.42) – bezogen auf den Brennstoff Erdgas- also auf alle enthaltenen Kohlenwasserstoffe (KW), im Temperaturbereich von 650°C bis 800°C dargestellt.

Ausbeute	$Y^{H}_{H_2}$ / KW	Y_{CO}^C / KW	$Y^{ C}_{CO_2}$ / KW
650°C	0.33	0.13	0.09
700°C	0.48	0.19	0.11
750°C	0.59	0.27	0.10
800°C	0.75	0.39	0.07

Tab. 5.2: *H*-, *CO*- und *CO*₂-*Ausbeute bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas über* Rh/Al_2O_3 -*Wabenkatalysatoren bei* 650 – 800°C (Simulation, Golovichew-Mechanismus)

Die **Selektivität** (Gl. 5.43) beschreibt den Anteil einer Produktspezies – nicht wie bei der Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte – sondern bezogen auf die umgesetzte Brennstoffmenge.

$$S_{\rm Fuel}^{H} = \frac{v_{P}^{H} \dot{n}_{P}^{H_{2}}}{v_{\rm Fuel}^{H} \left(\dot{n}_{\rm Fuel}^{\rm In} - \dot{n}_{\rm Fuel}^{\rm Out} \right)}$$
(5.43)

Eine H-Selektivität bezogen auf CH₄ von $S_{CH_4}^H = 0.6$ bedeutet, dass vom bei der Reaktion umgesetzten CH₄ 60% in H₂ überführt wurde, während 40 % in andere Produkte umgesetzt wurden.

Bezieht man das eingesetzte H_2O in die Berechnung der Selektivität nicht mit ein, so können Selektivitäten > 1.0 entstehen. In Tabelle 5.3 sind die Wasserstoff-, CO- und CO₂-Selektivitäten bezogen auf den Brennstoff Erdgas, also auf alle enthaltenen KW sowie zusätzlich bezogen auf H_2O im Temperaturbereich von 650°C bis 800°C dargestellt.

Selektivität	S_H/KW	S_H / KW+H ₂ O	S_CO / KW	S_CO2 / KW
650°C	1.68	0.92	0.56	0.39
700°C	1.65	0.93	0.58	0.35
750°C	1.51	0.92	0.63	0.24
800°C	1.38	0.91	0.69	0.13

Tab. 5.3: *H*-, *CO*- und *CO*₂-Selektivität bei der Wasserdampfreformierung über Rhodiumkatalysatoren bei 650 – 800°C (Simulation)

In Abb. 5.9 sind die Umsätze der einzelnen Komponenten im untersuchten Erdgas Nordsee H während der Wasserdampfreformierung bei Temperaturen zwischen 650 und 800°C dargestellt (vgl. Tab. 5.1).



Abb. 5.9: Umsatz während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H im Temperaturbereich von 650 - 800 °C. mit S/C =1 (Simulation)

In Abb. 5.10 und 5.11 sind die Simulationen der Ausbeuten und Selektivitäten während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H im Temperaturbereich von 650 °C – 800 °C graphisch aufgetragen (vgl. Tabellen 5.2 und 5.3).



Abb. 5.10: *H*-, *CO*-, *CO*₂-Ausbeuten während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee *H* im Temperaturbereich von $650 - 800^{\circ}$ C. mit S/C = 1 (Simulation)



Abb. 5.11: *H*-, *CO*-, *CO*₂-Selektivitäten (KW) während der Wasserdampfreformierung von Erdgas Nordsee H im Temperaturbereich von $650 - 800^{\circ}$ C. mit S/C = 1 (Simulation)

5.5 Simulation der Wasserdampfreformierung in der Gasphase

5.5.1 Verwendetes Reaktormodell

Um die bei der Wasserdampfreformierung zusätzlich zu den Oberflächenreaktionen ablaufenden Gasphasenreaktionen separat zu untersuchen, wurde die Wasserdampfreformierung von Erdgas auch in der Gasphase, also ohne Katalysator, durchgeführt (vgl. Kap. 4.3). In den Experimenten wurde dafür ein leeres Quarzglasrohr verwendet. Die Abmessungen sowie Randbedingungen für die Simulation der Wasserdampfreformierung in der Gasphase sind in Abb. 5.12 gezeigt. Die Edukte Erdgas und H₂O strömen im unimolekularen Verhältnis unverdünnt in den Reaktor mit der Länge von 23 cm und einem Durchmesser von 2.12 cm ein.



Abb. 5.12: Simulationsmodell des Reaktors zur Unterssuchung der Wassserdampfreformierung von Erdgas in der Gasphase

Das hier verwendete Temperaturprofil wurde im inertgasdurchströmten Reaktor ($\Phi_{Ar} = 1$ l/min) gemessen. Es stellt also das Temperaturprofil des Ofens mit Gasströmung dar, ohne die Temperaturänderungen durch chemische Reaktionen zu berücksichtigen. Dieses Profil kann hier zur Beschreibung des Temperaturverlaufes verwendet werden, da aus Experimenten (vgl. Kap. 4.3) bekannt ist, dass ein Umsatz von Erdgas und Wasser in der Gasphase praktisch nicht stattfindet. Daher können Temperaturänderungen durch das endotherme Verhalten der Wasserdampfreformierung vernachlässigt werden. Mittels DETCHEM^{ADIABAT} konnte die Temperaturänderung aufgrund des Umsatzes der Edukte und der Bildung der Produkte auf $\Delta T = -5.6^{\circ}$ C bestimmt werden.

5.5.2 Wasserdampfreformierung in der Gasphase bei 650°C

Zusätzlich zur Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodiumkatalysatoren (Kap. 4.2 und 5.4) wurden reine Gasphasenexperimente ohne Katalysator im leeren Quarzglasrohr durchgeführt, um Effekte von Gasphasenreaktionen abzuschätzen (vgl. Experimente in Kap. 4.3). Im Folgenden ist die Simulation dieser Experimente über zwei verschiedene Gasphasenmechanismen (Golovitchev et al. [91] und Curran et al. [92, 93]) beschrieben. In den Simulationen zeigt sich, dass die in der Gasphase entstehenden Spezies H₂, CH₂O gut sowie die Spezies C₂H₄ und C₃H₆ sehr gut mit dem Curran-Mechanismus wiedergegeben werden können (vgl. Tab. 5.4). Die Spezies C₂H₄ und C₃H₆ entstehen in der Gasphase im Konzentrationsbereich von 2500 ppm bzw. 800 ppm und sind Vorläufer für die Verkokung der Katalysatoren. In Kap. 5.6 wird die Verkokung der Katalysatoren unter anderem über C₂H₄ untersucht und diskutiert.

	Zusammensetzung Eduktgas	Zusammensetzung Produktgas im Experiment	Zusammensetzung Produktgas in Simulation_Golov	Zusammensetzung Produktgas in Simulation_Curran
CH₄	0.428100	-	0.852196	0,853868
H ₂ O	0.500000	-		
H ₂	0.000450	0.002255	0.005460	0,003792
со	0.000001	0.000075	0.000230	0,000474
CO ₂	0.005950	0.006151	0.011840	0,011861
C ₂ H ₆	0.041850	-	0.079692	0,081722
C ₃ H ₈	0.009250	-	0.017519	0,017446
C4H10	0.002000	-	0.003654	0,003647
CH ₂ O	0.001228	0.001608	0.002214	0,001890
C₂H₄	0.000000	0.002542	0.004407	0,002205
C ₃ H ₆	0.000000	0.000804	0.000564	0,000831
N ₂	0.011171	-	0.022224	0,022264

Tab. 5.4: Edukt- und Produktgaszusammensetzung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas in der Gasphase bei T = 650°C und S/C = 1. Vergleich von Experiment und Simulation mit dem Golovitchev- und Curran-Mechanismus [91] und [92]

In Abb. 5.13 sind die Ergebnisse der Simulation der Gasphasenreaktionen bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas entlang eines einzelnen Katalysatorkanals dargestellt. Betrachtet wird der Umsatz von C_2H_6 und C_3H_8 sowie die Bildung der Verkokungsprecursoren C_2H_4 und C_3H_6 . In 5.13a sind die Simulationsergebnisse mit dem Golovitchev-Mechanismus dargestellt, währenddessen 5.13b die Ergebnisse mit dem Curran-Mechanismus zeigt.

Für die Spezies C_2H_4 und C_3H_6 zeigt die Simulation der Wasserdampfreformierung in der Gasphase im Vergleich zur Simulation derselben Reaktion über Rhodiumkatalysatoren eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Das bedeutet, dass die hohe Abweichung in der C_2H_4 und C_3H_6 -Spezieskonzentration zwischen Experiment und Simulation bei der Kombination von Gasphasen- und Oberflächenreaktionsmechanismen (Kap. 5.4.3) nicht auf Fehler innerhalb des Gasphasenreaktionsmechanismus zurückzuführen ist. Die Ursache für die hohe Abweichung der C_2H_4 und C_3H_6 -Spezieskonzentration zwischen Experiment und Simulation stellt also der Oberflächenreaktionsmechanismus bzw. die Wechselwirkung zwischen Oberflächen – und Gasphasenreaktionsmechanismus dar. Vermutlich werden in der Simulation die Cracking-Reaktionen der Alkane C_2H_6 , C_3H_8 und C_4H_{10} zu C und H zu stark berücksichtigt, so dass über Gasphasenreaktionen die Dehydrierungsprodukte C_2H_4 und C_3H_6 im Übermaß entstehen.



Abb. 5.13: Molenbruch und Umsatz von C_2H_6 und C_3H_8 während der Wasserdampfreformierung von Erdgas in der Gasphase bei $T = 650^{\circ}C$ und S/C = 1, Bildung von C_2H_4 und C_3H_6 a) Simulation mit dem Golovitchev-Mechanismus [91], b) Simulation mit dem Curran-Mechanismus [92]

5.6 Simulation der Verkokung von Rh/Al₂O₃-Katalysatoren

5.6.1 Modellentwicklung

Verkokung von Rh/Al₂O₃-Katalysatoren während der Umsetzung Um die von Kohlenwasserstoffen abhängig von der Reaktionszeit über numerische Simulationen beschreiben zu können, musste ein anderer Simulationsansatz als in DETCHEM^{PLUG} genutzt werden. Die mittels DETCHEM^{PLUG} (Kap. 5.4.) durchgeführten Simulationen beschreiben die Molenbrüche der Oberflächenspezies im stationären Gleichgewicht mit der Gasphase. Zur Beschreibung der zeitabhängigen Verkokung musste ein Übergang zu einer transienten Simulation geschaffen werden. Dafür wurde die Software DETCHEM^{RESERVOIR} (Kap. 5.3.3) verwendet. Bisher wurden mittels DETCHEM^{RESERVOIR} die Speicherung von Spezies auf der Katalysatoroberfläche [94], sowie die Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase auf Kohlenstoffoberflächen simuliert. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun die Verkokung von Rh/Al2O3-Katalysatoren mittels Gasphasen- und Oberflächenmechanismen numerisch beschrieben werden. Dazu wurden bestehende Gasphasenmechanismen kombiniert mit neuen Oberflächenmechanismen.

Zur Beschreibung der Verkokung sollte ein Modell entwickelt werden, welches über detaillierte bzw. globale Reaktionsmechanismen die Verkokung von Rh/Al₂O₃-Katalysatoren beschreibt. Dabei sollten Gasphasen- und Oberflächenreaktionen berücksichtigt werden. Zunächst wurden Experimente durchgeführt, welche die Basis für die Entwicklung sowie die Möglichkeit zur Validierung des Verkokungsmodells darstellten. Dazu wurden zunächst die Experimente zur Verkokung während der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei niedrigen Temperaturen und kleinen S/C-Verhältnissen (Kap. 4.2) betrachtet und die Produktgaszusammensetzung analysiert. Durch die numerische Simulation der Wasserdampfreformierung von Erdgas konnten die Experimente validiert sowie weitere Informationen zur Produktgaszusammensetzung erhalten werden (Kap. 5.4 und 5.5). Die Kinetik der Kohlenstoffabscheidung durch die bei der Wasserdampfreformierung entstehenden – aus der Literatur bekannten – Verkokungsprecursoren C₂H₄ und CO wurde in weiteren Experimenten untersucht (vgl. Kap. 4.4). Dabei wurden über die katalytische Zersetzung von C₂H₄ und CO in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen und die anschließende Oxidation des verkokten Katalysators die auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoffmenge quantifiziert.

Als Grundlage für die Beschreibung der Kohlenstoffabscheidung aus C_2H_4 wurden die von Li et al. [7, 8] postulierten Abscheidemodelle und Kinetiken aus den Spezies C_2H_2 , C_2H_4 und C_6H_6 auf Basis von Globalreaktionen verwendet. Für jede Spezies wurde dabei jeweils eine Globalreaktion für die Absorption, die Desorption und die Abscheidung von Kohlenstoff, also der Dissoziation der Moleküle auf der Katalysatoroberfläche definiert. Des Weiteren wurde eine Globalreaktion für die Hemmung der Kohlenstoffabscheidung durch H₂ berücksichtigt (vgl. Kap. 5.6.2). Für die Kohlenstoffabscheidung aus CO wurde in der Arbeitsgruppe ein neuer Reaktionsmechanismus auf Basis vorhandener kinetischer Daten entwickelt (vgl. Kap. 5.6.3). Im Hinblick auf die Realisierung der Simulation der Wasserdampfreformierung und gleichzeitiger Verkokung der Katalysatoren wurden in den verwendeten Reaktionsmechanismen nicht die Rhodiumpartikel oder das umgebende Supportmaterial (Al₂O₃) mit Kohlenstoff bedeckt, sondern die imaginäre Oberfläche "*". Diese zusätzlich definierte Oberfläche weist die chemischen und thermodynamischen Eigenschaften von Kohlenstoff auf. Die Einführung dieser zweiten Oberfläche war notwendig, da sonst in der Simulation die Kohlenstoffabscheidung auf den Rhodiumpartikeln direkt zur Deaktivierung des Katalysators durch Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche geführt hätte.

5.6.2 Katalytische Zersetzung von C₂H₄ auf Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren

Um die Verkokung von technischen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren während der Wasserdampfreformierung von Erdgas in einem Modell zu beschreiben, wurde der Einfluss der Spezies C₂H₄ auf die Verkokungsgeschwindigkeit experimentell untersucht (vgl. Kap. 4.4.2). Zunächst wurden Experimente zur Wasserdampfreformierung von Erdgas durchgeführt und dabei die Bildung von C2H4 bereits bei einer Temperatur von 650 °C identifiziert. Dabei wurde C₂H₄ sowohl bei katalytischen Reaktionen als auch in der Gasphase gebildet (vgl. Kap. 4.3, sowie Kap. 5.5.2). Aus diesen Wasserdampfreformierungsexperimenten wurde geschlossen, dass C₂H₄ in Gasphasenreaktionen über die Dehydrierung des im Erdgas enthaltenen C₂H₆ gebildet wird. Bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas bei einer Ofentemperatur von 650 °C betrug die Ausgangstemperatur des Katalysators im Experiment etwa 550 °C. Um detaillierte Informationen zur Kinetik der Verkokung des Rh-Katalysators durch C₂H₄ zu bekommen, wurde bei dieser Temperatur (550 °C) gezielt Kohlenstoff aus der Spezies C2H4 abgeschieden. Dazu wurden über die katalytische Zersetzungen von C₂H₄ technisch verwendete Rh/Al₂O₃-Katalysatoren für jeweils 20 min verkokt und danach jeweils abgebrannt um die abgeschiedene Kohlenstoffmenge zu quantifizieren. Weitere experimentelle Details sind in Kap. 4.5 zu finden.

Um die durchgeführten Experimente mittels numerischer Simulation zu beschrieben, wird ein in der Arbeitsgruppe entwickelter Kohlenstoffabscheidungs-Mechanismus von Hr. Dr. Li verwendet, welcher die Adsorption, die Desorption, sowie die Zersetzung der Spezies C₂H₂, C₂H₄ und C₆H₆ zu Oberflächenkohlenstoff über Globalreaktionen beschreibt (vgl. Anhang A.4). Da aus Pyrolyseexperimenten von Kohlenwasserstoffen eine Hemmung der Kohlenstoffabscheidung durch die Adsorption den Kanten von H2 an der Abscheideoberfläche bekannt ist [7, 95], wird die Adsorption und Desorption von H₂ über Globalreaktionen ebenfalls berücksichtigt. Zusätzlich wurde getestet, in wie fern Gasphasenreaktionen von Alkenen zur Pyrolyse in der Gasphase und damit zur Abscheidung von Kohlenstoff führen. Dazu wurde ein Pyrolyse-Mechanismus, welcher in der Arbeitsgruppe für die Pyrolyse von Alkenen entwickelt wurde, verwendet [9].

Zur Simulation der Kohlenstoffabscheidung aus C_2H_4 wurde die transiente Software DETCHEM^{RESERVOIR} verwendet und dazu der Kohlenstoffabscheidungs-Mechanismus von Li gekoppelt mit dem Pyrolysemechanismus [9]. Abbildung 5.14 zeigt das verwendete

Simulationsmodell zur Untersuchung der Verkokung von technischen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren durch die katalytische Zersetzung von C₂H₄. Dabei strömt die Gasmischung aus C₂H₄ verdünnt mit N2 in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen und mit variierenden Raumgeschwindigkeiten (GHSV) bei einer Temperatur von 550 °C in den Katalysatorkanal mit dem Durchmesser von 0.954 mm. Der Katalysatorbereich ist in der Mitte der Abbildung dunkelgrau gekennzeichnet. Vor dem Erreichen des Katalysators sowie nach Austritt aus dem Katalysator können in den C₂H₄/N₂-Mischungen zusätzlich Gasphasenreaktionen ablaufen.



Abb. 5.14: Simulationsmodell des Katalysatorkanals zur Untersuchung der Verkokung von technischen Rh/Al_2O_3 -Katalysatoren durch die katalytische Zersetzung von C_2H_4 mit der Software DETCHEM^{RESERVOIR}

In Abb. 5.15 sind die experimentell abgeschiedenen Kohlenstoffmengen bei der katalytischen Zersetzung von C_2H_4 bei 550°C in einer Zeit von 20 min, in Abhängigkeit von der C_2H_4 -Eingangskonzentration, die zwischen 0.07 vol.-% und 1.13 vol.-% variiert, gezeigt.



Abb. 5.15: Katalytische Zersetzung von C_2H_4 auf technischen Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren, Vergleich von numerischen Simulationen mit DETCHEM^{RESERVOIR} und dem Experiment

Die experimentell gemessenen Kohlenstoffmengen werden verglichen mit den Simulationsergebnissen für die in den Experimenten verwendeten Prozessparameter. Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, wobei die mittlere Abweichung bei 0.09 mmol Kohlenstoff pro 20 min liegt.

5.6.3 Katalytische Zersetzung von CO auf Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren

Neben der Kohlenstoffabscheidung durch die Zersetzung von C_2H_4 trägt die katalytische Zersetzung von CO ebenso zur Verkokung bei. Zu deren Untersuchung wurde analog zu den Experimenten in Kap. 4.4.3 die katalytische Zersetzung von CO bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen aber konstanter Temperatur von 550°C und einer Zeit von 20 min durchgeführt und anschließend jeweils die abgeschiedenen Kohlenstoffmengen über die TPO quantifiziert (vgl. Kap. 4.4.3).

Um diese Experimente numerisch beschreiben zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe ein Reaktionsmechanismus zur Abscheidung von Kohlenstoff aus CO über die katalytische Zersetzung von CO entwickelt [96]. Dieser Oberflächenmechanismus besteht aus 9 Elementarreaktionen (vgl. Anhang A.5), die die Adsorption und Desorption von CO und CO₂ sowie die Zersetzung zu elementarem C und O und Oberflächenreaktionen dieser Spezies beschreiben. Es wird eine Reaktion definiert, die zur Abscheidung von Kohlenstoff auf der imaginären Katalysatoroberfläche CCC führt. Die Ergebnisse dieser Simulation wurden an den durchgeführten Experimenten getestet und validiert.

Abbildung 5.16 zeigt das verwendete Simulationsmodell zur Untersuchung der Verkokung von technischen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren durch die katalytische Zersetzung von CO. Dabei die Gasmischung aus CO verdünnt mit N_2 in unterschiedlichen strömt Konzentrationsbereichen und mit variierenden GHSV bei einer Temperatur von 550 °C in den Katalysatorkanal mit dem Durchmesser von 0.954 mm. Der Katalysatorbereich ist in der Mitte der Abbildung dunkelgrau gekennzeichnet. Gasphasenreaktionen vor oder nach dem Katalysator werden nicht berücksichtigt.



Abb. 5.16: Simulationsmodell des Katalysatorkanals zur Untersuchung der Verkokung von technischen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren durch die katalytische Zersetzung von CO mit der Software DETCHEM^{RESERVOIR}

In Abb. 5.17 sind die experimentell gemessenen abgeschiedenen Kohlenstoffmengen bei der katalytischen Zersetzung von CO bei 550°C und einer Zeit von 20 min, in Abhängigkeit von der CO-Eingangskonzentration gezeigt. Sie werden verglichen mit zwei verschiedenen Versionen des neu entwickelten, detaillierten Reaktionsmechanismus Kohlenstoffabscheidung aus CO. Für die simulierten Daten mit der Version V14 ergibt sich die größte Abweichung zum Experiment für kleine CO-Konzentrationen von 1.2 Vol% CO-Feed. Bei der Betrachtung der TPO-Experimente fällt auf, dass die für die Bestimmung der abgeschiedenen Kohlenstoffmengen integrierten CO2-Peaks für den Konzentrationsbereich von 1.2 Vol% ein niedrigeres Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen, als für größere Kohlenstoffmengen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der experimentell gemessene Punkt für eine CO-Konzentration von 1.2 Vol% unterschätzt wurde. Generell liegt die mittlere Abweichung zwischen Experiment und Version V 17 der Simulation bei 0.12 mmol abgeschiedenem Kohlenstoff / 20 min, während die mittlere Abweichung zwischen Version V 14 und dem experimentell gemessenen Wert für die Kohlenstoffabscheidung bei 0.04 mmol / 20 min liegt.



Abb. 5.17: Katalytische Zersetzung von CO auf Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren, Vergleich in Simulation und Experiment

Insgesamt betrachtet erkennt man eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den zwei Versionen des neu entwickelten, detaillierten Reaktionsmechanismus für die Kohlenstoffabscheidung über die katalytische Zersetzung von CO.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rhodiumkatalysatoren im Hinblick auf die Deaktivierung der Katalysatoren durch Verkokung untersucht. Ziel der Arbeit war die Verbesserung des Verständnisses der Reaktionen und Nebenreaktionen die am Katalysator und in der Gasphase während der Initialzeit der Verkokung ablaufen. Zur Analyse wurden sowohl reaktionstechnische und mikroskopische Charakterisierungsmethoden als auch numerische Methoden eingesetzt.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde ein Strömungsreaktor für die Wasserdampfreformierung von Erdgas an kommerziellen Rh/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren geplant und aufgebaut. Mit diesem Reaktoraufbau war die zeitaufgelöste Analyse der Reaktionsprodukte mittels Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie ebenso möglich wie die Dosierung weiterer Gase und Flüssigkeiten für gezielte Verkokungs- und Abbrandexperimente.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte über die Prozessgasanalytik das Produktspektrum der Wasserdampfreformierung von Erdgas über Rh/Al2O3-Katalysatoren einschließlich der Nebenprodukte C₂H₄, C₃H₆ quantitativ bestimmt werden. Zusätzlich wurden Experimente zur Wasserdampfreformierung von Erdgas in der Gasphase im leeren Quarzglasrohr ohne Katalysator durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass Gasphasenreaktionen bei einer Prozesstemperatur von 650°C und bei einem S/C=1 nur vernachlässigbar zur Bildung der Hauptprodukte H₂, CO und CO₂ beitragen. Der absolute Vergleich der gebildeten Molmengen zeigt, dass die Konzentration von C₂H₄ und C₃H₆ in der Gasphase nahezu den der C_2H_4 Konzentration von und C_3H_6 in äquivalenten katalytischen Wasserdampfreformierungsexperimenten entspricht. Jedoch wird in den Gasphasenexperimenten eine um etwa 5 % höhere Menge an C₂H₄ detektiert. Dies lässt sich damit erklären, dass die Katalysatoren durch die katalytische Zersetzung von C2H4 verkokt werden

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der C₂H₄- und CO Konzentrationen auf die Verkokungsgeschwindigkeit der verwendeten Katalysatoren getestet. In der Literatur gelten C₂H₄ und CO dass als mögliche Precursoren für die Kohlenstoffabscheidung [30, 41, 72-74]. Deshalb wurden technische Rh/Al₂O₃-Katalysatoren über C₂H₄ und CO gezielt verkokt. Über die katalytische Zersetzung von C₂H₄ und CO mit definierten experimentellen Randbedingungen und anschließender Temperatur-Programmierten- Oxidation (TPO) der verkokten Katalysatoren konnten Informationen zur Kinetik der Verkokung durch die verschiedenen Spezies erhalten werden. Die Verkokung der Rh/Al₂O₃-Katalysatoren bei 550°C über C₂H₄ verläuft bei gleicher Konzentration etwa 36 mal schneller verglichen mit CO. Dabei tragen vom dosierten C₂H₄ etwa 8 % zur Verkokung bei, während dessen dies nur bei 0.2 % des eingesetzten CO der Fall ist. Für die Experimente zur katalytischen Zersetzung von C₂H₄ und CO wurde derselbe Katalysator mit der gleichen Anzahl an Rh-Adsorptionsplätzen verwendet.

Mit steigender CO-Konzentration konnte zudem eine Sättigung der Verkokung festgestellt werden. Bei gleicher abgeschiedener Kohlenstoffmenge resultierend aus der katalytischen Zersetzung von C₂H₄ war diese Sättigung nicht erkennbar. Die Sättigung bei der katalytischen Zersetzung von CO stellt sich bei einer etwa zwölffachen molaren Kohlenstoffbeladung im Vergleich zur vorhandenen molaren Menge an Rh-Adsorptionsplätzen ein. Das Erreichen dieser Sättigung lässt sich in einem Modell erklären, in dem die Verkokung über die katalytische Zersetzung von CO abhängig ist von der Anzahl der freien Rh-Adsorptionsplätze, aber die Molmenge der Kohlenstoffabscheidung nicht durch die äquivalente Molmenge an Rh begrenzt ist. Dieses kann zum einen durch die unterschiedlichen Atomdurchmesser von Rh und C (135 pm bzw. 70 pm) erklärt werden. Zum anderen kann vermutet werden, dass ein Rh-Adsorptionsplatz mehr als ein C-Molekül aufnehmen kann, ohne dass der Katalysator inaktiv wird. Dieser Ansatz wurde bereits von Hartmann et al. [71] für die Untersuchung der Verkokung von Rh/Al₂O₃-Katalysatoren während der Katalytischen Partialoxidation postuliert. Der steile Anstieg der C-Menge mit der C₂H₄-Konzentration – betrachtet bei gleicher abgeschiedener C-Menge - lässt den Schluss zu, dass die Verkokung des Katalysators bei C₂H₄ nicht durch die Anzahl der freien Rh-Adsorptionsplätze limitiert ist. Dieses ist über ein Modell zu beschreiben, in dem bei der katalytischen Zersetzung von C₂H₄ zusätzlich zur Verkokung der Rh-Partikel die angrenzenden Regionen um die Partikel herum ebenfalls verkokt werden, mehrere Lagen von Kohlenstoff aufeinander abgeschieden werden oder die Verkokung statistisch verteilt auch auf dem Supportmaterial stattfindet.

Um die Orte der initialen Verkokung auf Rh/Al₂O₃-Katalysatoren zu untersuchen, wurde die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, kurz AFM) im Topographie- und Reibungsmodus (OFM) eingesetzt. Aufgrund der Topographie und Porosität der Rh/Al₂O₃-Katalysatoren sowie der kleinen Durchmesser der Rhodiumpartikel (1-2 nm) im Vergleich zur Messspitze, wurde bei den technisch verwendeten Wabenkatalysatoren die Auflösungsgrenze des AFM erreicht. Daher musste für die geplanten AFM-Untersuchungen ein Modellsystem des Rh/Al₂O₃ Wabenkatalysators entwickelt und hergestellt werden. Als Modellkatalysatoren wurden nicht poröse α-Al₂O₃-Plättchen verwendet, auf denen über ein Aerosolverfahren Rhodiumpartikel im Größenbereich von einigen 10 nm abgeschieden wurden. Die Modellkatalysatoren wurden mittels REM/EDX-Messungen untersucht. In den REM-Aufnahmen sind große Al₂O₃-Körner mit einem Durchmesser von 1-2 µm zu erkennen die Plateaus aufweisen, auf denen die AFM-Messungen durchführbar sind. Auf diesen Al₂O₃-Strukturen sind Rhodiumpartikel mit einem Durchmesser von etwa 20 - 70 nm homogen verteilt. Nur vereinzelt liegen Agglomerate von Rhodiumpartikeln vor. Über AFM/OFM-Untersuchungen der frischen, nicht verkokten Modellkatalysatoren konnten neben der Topographie zusätzlich die Reibungseigenschaften des Modellsystems bestimmt werden. Im OFM-Modus waren dabei Strukturen erkennbar, die einen erhöhten Reibungskontrast zur AFM-Messspitze verglichen mit dem umgebenden Material zeigten. Über die Messung der Topographie konnten diese Strukturen als Partikel mit einem Durchmesser von einigen 10 nm identifiziert werden. In den REM/EDX-Messungen wurden alle untersuchten Partikel in dieser Größenordnung als Rh-Partikel identifiziert. Daraus konnte geschlossen werden, dass es sich bei den in den OFM-Untersuchungen identifizierten Partikeln um Rh-Partikel auf α Al_2O_3 handelt. Damit wiesen die Rh-Partikel einen höheren Reibungskontrast zur AFM-Spitze auf, verglichen mit dem umgebenden α -Al₂O₃ auf.

Um die Verkokung von Rh-Katalysatoren über die Wasserdampfreformierung von Erdgas zu untersuchen, wurden die Modellkatalysatoren zwischen den Hälften eines mittig zerteilten monolithischen Wabenkörperkatalysators fixiert. Die Modellkatalysatoren wurden dann im Strömungsreaktor bei 650°C und einem S/C=1 über 30 min verkokt. Nach der Wasserdampfreformierung von Erdgas wurden die Modellkatalysatoren erneut mittels AMF/OFM untersucht, um mögliche Veränderungen der Katalysatoroberfläche zu identifizieren. Im OFM-Modus zeigte sich dabei eine Inversion des Reibungskontrastes. In den entsprechenden Topographie-Aufnahmen wurden diese Strukturen als Partikel identifiziert. Der Durchmesser dieser Partikel entsprach dem Durchmesser der Strukturen mit invertiertem Reibungskontrast im OFM-Modus. Daraus wurde geschlossen, dass die gesamten Partikel homogen eine niedrigere Reibung zur AFM-Messspitze verglichen mit dem umgebenden Material aufwiesen. An zwei Probenstellen wurden viele AFM/OFM-Aufnahmen nacheinander gemacht und damit ein sogenanntes Multiscanning durchgeführt. Mit der Zunahme der Scananzahl an derselben Probenstelle waren zum einen die Abnahme des Reibungskontrastes zwischen den Partikeln und dem umgebenden Material und schließlich die erneute Inversion des Reibungskontrastes erkennbar. Aus diesen Untersuchungen wird gefolgert, dass während der Wasserdampfreformierung von Erdgas die Verkokung der Rh-Partikel sowie Bereiche des in direkter Umgebung des Partikels vorliegenden a-Al₂O₃ stattgefunden hat. Diese Verkokung scheint dann während des Multiscannings mit der AFM-Spitze entfernt worden zu sein, so dass am Ende des Multiscannings freigelegte Rh-Partikel auf a-Al2O3 vorlagen. Über Änderungen im Reibungskontrast der AFM-Spitze verglichen mit dem Probenmaterial konnten also die Rh-Partikel und deren direkt umgebende Region des Al₂O₃ als die intialen Orte der Verkokung identifiziert werden.

Um die Wasserdampfreformierung von Erdgas aber auch die Prozesse der Verkokung über numerische Simulationen zu beschreiben, wurden bereits bestehende Reaktionsmechanismen kombiniert, sowie neue Reaktionsmechanismen für die Beschreibung der Verkokung entwickelt. Die Wasserdampfreformierung wurde dabei über Oberflächenund Gasphasenreaktionen beschrieben. Der verwendete Oberflächenmechanismus wurde in der Arbeitsgruppe für die Wasserdampfreformierung von Erdgas entwickelt und enthält Globalreaktionen zur katalytischen Zersetzung der im Erdgas enthaltenen Alkane [36, 37]. Später wurde dieser Mechanismus für die Wasserdampfreformierung von Hexadekan über Rh/CeO2-Katalysatoren weiterentwickelt [32]. Zur Beschreibung der zusätzlich zu den Oberflächenreaktionen ablaufenden Gasphasenreaktionen wurden zwei verschiedene Mechanismen getestet. Zum einen der Gasphasenmechanismus von Golovitchev et al. [91], welcher für die Beschreibung der Oxidation von n-Heptan und iso-Oktan entwickelt wurde. Der zweite verwendete Mechanismus wurde von Curran et al. [92] für die Oxidation von Erdgas für einen weiten Temperatur- und Druckbereich entwickelt. Zur numerischen Simulation der betrachteten Reaktionen wurde das Softwarepaket DETCHEM [78] verwendet. Für die durchgeführten katalytischen Experimente zur Wasserdampfreformierung von Erdgas bei 650° C – 800° C und einem S/C =1 konnte für die Hauptprodukte H₂, CO und CO₂ mit DETCHEM^{PLUG} eine gute Übereinstimmung mit den Simulationen über die verwendeten Mechanismen gefunden werden. Bei der Betrachtung der Nebenprodukte C2H4 und C₃H₆ variierten die absoluten Mengen um etwa zwei Größenordnungen. Diese Abweichung zeigte, dass im Mechanismus die Wechselwirkung zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche zukünftig noch verbessert werden muss. Durch Einfügen von Globalreaktionen zur Adsorption und zum Zerfall von C₂H₄ und C₃H₆ an der Katalysatoroberfläche konnte ein Ansatz zur Verbesserung der Reaktionsmechanismen werden. Des Weiteren wurden die durchgeführten gezeigt Experimente zur Wasserdampfreformierung in der Gasphase numerisch simuliert. Hierbei zeigte sich genauso wie im Experiment, dass Gasphasenreaktionen nur unwesentlich zur Bildung der Hauptprodukte H₂, CO und CO₂ beitragen. Die Bildung der Nebenprodukte C₂H₄, C₃H₆ und CH₂O wurden mit sehr guter Übereinstimmung mit dem Gasphasenmechanismus von Curran et al. [92] vorhergesagt. Um die Verkokung von Katalysatoren über numerische Simulationen beschreiben zu können, fehlte in der Arbeitsgruppe bisher ein Verkokungsmodell. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit für die aus vorigen Experimenten und aus der Literatur bekannten Verkokungsprecursoren C₂H₄ und CO ein solches Verkokungsmodell erstellt. Dazu wurde zur Beschreibung der Verkokung über die katalytische Zersetzung von C₂H₄ ein bereits bestehender, bislang unveröffentlichter Reaktionsmechanismus von A. Li für die Pyrolyse von C₂H₂, C₂H₄ und C₆H₆ angepasst und mit einem Gasphasenmechanismus für die Pyrolyse von C₂H₂ C₂H₄ C₃H₆ kombiniert [9]. Für die Verkokung der Katalysatoren über die katalytischen Zersetzung von CO wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Reaktionsmechanismus entwickelt [96], der aus 9 Elementarreaktionen zwischen CO, CO₂, 5 Oberflächenspezies und der Speicherspezies für die Verkokung besteht. Über diese Modelle konnte damit der transiente Prozess der Verkokung von Rh-Katalysatoren über die Spezies C₂H₄ und CO mittels DETCHEM^{RESERVOIR} beschrieben werden. Als Vergleichsgrundlage des Verkokungsmechanismus wurden die Experimente zur katalytischen Zersetzung der Spezies C₂H₄ und CO bei 550°C und einer Zeit von jeweils 20 min genommen. Im Vergleich zwischen Simulation und Experiment ist eine gute Übereinstimmung der abgeschiedenen Verkokungsmenge in Abhängigkeit der zugeführten Konzentration von C₂H₄ und CO erkennbar. Auch die Sättigung der Verkokung durch die katalytische Zersetzung von CO wurde in der Simulation wiedergegeben. Somit konnte ein Modell zur Beschreibung der Verkokung über die Precursoren C₂H₄ und CO über detaillierte Elementarschritte auf Basis numerischer Simulationen geschaffen werden.

Um einen erweiterten Einblick in die Prozesse, die bei der Verkokung ablaufen zu bekommen könnten in Folgeprojekten verschiedene weitere Untersuchungen durchgeführt werden. So könnten Experimente zur katalytischen Zersetzung aller bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas auftretenden Kohlenwasserstoffspezies auch in verschiedenen Temperaturbereichen durchgeführt werden, um das kinetische Verkokungsmodell zu erweitern. Um diese Ergebnisse quantitativ auf die Verkokungsmengen bei der Wasserdampfreformierung von Erdgas zu übertragen, müsste dann die Gasifizierung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mittels H₂O, H₂ und CO₂ experimentell untersucht werden. Durch die Untersuchungen der Verkokungs- und Gasifizierungsgeschwindigkeiten verschiedener Spezies bei verschiedenen Temperaturen am gleichen Katalysator und bei definierten experimentellen Bedingungen könnte dann ein umfassendes Verkokungsmodell erstellt werden, welches dann in DETCHEM implementiert werden könnte. Über AFM/OFM-Untersuchungen von Modellkatalysatoren, die über verschiedene Spezies verkokt wurden, könnten weitere Informationen zur Verkokung erhalten werden. Bei diesen Untersuchungen wäre interessant, ob unterschiedliche Orte der Verkokung für unterschiedliche Spezies gefunden werden. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit kann vermutet werden, dass die katalytische Zersetzung von CO in einer Verkokung der Rh-Partikel resultiert, währenddessen bei der katalytischen Zersetzung von C_2H_4 die Verkokung nicht auf die Rh-Partikel beschränkt ist, sondern auch Teile des Supportmaterials verkokt werden.

A Oberflächen – und Gasphasenreaktionsmechanismen

A.1 Oberflächenreaktionsmechanismus zur Beschreibung der Wasserdampfreformierung von Methan über Rhodiumkatalysatoren

	Adsorption	$A [mol, cm, s, K]^{a}$	S_i^{0}
1	CH4 + Rh(s) > CH4(s)	8.000E-03	0.0
2	H2O + Rh(s) > H2O(s)	1.000E-01	0.0
3	H2 + Rh(s) + Rh(s) > H(s) + H(s)	0.010E-00	0.0
4	CO2 + Rh(s) > CO2(s)	1.000E-05	0.0
5	CO + Rh(s) > CO(s)	5.000E-01	0.0
6	O2 + Rh(s) + Rh(s) > O(s) + O(s)	0.010E-00	0.0
	Desorption	$A \text{ [mol,cm, s, K]}^{a}$	E _{act} [kJ/mol]
7	CH4(s) > CH4 + Rh(s)	2.000E+14	25.1
8	H2O(s) > H2O + Rh(s)	6.000E+13	45.0
9	H(s) + H(s) > Rh(s) + Rh(s) + H2	3.000E+21	77.8
10	CO2(s) > CO2 + Rh(s)	3.000E+08	21.7
11	CO(s) > CO + Rh(s)	1.000E+13	133.4
12	O(s) + O(s) > Rh(s) + Rh(s) + O2	1.330E+22	355.2
	Oberflächenreaktionen	$A [mol, cm, s, K]^a$	E _{act} [kJ/mol]
13	H(s) + OH(s) > H2O(s) + Rh(s)	3.000E+20	33.5
14	OH(s) + Rh(s) > H(s) + O(s)	3.000E+20	37.7
15	H(s) + O(s) > OH(s) + Rh(s)	5.000E+22	83.7
16	H2O(s) + Rh(s) > H(s) + OH(s)	5.000E+22	106.4
17	OH(s) + OH(s) > H2O(s) + O(s)	3.000E+21	100.8
18	H2O(s) + O(s) > OH(s) + OH(s)	3.000E+21	171.8
19	CO(s) + Rh(s) > C(s) + O(s)	3.700E+21	169.0
20	C(s) + O(s) > CO(s) + Rh(s)	5.000E+23	97.9
21	CO2(s) + Rh(s) > CO(s) + O(s)	5.000E+21	115.3
22	CO(s) + O(s) > CO2(s) + Rh(s)	1.900E+20	121.6
23	CO(s) + H(s) > HCO(s) + Rh(s)	5.000E+19	108.9
24	HCO(s) + Rh(s) > CO(s) + H(s)	3.700E+21	0.0
25	HCO(s) + Rh(s) > CH(s) + O(s)	8.000E+23	59.5
26	CH(s) + O(s) > HCO(s) + Rh(s)	3.700E+21	167.5
27	CH4(s) + Rh(s) > CH3(s) + H(s)	5.500E+20	61.0
28	CH3(s) + H(s) > CH4(s) + Rh(s)	3.700E+21	51.0
29	CH3(s) + Rh(s) > CH2(s) + H(s)	3.700E+24	103.0
30	CH2(s) + H(s) > CH3(s) + Rh(s)	3.700E+21	44.0
31	CH2(s) + Rh(s) > CH(s) + H(s)	3.700E+24	100.0
32	CH(s) + H(s) > CH2(s) + Rh(s)	3.700E+24	68.0
33	CH(s) + Rh(s) > C(s) + H(s)	3.700E+21	21.0
34	C(s) + H(s) > CH(s) + Rh(s)	3.700E+21	172.8
35	CH4(s) + O(s) > CH3(s) + OH(s)	1.700E+24	80.3
36	CH3(s) + OH(s) > CH4(s) + O(s)	3.700E+21	24.3
37	CH3(s) + O(s) > CH2(s) + OH(s)	3.700E+24	120.3
38	CH2(s) + OH(s) > CH3(s) + O(s)	3.700E+21	15.1
39	CH2(s) + O(s) > CH(s) + OH(s)	3.700E+24	114.5
40	CH(s) + OH(s) > CH2(s) + O(s)	3.700E+21	36.8
41	CH(s) + O(s) > C(s) + OH(s)	3.700E+21	30.1
42	C(s) + OH(s) > CH(s) + O(s)	3.700E+21	136.0
43	CO(s) + H(s) > C(s) + OH(s)	3.700E+21	142.8
44	C(s) + OH(s) > CO(s) + H(s)	3.700E+20	25.5

Parameter der Arrheniusgleichung $k = AT^{\beta} \exp(-E_a / RT)$:

k = Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient

- A = Präexponentieller Faktor
- T = Temperatur
- β = Temperaturexponent
- E_a = Aktivierungsenergie
- S_i^0 Haftkoeffizient [-]

Die Oberflächenplatzdichte beträgt $\Gamma_{Rh} = 2.77E-09 \text{ mol/cm}^2$.[32, 36]

A.2 Globalreaktionen: Adsorption von C₂H₆, C₃H₈ und C₄H₁₀

Die Adsorption der Spezies C_2H_6 , C_3H_8 und C_4H_{10} ist durch Globalreaktionen folgendermaßen berücksichtigt [37]; Gleichungen 4 und 5 gehen nicht in alle Simulationsergebnisse ein, sondern werden nur getestet.

	Reaktion	A†	β	E _a ‡	a	b
1	C2H6 + 8 Rh(s) > 6 H(s) + 2 C(s)	1580	0.0	51.0	0.6	0.87
2	C3H8 + 11 Rh(s) > 8 H(s) + 3 C(s)	1306	0.0	50.0	0.63	0.85
3	C4H10 + 14 Rh(s) > 10 H(s) + 4 C(s)	1138	0.0	49.0	0.495	0.94
4 5	C2H4 + 6 Rh(s) > 4 H(s) + 2 C(s) C3H6 + 9 Rh(s) > 6 H(s) + 3 C(s)	1138 1138	0.0 0.0	48.0 47.0	0.495 0.495	0.94 0.94

Parameter der Arrheniusgleichung $\dot{s} = AT^{\beta} \exp(-E_a / RT) \cdot c_{Alkan}^{a} \cdot c_{freieAdsorptionsplaetze}^{b}$

A† Präexponentieller Faktor [m, mol, s]

Ea‡ Aktivierungsenergie [kJ / mol]

Oberflächenplatzdichte Γ_{Rh} = 2.77E-09 mol/cm2

A.3 Gasphasenreaktionsmechanismus

Die ablaufende Gasphasenchemie wird über zwei verschiedene Mechanismen beschrieben. Zum einen der Gasphasenmechanismus von Golovitchev et al. [91], welcher für die Beschreibung der Oxidation von n-Heptan und iso-Oktan entwickelt wurde und aus 690 Gasphasenreaktionen zwischen 130 Spezies besteht. Der zweite verwendete Mechanismus wurde von Curran et al. [92] für die Oxidation von Erdgas für einen weiten Temperatur- und Druckbereich entwickelt und beschreibt die Reaktionen zwischen 289 Spezies über 3128 Gasphasenreaktionen. Der Mechanismus wurde evaluiert an CH_4/C_3H_8 -Mischungen an Luft in der Zusammensetzung von 90% CH_4 / 10% C_3H_8 sowie 70% CH_4 / 30% C_3H_8 im Temperaturbereich von 465-1277 bei Drücken von 10-30 bar.

Aus Platzgründen wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [91, 92].

	H ₂ -Hemmung	A†	β	Ea‡
1	H2 + 2 (*) > H2(*)	1.000E+04	0.0	0.0
2	H2(*) > 2(*) + H2	7.500E+05	0.0	0.0
	C_2H_2			
3	C2H2 + 2(*) > C2H2(*)	2.250E+04	0.0	0.0
4	C2H2(*) > C2H2 + 2(*)	1.500E+02	0.0	0.0
5	C2H2(*) > 2 CCC + H2(*)	5.450E-01	0.0	0.0
	C_2H_4			
6	C2H4 + 4 (*) > C2H4(*)	2.500E+03	0.0	0.0
7	C2H4(*) > C2H4 + 4(*)	1.000E+02	0.0	0.0
8	C2H4(*) > 2 CCC + 2 H2(*)	8.5E+02	0.0	78
	C_6H_6			
9	C6H6 + 6(*) > C6H6(*)	1.80E+02	0.0	0.0
10	C6H6(*) > C6H6 + 6(*)	3.000E+02	0.0	0.0
11	C6H6(*) > 6 CCC + 3 H2(*)	1.000E+05	0.0	0.0

A.4 Verkokung von technischen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren über die katalytische Zersetzung von C₂H₄

A.5 Verkokung von technischen Rh/Al₂O₃-Katalysatoren über die katalytische Zersetzung von CO

	Reaktion V14	$A [mol, cm, s, K]^{a}$	E_{act} [kJ/mol]
1	CO2 +(*) > CO2(*)	1.000E-05	0.0
2	CO2(*) >CO2 +(*)	1.000E+08	21.7
3	CO +(*) >CO(*)	5.000E-02	0.0
4	CO(*) >CO +(*)	1.000E+13	133.4
5	CO(*) +(*) > C(*) +O(*)	3.700E+18	169.0
6	C(*) +O(*) > CO(*) +(*)	5.000E+21	97.9
7	CO(*) +O(*) > CO2(*) +(*)	5.500E+18	121.6
8	CO2(*) + (*) > CO(*) + O(*)	3.700E+21	115.3
9	C(*) >CCC +(*)	1.000E+08	125.5

2. Version mit veränderter Ea für die Kohlenstoffabscheidung

	Reaktion V17	$A [mol, cm, s, K]^{a}$	E_{act} [kJ/mol]
1	CO2 +(*) >CO2(*)	1.000E-05	0.0
2	CO2(*) >CO2 +(*)	1.000E+08	21.7
3	CO +(*) > CO(*)	5.000E-02	0.0
4	CO(*) >CO +(*)	1.000E+13	133.4
5	CO(*) +(*) > C(*) +O(*)	3.700E+18	169.0
6	C(*) +O(*) > CO(*) +(*)	5.000E+21	97.9
7	CO(*) +O(*) > CO2(*) +(*)	5.500E+18	121.6
8	CO2(*) +(*) > CO(*) +O(*)	3.700E+21	115.3
9	C(*) >CCC +(*)	1.000E+08	121.3
B Kalibrierdaten LFC / MFCs



Abb. A1: Kalibrierung des verwendeten LFC für die Dosierung von H_2O in den Verdampfer, Vordruck ca. 2,5 bar



Abb. A2: Kalibrierung der verwendeten MFCs für die Dosierung von Erdgas und N_2 im verwendeten Reglerstellungsbereich

С	Sym	bol	verzeic	hnis
---	-----	-----	---------	------

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	präexponentieller Faktor	(mol, m, s)
A_s	Flächeninhalt	m^2
A	Modulationsamplitude	mV
C _i	Konzentration	mol m ⁻³
E_{a}	Aktivierungsenergie	J mol ⁻¹
$F_{\text{cat/geo}}$	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	1
f_{scan}	Scangeschwindigkeit	Hz
k_{f}	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion	(Variabel)
k _r	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion	(Variabel)
M_{i}	molare Masse der Spezies i	g mol ⁻¹
N_{i}	Anzahl der Moleküle der Spezies i	1
<i>n</i> _i	Stoffmenge der Spezies i	mol
р	Druck	Ра
r	Radiale Koordinate	m
\dot{s}_i	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit der Spezies i	mol $m^{-2} s^{-1}$
\dot{S}_i	Haftkoeffizient der Spezies i	1
t	Zeit	S
Т	Temperatur	°C
и	axiale Geschwindigkeitskomponente	$m s^{-1}$
v	radiale Geschwindigkeitskomponente	m s ⁻¹
V_{kat}	Katalysatorvolumen	dm ³
$\dot{V_i}$	Volumenstrom der Spezies i	$dm^3 h^{-1}$
q_{i}	Wärmeströmdichte	$J m^{-2} s^{-1}$
Х	Umsatz	1
X_i	Molenbruch der Spezies i	1
Y	Ausbeute	1

Symbol	Beschreibung	Einheit
β	Temperaturexponent	1
$ heta_i$	Bedeckungsgrad der Spezies i	1
$ ho_i$	Dichte	kg m ⁻³
Γ_{Rh}	Oberflächenplatzdichte von Rhodium	mol cm ⁻²
$\boldsymbol{\mathcal{V}}_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i	1
τ	OFM-Zeitkonstante	ms

Literaturverzeichnis

- [1] Kolb, G., *Fuel processing: for fuel cells*. 2008, Weinheim: Wiley-VCH.
- [2] Remans, T. J., Jenzer, G., Hoek, A., *Gas-to-Liquids*. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [3] Basshuysen, R. v., *Handbuch Verbrennungsmotor : Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven.* 5., vollst. überarb. und erw. Aufl. ed. 2010, Wiesbaden: Vieweg + Teubner.
- [4] Gasteiger, H. A., Garche, J. r., *Fuel Cells*. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [5] Gasteiger, H. A., Garche, J., *Fuel Cells*. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [6] Braess, H.-H., *Vieweg-Handbuch Kraftfahrzeugtechnik.* 5., überarb. u. erw. Aufl. ed. ATZ-MTZ Fachbuch. 2007, Wiesbaden: Vieweg.
- [7] Li, A., Deutschmann, O., *Transient modeling of chemical vapor infiltration of methane using multi-step reaction and deposition models*, Chemical Engineering Science 62, (2007), 4976-4982.
- [8] Li, A., Norinaga, K., Zhang, W., Deutschmann, O., Modeling and simulation of materials synthesis: Chemical vapor deposition and infiltration of pyrolytic carbon, Composites Science and Technology 68, (2008), 1097-1104.
- [9] Norinaga, K., Janardhanan, V. M., Deutschmann, O., *Detailed chemical kinetic modeling of pyrolysis of ethylene, acetylene, and propylene at 1073 to1373 K with a plug-flow reactor model*, International Journal of Chemical Kinetics 40, (2008), 199-208.
- [10] Pfrang, A., Müller, M., Schimmel, T., *Chemical Contrast Imaging: Die Abbildung chemischer Kontraste mit dem Rasterkraftmikroskop*, Photonik 2, (2008), 87-88.
- [11] Pfrang, A., Wan, Y.-Z., Schimmel, T., *Early stages of the chemical vapor deposition of pyrolytic carbon investigated by atomic force microscopy*, Carbon 48, (2010), 921-923.
- [12] Dunsch, L., *Das Portrait: Wilhelm Ostwald (1853 1932)*, Chemie in unserer Zeit 16, (1982), 186-196.
- [13] Dumesic, J. A., Huber, G. W., Boudart, M., Principles of Heterogeneous Catalysis. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [14] Ertl, G., *Reaktionen an Oberflächen: vom Atomaren zum Komplexen*, Angewandte Chemie 120, (2008), 3578-3590.

- [15] Freund, H.-J., *Principles of Chemisorption*. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [16] Lennard-Jones, J. E., *Processes of Adsorption and Diffusion on solid Surfaces*, Transactions of the Faraday Society 28, (1932), 333-359.
- [17] Meyer, E., Heinzelmann, H., *Scanning tunneling microscopy: Further applications and related scanning techniques*, Wiesendanger, R., Editor. 1995, XIV, 349 S.
- [18] Kolasinski, K. W., *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. 2. ed. ed. 2008, Chichester [u.a.]: Wiley.
- [19] Mars, P., van Krevelen, D. W., Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, Chemical Engineering Science 3, (1954), 41-59.
- [20] Schwiedernoch, R., *Partial and total oxidation of methane in monolithic catalysts at short contact times*, Dissertation, Naturwissenschaftliche-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprechts-Karls-Universität Heidelberg, 2005.
- [21] Deutschmann, O., Computational Fluid Dynamics Simulation of Catalytic Reactors. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [22] Kissel-Osterrieder, Behrendt, Warnatz, J. Proc. Combust. Inst. 28, (2002), 1323-1330.
- [23] Rostrup-Nielsen, J. R., *Steam Reforming*. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [24] Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J., Norskov, J. K., *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO2 reforming*, Advances in Catalysis 47, (2002), 65-139.
- [25] Boudart, M., Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis, Chemical Reviews 95, (1995), 661-666.
- [26] <u>http://rohstoffe.onvista.de/rhodium-indikation-preis/kurs</u>.
- [27] Chempur, Feinchemikalien und Forschungsbedarf, Juni 2007
- [28] Fischer, F., *Liquid Fuels from Watergas*, Industrial and Engineering Chemistry 17, (1925), 574-576.
- [29] Anderson, R. B., *The Fischer-Tropsch synthesis*. 1984, Orlando [u.a.]: Acad. Pr.
- [30] Rostrup-Nielsen, J. R., *Industrial relevance of coking*, Catalysis Today 37, (1997), 225-232.
- [31] Bengaard, H. S., Nørskov, J. K., Sehested, J., Clausen, B. S., Nielsen, L. P., Molenbroek, A. M., Rostrup-Nielsen, J. R., *Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts*, Journal of Catalysis 209, (2002), 365-384.

- [32] Thormann, J., Maier, L., Pfeifer, P., Kunz, U., Deutschmann, O., Schubert, K., Steam reforming of hexadecane over a *Rh/CeO2* catalyst in microchannels: Experimental and numerical investigation, International Journal of Hydrogen Energy 34, (2009), 5108-5120.
- [33] Wei, J., Iglesia, E., *Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH4 with CO2 or H2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts*, Journal of Catalysis 224, (2004), 370-383.
- [34] Aparicio, L. M., *Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts*, Journal of Catalysis 165, (1997), 262-274.
- [35] Maier, L., Schädel, B., Delgado, K. H., Tischer, S., Deutschmann, O., J. Phys. Chem. submitted,
- [36] Schädel, B. T., Duisberg, M., Deutschmann, O., *Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst*, Catalysis Today 142, (2009), 42-51.
- [37] Schädel, B. T., *Wasserdampfreformierung von Erdgas mit Rhodiumkatalysatoren : Aktivität und Deaktivierung*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [38] Natesakhawat, S., Watson, R. B., Wang, X., Ozkan, U. S., *Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al2O3 catalysts in propane steam reforming*, Journal of Catalysis 234, (2005), 496-508.
- [39] Wang, P., Tanabe, E., Ito, K., Jia, J., Morioka, H., Shishido, T., Takehira, K., *Filamentous carbon prepared by the catalytic pyrolysis of CH4 on Ni/SiO2*, Applied Catalysis A: General 231, (2002), 35-44.
- [40] Sehested, J., *Four challenges for nickel steam-reforming catalysts*, Catalysis Today 111, (2006), 103-110.
- [41] Wang, H., Liu, Y., Wang, L., Qin, Y. N., Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO2 catalyst, Chemical Engineering Journal 145, (2008), 25-31.
- [42] Gaigneaux, E. M., Ruiz, P., Wolf, E. E., Delmon, B., A New Application of Atomic Force Microscopy: The Visualization of Coke on Selective Oxidation Catalysts, Journal of Catalysis 172, (1997), 247-251.
- [43] Occelli, M. L., Olivier, J. P., Auroux, A., *The Location and Effects of Coke Deposition in Fluid Cracking Catalysts during Gas Oil Cracking at Microactivity Test Conditions*, Journal of Catalysis 209, (2002), 385-393.
- [44] Martín, N., Viniegra, M., Zarate, R., Espinosa, G., Batina, N., Coke characterization for an industrial Pt-Sn/[gamma]-Al2O3 reforming catalyst, Catalysis Today 107-108, (2005), 719-725.

- [45] MKS, Produktinformationen der Fa. MKS,
- [46] MS4, Produktinformationen der Fa. MS4,
- [47] Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C., *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters 56, (1986), 930-933.
- [48] Scanning tunneling microscopy and spectroscopy : theory, techniques, and applications, ed. Bonnell, D. A. 1993, New York, NY [u.a.]: VCH.
- [49] Schunk, P., Untersuchung von Oberflächen und Oberflächenprozessen mit dem Rasterkraftmikroskop, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- [50] Pfrang, A., Von den Frühstadien der Pyrokohlenstoffabscheidung bis zum Kompositwerkstoff : Untersuchungen mit Rastersondenverfahren, Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH), 2005.
- [51] MicroleversTM., D. 2003: Veeco Metrology Group, Sunnyvale, USA.
- [52] <u>http://www.nanolab.polimi.it/Immagini/AFM-tip.jpg</u>,
- [53] Breitmaier, E., Jung, G., Organische Chemie : Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe. 6., überarb. Aufl. ed. 2009, Stuttgart: Thieme.
- [54] Johnson, K. L., Greenwood, J. A., *An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres*, Journal of Colloid and Interface Science 192, (1997), 326-333.
- [55] Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R., Chiang, S., *Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface*, Physical Review Letters 59, (1987), 1942-1945.
- [56] Eßmann, C., Abscheidung von pyrolytischem Kohlenstoff mittels CVD-Aufbau eines Kaltwandreaktors und Nanocharakterisierung der Schichten, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [57] Müller, M., Kraftmodulationsmikroskopie : Detektionsverhalten, Kontrastmechanismus, Anwendungen, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH), 2005.
- [58] Pfeifer, H., *Dynamische Reibungsmikroskopie Methodik und Anwendung*, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [59] Standford Research Systems SR830 DSP Operating Manual and Programming Reference. 2000.
- [60] Friedrich, G., Kompakter Totalverdampfer, Patent Nr. DE 10 2005 023 956 A1, 2006.

- [61] Freund, A., Friedrich, G., Merten, C., Eigenberger, G., *Pulsationsarmer* Laborverdampfer für kleine Flüssigkeitsströme, Chemie Ingenieur Technik 78, (2006), 577-580.
- [62] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*. 4., vollst. überarb. Aufl. ed, ed. Atkins, P. W. and De Paula, J. 2006, Weinheim: Wiley-VCH.
- [63] Weickenmeier, H., Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, 2010.
- [64] Skoog, D. A., Leary, J. J., Instrumentelle Analytik : Grundlagen, Geräte, Anwendungen. Springer-Lehrbuch. 1996, Berlin: Springer.
- [65] Tietz, H.-D., *Technische Keramik : Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung.* 1994, Düsseldorf: VDI-Verlag.
- [66] Gunter, P. L. J., Niemantsverdriet, J. W., Ribeiro, F. H., Somorjai, G. A., *Surface Science Approach to Modeling Supported Catalysts*, Catalysis Reviews: Science and Engineering 39, (1997), 77 168.
- [67] Substrate und Bausteile für die Elektroindustrie, Produktinformation der Fa. CeramTec,
- [68] Weber, A. P., *Characterization of the geometrical properties of agglomerated aerosol particles*, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1992.
- [69] Weber, A. P., Seipenbusch, M., Thanner, C., Kasper, G., *Aerosol Catalysis on Nickel Nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research 1, (1999), 253-265.
- [70] Eßmann, C., Weiss, F., Seipenbusch, M., Schimmel, T., Deutschmann, O., Coke Formation in Steam Reforming of Natural Gas over Rhodium/Alumina Catalysts: An Atomic Force Microscopy Study using the Oscillating Friction Mode, in preparation (2011),
- [71] Hartmann, M., *Erzeugung von Wasserstoff mittels katalytischer Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe an Rhodium*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [72] Bartholomew, C. H., *Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation*, Catalysis Reviews: Science and Engineering 24, (1982), 67 112.
- [73] Bartholomew, C. H., *Mechanisms of catalyst deactivation*, Applied Catalysis A: General 212, (2001), 17-60.
- [74] Snoeck, J.-W., Froment, G. F., Fowles, M., Steam/CO2 Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO2, by H2, and by Steam: Kinetic Study, Industrial & Engineering Chemistry Research 41, (2002), 4252-4265.

- [75] Papula, L., *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler : Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. 7., durchges. u. erw. Aufl. ed. Viewegs Fachbücher der Technik. 2001, Braunschweig: Vieweg.
- [76] Hartmann, M., Deutschmann, O., Lichtenberg, S., Hebben, N., Zhang, D., Experimentelle Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von Modellkraftstoffen unter definierten Randbedingungen, Chemie Ingenieur Technik 81, (2009), 909-919.
- [77] Gerthsen, T., *Chemie für den Maschinenbau : Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren.* Chemie für den Maschinenbau ; 1. 2006, Karlsruhe: Universitätsverlag.
- [78] <u>www.detchem.de</u>.
- [79] <u>http://www.ntmdt-tips.com/catalog/gratings/afm_cal/products/TGZ1.html</u>.
- [80] Deutschmann, O., *Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors*, Dissertation, Fakultät für Chemie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [81] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, ed. Atkins, P. W. and De Paula, J. 19XX, Weinheim [u.a.]: VCH.
- [82] Riedel, E., *Allgemeine und anorganische Chemie*. 10. überarb. Aufl. ed. 2010, Berlin [u.a.]: de Gruyter.
- [83] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., Lehrbuch der technischen Chemie : Chemische Reaktionstechnik : 41 Tabellen, in Lehrbuch der technischen Chemie ; 1. 1999, XVI, 428 S.
- [84] Kunz, L., *Entwicklung eines Computerprogramms zur kinetischen Monte Carlo Simulation von Oberflächenreaktionen auf Nanopartikeln*, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe, 2006.
- [85] Coltrin, M. E., Kee, R. J., Rupley, F. M., *Surface chemkin: A general formalism and software for analyzing heterogeneous chemical kinetics at a gas-surface interface*, International Journal of Chemical Kinetics 23, (1991), 1111-1128.
- [86] Deutschmann, O., Tischer, S., Stefan Kleditzsch, Janardhanan, V., Correa, C., Daniel Chatterjee, Mladenov, N., Minh, H. D., *DETCHEM User-Manual, Version 2.3.* 2010.
- [87] Laurien, E., Oertel, H., Numerische Strömungsmechanik : Grundgleichungen und Modelle - Lösungsmethoden - Qualität und Genauigkeit. 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage ed. 2009, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden.
- [88] Strömungsmechanik : Grundlagen Grundgleichungen Lösungsmethoden -Softwarebeispiele. 5., Ä¹/₄berarbeitete und erweiterte Auflage ed, ed. Oertel, H., Böhle, M. and Dohrmann, U. 2009, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden.

- [89] Tischer, S., Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport, Naturwissenschaftliche-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprechts-Karls-Universität Heidelberg, 2004.
- [90] Mladenov, N., *Modellierung von Autoabgaskatalysatoren*, Universität Karlsruhe (TH), 2010.
- [91] Golovitchev, V. I., Tao, F., Chomial, L., *Numerical Evaluation of Soot Formation Control at Diesel-Like Conditions by Reducing Fuel Injection Timing*, SAE Technical Paper 1999-01-3552, (1999),
- [92] Healy, D., Curran, H. J., Simmie, J. M., Kalitan, D. M., Zinner, C. M., Barrett, A. B., Petersen, E. L., Bourque, G., *Methane/ethane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures*, Combustion and Flame 155, (2008), 441-448.
- [93] Petersen, E. L., Kalitan, D. M., Simmons, S., Bourque, G., Curran, H. J., Simmie, J. M., *Methane/propane oxidation at high pressures: Experimental and detailed chemical kinetic modeling*, Proceedings of the Combustion Institute 31, (2007), 447-454.
- [94] Koop, J., Deutschmann, O., Modeling and Simulation of NOx Abatement with Storage/Reduction Catalysts for Lean Burn and Diesel Engines, SAE Technical Paper 2007-01-1142, (2007),
- [95] Becker, A., Hu, Z., Hüttinger, K. J., *A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons*, Fuel 79, (2000), 1573-1580.
- [96] Eßmann, C., Maier, L., Li, A., Deutschmann, O., *Effect of the catalytic decomposition* of C2H4 and CO on the coke formation in hydrocarbon conversion ober *Rhodium/Alumina Catalysts*, in preparation (2011),

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Claudia Anna Eßmann
Geburtsdaten	04.11.1982 in Düsseldorf
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

08/1989 - 07/1993	Don-Bosco Grundschule, Gelsenkirchen
08/1993 - 05/2002	Schalker Gymnasium, Gelsenkirchen

Studium

10/2002 - 10/2006	Fachhochschule Südwestfalen, Iserlohn Dipl -Ing (FH) der Bio – und Nanotechnologien
	Schwerpunkt Oberflächen – und Nanotechnologie
04/2006 - 10/2006	Diplomarbeit extern durchgeführt am Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe

Berufliche Tätigkeit

09/2005 - 02/2006	Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, Praktikantin
11/2006 - 02/2007	Institut für Nanotechnologie, Universität Karlsruhe, Hilfswissenschaftliche Mitarbeiterin
03/2007 - 03/2008	Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, wissenschaftliche Mitarbeiterin
04/2008 - 12/2008	Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, wissenschaftliche Mitarbeiterin
seit 01/2009	Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Karlsruher Institut für Technologie, wissenschaftliche Mitarbeiterin

Publikationen

Vorträge

Essmann, C., Maier, L., Deutschmann, O.

Meeting on Industrial Heterogeneous Catalyst between Mitsubishi gas chemicals Co. Ltd. and Kyushu University Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Japan, October 18th, 2010

Essmann, C., Schädel, B., Maier, L., Schimmel, Th., Deutschmann, O. Seminar at Frontier Energy Research Division, INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University (Research group of Prof. Koyama) Fukuoka, Japan, October 8th, 2010

Essmann, C., Schädel, B., Hartmann, M., Maier, L., Schimmel, Th., Deutschmann, O. Seminar at Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University (Research groups of Prof. Hayashi and Prof. Norinaga) Fukuoka, Japan, September 30th, 2010

Essmann, C., Seipenbusch, M., Schimmel, Th., Deutschmann, O. 6th International Conference on Environmental Catalysis, Beijing, China, September 12 – 15, 2010

Essmann, C., Schädel, B., Hartmann, M., Maier, L., Schimmel, Th., Deutschmann, O. 21st North American Catalysis Society Meeting, San Francisco, USA, June 7 – 12, 2009

Posterpräsentationen (Auswahl)

Essmann, C., Schädel, B., Seipenbusch, M., Schimmel, Th., Deutschmann, O. 21st International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Philadelphia, USA, June 13 – 16, 2010

Essmann, C., Schädel, B., Hartmann, M., Maier, L., Schimmel, Th., Deutschmann, O. EuropaCat IX, Salamanca, Spain, August 30 – September 4, 2009

Paper

C. Essmann, L. Maier, A. Li, O. Deutschmann "Effect of the catalytic decomposition of C2H4 and CO on the coke formation in hydrocarbon conversion over Rhodium/Alumina Catalysts" *in Vorbereitung*

C. Essmann, M. Seipenbusch, Th. Schimmel, O. Deutschmann "Coke Formation in Steam Reforming of Natural Gas over Rhodium: An Atomic Force Microscopy Study using the Oscillating Friction Mode" *in Vorbereitung*

P. Dupeyrat, M. Müller, R. Gröger, Th. Koch, C. Eßmann, M. Barczewski and Th. Schimmel in: H. Hahn, A. Sidorenko, I. Tiginyanu (Eds.) Chapter 14"Nanoscale Phenomena - Fundamentals and Applications" (2009) 145-158

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Betreuung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann meinen besonderen Dank aussprechen. Des Weiteren danke ich besonders Herrn Prof. Dr. Thomas Schimmel für seine Unterstützung dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Die vorliegende Arbeit entstand in einer interdisziplinären Zusammenarbeit am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann sowie am Institut für Angewandte Physik in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Thomas Schimmel. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Deutschmann für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, sein in mich gesetztes Vertrauen und den gegebenen Freiraum zur selbstständigen Arbeit verbunden mit einer sehr interessanten Aufgabenstellung, der Möglichkeit zur Präsentation der Ergebnisse auf internationalen Konferenzen, der Möglichkeit zur Bearbeitung eines Industrieprojektes und die Unterstützung meines Auslandaufenthaltes.

Herrn Dr. Matthias Duisberg der Fa. Umicore gebührt Dank für die gute Zusammenarbeit in einem Industrieprojekt mit vielen konstruktiven Diskussionen und dem Freiraum für innovative Ideen. Der Firma Umicore danke ich für die finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung der technischen Katalysatoren.

Bei Herrn Prof. Dr. Koyo Norinaga bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe während meines Auslandsaufenthaltes in Japan am "Institute for Materials Chemistry and Engineering" der Kyushu University und die tolle Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Dieser Auslandsaufenthalt wurde gefördert vom "Karlsruhe House of Young Scientists" (KHYS).

Ich danke allen (auch ehemaligen) Mitarbeitern der Arbeitsgruppe am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, ebenso wie den Kollegen am Institut für Angewandte Physik, für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. Benjamin Schädel danke ich für die Einführung in das Themengebiet dieser Arbeit sowie viele Diskussionen. Herrn Sven Lichtenberg danke ich für seine Hilfe beim Versuchsaufbau, Erstellen von technischen Zeichnungen und zahlreiche Diskussionen. Herrn Hans Weickenmeier und Herrn Martin Chavillie und Frau Angela Beilmann danke ich für die durchgeführten chemische Analysen der Katalysatoren. Herrn Dr. Boris Reznik danke ich für die Durchführung der REM- und TEM-Aufnahmen. Für die Realisierung der mechanischen Bauteile für den experimentellen Aufbau und die motivierte Mithilfe bei Konstruktion und Aufbau danke ich der mechanischen Werkstatt. Herrn Dr. Martin Seipenbusch und Herrn Frederik Weis danke ich für die Präparation der Modellkatalysatoren.

Bei Frau Dr. Luba Maier und Herrn Dr. Steffen Tischer bedanke ich mich für die geduldige Einführung und stete Hilfe bei der numerischen Simulation und Modellierung. Bei Frau Canan Karakaya bedanke ich mich herzlich für die Teilung "Ihres Büros" mit mir und ihre Freundschaft.

Außerdem bedanke ich mich für die Durchsicht der gesamten Arbeit bzw. einiger Kapitel bei Frau Tanja Meyer, Herrn Dr. Christian Obermair, Herrn Dr. Andreas Pfrang, Herrn Dr. Benjamin Schädel und Herrn Dr. Steffen Tischer.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Mutter und meinen Freunden für ihre ständige, wichtige Unterstützung, und ihr in mich gesetztes Vertrauen bedanken.