

Reaktionskinetik der
Oxidation und Reformierung
von H_2 , CO und CH_4 über Platinkatalysatoren

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

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich
genehmigte

DISSERTATION

von
Dipl.-Chem. Lea C.S. Kahle

aus
Mainz

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Korreferent: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Tag der mündlichen Prüfung: 19. April 2013

Abstract

Oxidation and reforming of H_2 , CO and CH_4 play a major role in exhaust gas after-treatment as well as in the production of synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$), olefins and alcohols. To design these technically relevant systems as well as to enhance process efficiency, a simulation-based prediction of the reactor behaviour is indispensable. Within this PhD-thesis, an elementary-step reaction mechanism was developed to gain a deeper molecular understanding of catalytic processes. This new mechanism consists of 48 elementary-step reactions, seven gas phase species and eleven surface species to describe the reaction kinetics of the oxidation and reforming of H_2 , CO and CH_4 over platinum. Using the new model for a variety of reaction conditions, gas mixtures, and reactor setups, the kinetics of the considered systems (H_2/O_2 , CO/O_2 , $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, CH_4/O_2 , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, CH_4/CO_2) could be reproduced by numerical simulation. Thermodynamic consistency is ensured for all elementary reactions of the mechanism.

Experiments in a flow reactor have been conducted to test the new mechanism. In particular, the kinetics of the H_2 -oxidation, CO -oxidation, watergas-shift reaction, and partial oxidation of methane were studied in monolithic reactors. Furthermore, CH_4 -reforming experiments in a packedbed reactor were done at hte AG in Heidelberg. To a significant extent, gas-phase reactions play a role as being the cause for coking behavior in the reforming of methane in the presence of carbon dioxide at high temperatures and elevated pressures. The influence of hydrogen and steam are studied in order to derive a model for coke formation. The study leads to an optimum placing of a catalyst in a technical reactor.

Kurzfassung

Die Umsetzung von H_2 , CO und CH_4 durch Oxidation und Reformierung auf Platin findet in der Abgasbehandlung in Kraftfahrzeugen sowie in der Produktion von Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$), Olefinen und Alkoholen statt. Zur Auslegung dieser technisch relevanten Systeme sowie zur Steigerung der Prozesseffizienz ist eine simulationsgestützte Voraussage des Reaktorverhaltens unverzichtbar. Für ein molekulares Verständnis der katalytischen Prozesse wurde im Rahmen dieser Arbeit ein elementarkinetischer Reaktionsmechanismus mit 48 Elementarreaktionen zwischen sieben Gasphasen- sowie elf Oberflächenspezies für die Oxidation und Reformierung von H_2 , CO und CH_4 über Platin erstellt. Die aufgestellte Reaktionskinetik wurde für eine Vielzahl von Reaktionsbedingungen, Gaszusammensetzungen und Reaktor-konfigurationen durch numerische Simulation von eigenen und von Projektpartnern durchgeführten sowie aus der Literatur stammenden Laborexperimenten getestet; die chemischen Umsätze und Selektivitäten im System $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ konnten adäquat wiedergegeben werden. Thermodynamische Konsistenz des Reaktionsmechanismus wurde durch Anwendung eines Verfahrens zur Abschätzung der freien Enthalpie der adsorbierten Spezies erreicht.

Experimentelle Untersuchungen zur Überprüfung der Reaktionskinetik wurden einerseits für die Systeme H_2 -Oxidation, CO -Oxidation, Wassergas-Shift Reaktion und CH_4 -Partialoxidation an mit katalytischen Monolithen bestückten technischen Strömungsreaktoren am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt und andererseits für CH_4 -Reformierungsprozesse im Rahmen des BMWI-Projektes DRYREF in einem Festbettreaktor in der hte AG in Heidelberg ermöglicht. Die Katalysatordeaktivierung, welche bei Trockenreformierungsbedingungen von Methan aufgrund hoher Temperaturen und Drücken auftrat, konnte durch numerische Simulation von Gasphasenreaktionen qualitativ erklärt werden. Die signifikante Bildung von Kohlenwasserstoffprecursoren in der Gasphase führte zu der experimentell beobachteten Kohlenstoffabscheidung im Reaktor. Begünstigte Effekte durch

H₂ und H₂O auf die Verminderung der Verkokung konnten ebenfalls durch die numerische Simulation bestätigt werden. Aus praktischer Sicht kann die Kohlenstoffbildung im Reaktor durch kurze nicht-katalytische Verweilzeiten, niedrige Temperaturen und dem Einsatz von Katalysatoren unterdrückt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
1.2	Methodik und Zielsetzung	4
1.3	Aufbau	5
2	Grundlagen der Modellierung und Simulation	7
2.1	Reaktionskinetik in der Gasphase	8
2.2	Heterogene Reaktionen	10
2.3	Abschätzung der kinetischen Parameter	12
2.4	Methodik zur Mechanismus-Entwicklung	14
2.5	Thermodynamische Konsistenz	17
2.6	Numerische Modellierung	19
2.6.1	DETCHEM ^{STAG}	20
2.6.2	DETCHEM ^{PLUG} und DETCHEM ^{PACKEDBED}	22
2.6.3	DETCHEM ^{CHANNEL}	24
2.6.4	DETCHEM ^{MONOLITH}	25
3	Kinetische experimentelle Untersuchungen	27
3.1	Versuchsanlage CPOX-1	28
3.1.1	Katalysatoren	28
3.1.2	Versuchsbedingungen	32
3.2	Pilotanlage DRYREF (hte)	34
3.2.1	Katalysatoren	36
3.2.2	Versuchsbedingungen	36
4	Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus	39

4.1	Heterogene H ₂ -Oxidation	41
4.2	Heterogene CO-Oxidation	45
4.3	Heterogene Wassergas-Shift Reaktionsschritte	49
4.4	Heterogene CH ₄ -Oxidation und -Reformierung	55
5	Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation eigener und Literatur-Experimente	58
5.1	H ₂ -Oxidation	58
5.1.1	H ₂ -Oxidation am Platinnetz	59
5.1.2	H ₂ -Oxidation an einer Platinfolie (Literatur)	66
5.1.3	H ₂ -Oxidation an einem Platindraht (Literatur)	67
5.2	CO-Oxidation	71
5.2.1	CO-Oxidation im platinbeschichteten DOC-Monolithen	71
5.2.2	CO-Oxidation im platinbeschichteten Monolithen (Literatur)	78
5.2.3	CO-Oxidation über Pt/Al ₂ O ₃ -Monolithen (Literatur)	80
5.3	Wassergas-Shift Reaktion	83
5.3.1	WGS im platinbeschichteten DOC-Monolithen	83
5.3.2	WGS im Pt/Al ₂ O ₃ - und Pt/CeO ₂ -Monolithen (Literatur)	94
5.3.3	H ₂ aktivierte CO-Oxidation im platinbeschichteten Monolithen	96
5.4	CH ₄ -Oxidation	99
5.4.1	CH ₄ -Oxidation im platinbeschichteten DOC-Monolithen	99
5.4.2	CH ₄ -Oxidation an einer Pt-Folie (Literatur)	105
5.4.3	CH ₄ -Partialoxidation über Pt/ZrO ₂ (Literatur)	110
5.4.4	CH ₄ -Totaloxidation auf Pt/CeO ₂	112
5.4.5	CH ₄ -Partialoxidation auf Pt-Schwammkatalysatoren (Literatur)	113
5.5	Dampfreformierung von Methan	116
5.5.1	SR über Pt-basiertes Pulver (DRYREF)	116
5.5.2	SR in einer Pt/ZrO ₂ -Katalysatorschüttung (Literatur)	121

5.6	Trockenreformierung von Methan	123
5.6.1	DR über Pt-basiertes Pulver (DRYREF)	123
5.6.2	DR über platinbeschichteten Aluminiumoxidträgern (Literatur)	128
5.6.3	DR über Pt-basiertes Pulver mit 5-40 % H ₂ O-Zusatz (DRYREF)	130
5.6.4	DR über Pt/ZrO ₂ mit H ₂ O-Zusatz (Literatur)	133
5.7	Fazit der Simulationsergebnisse	135
6	Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse	138
6.1	Gasphasenmechanismen aus der Literatur	141
6.2	Simulation von Reaktionen in der Gasphase	142
6.2.1	Variiertes CH ₄ /CO ₂ -Verhältnis	151
6.2.2	Wasserstoff Einfluss	152
6.2.3	Einfluss von H ₂ O	154
6.2.4	Vergleich des Einflusses von H ₂ O und H ₂	157
6.3	Fazit der Gasphasen-Ergebnisse	158
7	Zusammenfassung und Ausblick	159
7.1	Zusammenfassung	159
7.2	Kritische Würdigung	163
7.3	Ausblick	164
	Literaturverzeichnis	167
	Anhang	186
	Entwickelter Platin-Oberflächenreaktionsmechanismus	188
	Symbolverzeichnis	190
	Abkürzungsverzeichnis	192

1 Einleitung

Die Aufklärung der Reaktionskinetik der H_2 -, CO - und CH_4 -Oxidation und -Reformierung auf Platin ist eine wichtige Voraussetzung für die Optimierung industriell genutzter Prozesse. Ein Anwendungsbeispiel ist die Abgasbehandlung von Kraftfahrzeugen, bei der durch Platin katalysierte Oxidation der Schadstoff CO sowie Kohlenwasserstoffe eliminiert werden [1, 2]. Weiter kann die Produktion von Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) auf Platin stattfinden. Hierbei werden Kohlenwasserstoffe industriell über Dampfreformierung, aber auch über Partialoxidation, Trockenreformierung oder autotherme Reformierung umgesetzt. Das Synthesegas dient als Rohstoff zur Ammoniakherstellung, zur Methanolsynthese sowie in der Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen [3, 4]. Auch die Umsetzung höherer Kohlenwasserstoffgemische wie Biomasse auf Platin zu Alkoholen und weiteren wichtigen chemischen Grundstoffen haben in der industriellen Nutzung einen festen Stellenwert erlangt [5, 6].

Es ist ein detailliertes Verständnis der chemischen Reaktionen und der physikalisch-chemischen Vorgänge, wie Wärme- und Stofftransport, erforderlich, damit eine höhere Ausbeute, bzw. eine effizientere Schadstoffeliminierung erreicht werden kann. Zu einem molekularen Verständnis von katalytischen Systemen reichen jedoch globalkinetische Ansätze, wie sie im Experiment beobachtet werden, nicht aus, da elementare Oberflächenreaktionen nicht berücksichtigt werden [7, 8]. Die mikrokinetischen Modelle beinhalten die Reaktionspfade auf dem Katalysator und können durch Hinzunahme makrokinetischer Einflüsse Eigenschaften von Katalysatoren vorhersagen, die noch nicht entwickelt sind und Informationen über Systeme geben, welche nur schwer experimentell durchzuführen sind [9, 10]. Durch die fortschritt-

liche Zunahme der Rechenleistung von Computern und der damit einhergehenden theoretischen Berechnungsmethoden nehmen Modelle auf molekularer Ebene eine immer zentralere Rolle in reaktionskinetischen Studien ein [11].

1.1 Motivation

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Aufklärung der Oberflächenkinetik durchgeführt, die zum Verständnis heterogen katalysierter Reaktionen dienen. Aus spektroskopischen Studien konnten Informationen über den Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese Experimente unter idealisiert wohldefinierten Bedingungen durchgeführt wurden. Die Realisierung der Messungen erfordert im Allgemeinen Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) und die Berechnungen werden bei Nullpunkttemperaturen durchgeführt. Des Weiteren stammen die Informationen sowohl aus der Oberflächenforschung von Einkristallexperimenten als auch aus theoretischen Untersuchungen an wohldefinierten Strukturen [7]. Die Katalysatoren der heterogenen Prozesse in der Industrie bestehen jedoch meistens aus kleinen Partikeln, die durch ein Trägermaterial stabilisiert werden. Sie werden in Reaktoren bei hohen Temperaturen und hohen Drücken eingesetzt. Die Kinetik unter realen Bedingungen unterscheidet sich somit gegenüber der Kinetik auf wohldefinierten Oberflächen im UHV.

Mikrokinetische Modelle liefern einen Beitrag zur Verknüpfung zwischen der Grundlagenforschung und der industriellen Fragestellung in der heterogenen Katalyse. Durch die Verwendung der für verschiedene Platinoberflächen gültigen kinetischen Daten wird ein elementarer Mechanismus erstellt. Die numerische Simulation von Experimenten, die unter realistischen Bedingungen durchgeführt wurden, resultiert anschließend in einem verbesserten Modell, das die Kinetik unter technisch relevanten Bedingungen beschreiben kann. Die Durchführung von Experimenten in industriellem Maßstab ist oft teuer und aufwendig. Existiert der Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der

1 Einleitung

Kinetik des zu untersuchenden Systems, kann durch den Mechanismus der Versuch simuliert werden und der zu erwartende Umsatz vorhergesagt werden. Es können die Reaktorparameter in den Simulationen leicht variiert werden und dadurch Informationen über das Reaktordesign und die Katalysatoraktivität erhalten werden. Optimierungen aufgrund vorheriger Reaktormodellierungen ergeben z.B. die für einen maximalen Umsatz notwendige Katalysatormenge und senken somit die Herstellungskosten der Versuchsdurchführung und der Gesamtanlage signifikant. Informationen über die Reaktionsschritte konnten aus zahlreichen Oberflächenstudien gewonnen werden [12]. Weitere Modelle für gut untersuchte Systeme sind für die H_2 -Oxidation und CH_4 -Totaloxidation bekannt [13]. Werden allerdings komplexere Systeme wie die Partialoxidation und die Reformierung von Methan betrachtet, sind nicht alle Schritte im Reaktionsmechanismus aufgeklärt. In der Literatur herrscht keine Einigkeit über die Reaktionswege innerhalb der einzelnen katalytischen Systeme.

Frühere Modelle wurden teilweise nur auf Basis eines einzigen Experiments angepasst. Die aus Oberflächenstudien beobachteten Phänomene wurden durch diese Modelle nur für wohldefinierte Oberflächen ausgedrückt. Effekte wie Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen wurden nicht in den Mechanismus involviert. Konsistente thermodynamische Eigenschaften wurden vernachlässigt. Mhadeshwar und Vlachos setzten erstmals einen thermodynamisch konsistenten Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der Partialoxidation von Methan auf, der verschiedene Prozesse gleichzeitig und somit die grundlegende Chemie auf der Oberfläche korrekt darstellt [14]. In diesen Studien wird die thermodynamische Konsistenz allerdings durch Anfitzen von unsensitiven Geschwindigkeitskoeffizienten erreicht, was zu einigen unrealistischen kinetischen Parametern führt.

Die für die Modellierung in dieser Arbeit eingesetzte Software (DETCHEM) stellt einen thermodynamisch korrekten Reaktionsmechanismus sicher und ermöglicht eine detaillierte Beschreibung chemischer Umsätze in technisch relevanten Reaktoren und somit eine realistische Interpretation der kinetischen Daten.

1.2 Methodik und Zielsetzung

Innerhalb des oben diskutierten Rahmens gilt es zu ergründen, welche Reaktionssschritte die Oxidation und Reformierung von H_2 , CO und CH_4 auf Platin korrekt beschreiben. Durch numerische Simulation verschiedener Reaktormodelle wird der im Rahmen dieser Arbeit neu aufgesetzte Reaktionsmechanismus evaluiert. Durch ein breites Feld an Reaktionsbedingungen und Gaszusammensetzungen sowie an Katalysatoreigenschaften können detaillierte Erkenntnisse der Oberflächenkinetik gewonnen werden. Dabei ist es wichtig, neben den chemischen auch die physikalischen Vorgänge im Reaktor korrekt zu beschreiben. Eigenständig durchgeführte Untersuchungen am Strömungsrohrreaktor ermöglichen diese Voraussetzung. Zur korrekten Darstellung der molekularen Oberflächenchemie dient ein vereinheitlichter C1-Mechanismus, der verschiedene Systeme gleichzeitig beschreibt. Zuerst wird der Mechanismus an einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen und Reaktordesigns für die Systeme H_2/O_2 und CO/O_2 aufgebaut und überprüft. Schrittweise wird der Reaktionsmechanismus für die Reaktionen zwischen CO und H_2O bis zu CH_4 mit O_2 , H_2O und CO_2 erweitert. Durch häufige Wiederholungen der numerischen Simulationen, die solange durchgeführt werden bis die Simulationen alle Experimente widerspiegeln, wird sichergestellt, dass mit steigender Komplexität des Mechanismus seine Verwendbarkeit stetig zunimmt. Durch den hierarchischen Aufbau wird somit erreicht, dass alle möglichen Reaktionswege zur Beschreibung der Oxidation und Reformierung von H_2 , CO und CH_4 im Mechanismus enthalten sind und gleichzeitig sowohl die Basischemie als auch die komplexe Kinetik auf der Oberfläche korrekt beschrieben werden.

Bei hohen Temperaturen und großen Drücken können ferner Gasphasenreaktionen einen Effekt auf den katalytischen Prozess ausüben. Aus nicht-katalytisch umgesetzten Kohlenwasserstoffen können Kohlenstoffablagerungen im Reaktor entstehen, die den Katalysator deaktivieren. Die Modellierung dieser homogenen Prozesse in einem Reaktor führt zu einem weiteren Verständnis im Reaktorverhalten.

1 Einleitung

Es ergeben sich folgende Teilziele der Arbeit:

- Entwicklung eines einheitlichen, heterogenen Reaktionsmechanismus für die Oxidation und Reformierung von H_2 , CO und CH_4 über Platin.
- Numerische Simulation heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen in Labor- und technischen Reaktoren unter Verwendung des entwickelten Reaktionsmechanismus.
- Experimentelle Untersuchungen der Reaktionskinetik für ausgewählte Systeme am Strömungsrohrreaktor.
- Überprüfung des Reaktionsmechanismus durch numerische Simulation von technisch relevanten Experimenten aus der Literatur.
- Modellierung und numerische Simulation möglicher reaktiver Prozesse in der Gasphase im katalytischen Reaktor.

Somit ist das zentrale Ziel dieser Arbeit den Reaktorprozess sämtlicher C1-Systeme korrekt durch einen einheitlichen, heterogenen Mechanismus numerisch zu simulieren, so dass die Kinetik im Reaktor verstanden wird und die Simulationen Hinweise zur Optimierung der Prozesse geben.

1.3 Aufbau

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sieben Kapitel. Das erste Kapitel befasst sich mit einer Einführung in die Thematik und der Zielstellung der Arbeit. Das zweite Kapitel stellt die Grundlagen der Modellierung und Simulation dar und befasst sich mit den Grundlagen der Reaktionskinetik, dem methodologischen Vorgehen des Mechanismusaufbaus und den entsprechenden Modellen für die Simulationen. Im dritten Kapitel werden die experimentellen Untersuchungen an zwei unterschiedlichen Versuchsanlagen sowie die für die Experimente verwendeten Katalysatoren beschrieben. Das Kapitel vier führt die kinetischen Parameter der einzelnen Elementarreaktionen des neu aufgesetzten Reaktionsmechanismus sowie eine Diskussion über mögliche Reaktionswege aus der Literatur an. Auf Basis des neu auf-

1 *Einleitung*

gesetzten Reaktionsmechanismus wird dieser anschließend in Kapitel fünf an einer Vielzahl von Simulationen eigener und Literatur-Experimente für sechs unterschiedliche Systeme überprüft. Das Kapitel sechs befasst sich anschließend mit dem Effekt der Gasphasenreaktionen auf katalytische Prozesse. Daraus erfolgt ein erweitertes Verständnis zur Optimierung von Reaktoren. Abschließend wird im siebten Kapitel neben einer Zusammenfassung auf den Nutzen und die Probleme des neuen mikrokinetischen Modells hingewiesen sowie ein Ausblick gegeben.

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

Detaillierte Kenntnisse der elementaren Reaktionen auf der Oberfläche als auch in der Gasphase sowie Angaben über Transportprozesse zwischen Oberfläche und Gasphase sind für die Beschreibung der Katalyse notwendig. Mit Hilfe von mikrokinetischen Modellen lassen sich die Wechselwirkungen der Gasphasenspezies mit der Oberfläche und der Oberflächenspezies während eines katalytischen Prozesses untereinander analysieren. Für die mikrokinetische Modellierung ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten jeder einzelnen elementaren Reaktion notwendig. In den Abschnitten 2.1 und 2.2 dieses Kapitels werden die Gleichungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Gasphase und auf der Oberfläche vorgestellt [15–18]. Die kinetischen Parameter werden unabhängig voneinander aus der Theorie abgeleitet oder experimentell in *Surface Science* Studien gemessen bzw. abgeschätzt. Sie sind die Bausteine der Reaktionsmechanismen und werden in Kapitel 2.3 diskutiert [9].

Der hier beschriebene Oberflächenreaktionsmechanismus wurde für katalytische Prozesse auf Platin im Rahmen dieser Dissertation entwickelt. Die Methodik der Entwicklung ist in Kapitel 2.4 dargeboten. Zur korrekten Beschreibung katalytischer Vorgänge in Reaktoren ist außerdem ein thermodynamisch konsistenter Reaktionsmechanismus notwendig. Kapitel 2.5 beschreibt das Erreichen der thermodynamischen Konsistenz im Mechanismus [17, 19, 20].

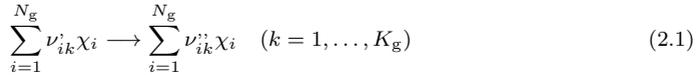
Für eine detaillierte Beschreibung der katalytischen Vorgänge in Reaktoren sind neben der Reaktionskinetik auch die physikalischen Eigenschaften des

Reaktorsystems von Bedeutung. Durch numerische Simulation der katalytischen Experimente wurde die Reaktionskinetik getestet. In dieser Arbeit wurde zur numerischen Simulation der Reaktoren das Softwarepaket DET-CHEM [21] verwendet. Die genutzten Programme der Software sind im Kapitel 2.6 beschrieben.

2.1 Reaktionskinetik in der Gasphase

Die Formulierungen der folgenden Grundlagen zur Reaktionskinetik in der Gasphase beziehen sich auf Warnatz [16], Kee [15] und Deutschmann [18].

Elementarreaktionen in der Gasphase werden allgemein durch



beschrieben. Dabei sind ν'_{ik} und ν''_{ik} die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i in der Reaktion k , χ_i die Teilchensymbole, N_g die Zahl der Gasphasenspezies und K_g die Gesamtzahl der Elementarreaktionen in der Gasphase.

Die Geschwindigkeit, mit der eine Elementarreaktion abläuft, wird durch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} bestimmt. Für die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ der Spezies i gilt

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g} [\chi_j]^{\nu'_{jk}} \quad (2.2)$$

mit $\nu_{ik} = \nu''_{ik} - \nu'_{ik}$ und $[\chi_i]$ als Konzentration der Spezies i . Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} sind temperaturabhängig und werden durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (2.3)$$

mit A_k als präexponentiellem Faktor, β_k als Temperaturkoeffizient und E_a als Aktivierungsenergie der Reaktion k beschrieben. R ist die universelle Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und T ist die Temperatur.

Aus der Verbrennungsforschung ist eine umfassende Datensammlung dieser kinetischen Parameter für die Oxidation zahlreiche Brennstoffe vorhanden. Vor allem bei hohen Temperaturen und hohen Drücken finden Gasphasenreaktionen statt. Die Gasphasenreaktionsmechanismen werden unabhängig von den heterogenen Reaktionsmechanismen in den Programmpaketen in dieser Arbeit genutzt. In der Literatur verfügbare Gasphasenreaktionsmechanismen wurden in dieser Arbeit verwendet. Sie werden in Kapitel 6 allgemein beschrieben.

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_{r_k} der Rückreaktion kann für jede Elementarreaktion aufgrund der mikroskopischen Reversibilität aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} der Hinreaktion und aus der Gleichgewichtskonstanten K_{c_k} berechnet werden:

$$k_{r_k}(T) = \frac{k_{f_k}(T)}{K_{c_k}(T)} \quad (2.4)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{c_k} kann im Falle idealer Gase aus der Änderung der freien Enthalpie bei einem Druck von $p^0=1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ erhalten werden:

$$K_{c_k} = \exp \left[-\frac{\Delta_R G_k^0}{RT} \right] \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \quad (2.5)$$

2.2 Heterogene Reaktionen

Die Reaktionskinetik auf der Oberfläche wird wie in der Gasphase ebenfalls durch Geschwindigkeitskoeffizienten dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte werden experimentell an Einkristallen bestimmt. Sie hängen von der kristallographischen Struktur der Einkristalloberfläche ab. Der in dieser Arbeit entwickelte Oberflächenreaktionsmechanismus wurde in der Form der Mean-Field-Näherung formuliert. Hierbei wird die Oberfläche als einheitlich angesehen und von Fehlstellen, wie Stufen, Terrassen oder Ecken und Kanten abgesehen. Des Weiteren wird angenommen, dass alle Adsorbate beliebig auf der Oberfläche verteilt sind. Der Zustand der Oberfläche wird über die Temperatur T und die Oberflächenbedeckung θ_i der einzelnen Spezies i beschrieben. Durch Hinzuziehen einer Spezies für unbedeckte Oberflächenplätze gilt demnach:

$$\sum_{i=1}^{N_s} \theta_i = 1 \quad (2.6)$$

N_s bildet hierbei die Summe aus den bedeckten und unbedeckten Oberflächenplätzen. Da die Oberfläche bei der Mean-Field-Näherung nulldimensional modelliert wird, werden die Bedeckungsgrade über mikroskopische Fluktuationen gemittelt, abhängig von der makroskopischen sowie mesoskopischen Position im Reaktor. Unter diesen Annahmen kann die Oberflächenreaktion analog zu Gleichung 2.1 beschrieben werden:

$$\sum_{i=1}^{N_g+N_s} \nu_{ik}' \chi_i \longrightarrow \sum_{i=1}^{N_g+N_s} \nu_{ik}'' \chi_i \quad (2.7)$$

Die chemischen Symbole χ_i stehen nun sowohl für Gasphasenspezies (z.B. O_2), für Adsorbate (z.B. $O(\text{Pt})$) als auch für unbedeckte Platinatome (Pt).

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

Für die Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i der Spezies i folgt ebenfalls analog zu Gleichung 2.2:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [\chi_j]^{\nu'_{jk}} \quad (2.8)$$

Dabei ist $[\chi_i]$ die Konzentration der Spezies i , welche für Oberflächenspezies die Einheit $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ und für Gasphasenspezies $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ trägt.

Die Plätze auf der Oberfläche, die den Spezies als Adsorptionszentren zur Verfügung stehen, sind limitiert. Die Oberflächenplatzdichte Γ beschreibt die maximale Anzahl der Adsorbatplätze auf der Oberfläche unter der Annahme, dass alle Spezies nur bis zu einer Monolage adsorbiert werden. Für die Oberflächenplatzdichte von Platin wird in dieser Arbeit ein Wert von $2.72 \cdot 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ verwendet. Die Anzahl der Oberflächenplätze, die eine Spezies i zur Bindung benötigt, wird durch die Koordinationszahl σ_i beschrieben. Durch die Relation $\theta_i = c_i \sigma_i \Gamma^{-1}$ ergibt sich die zeitliche Änderung der Oberflächenbedeckung zu:

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (2.9)$$

Im stationären Zustand wird die linke Seite der Gleichung 2.9 null. Häufig darf bei der Strömungssimulation Quasistationarität angenommen werden, da die Zeit, in der der stationäre Zustand der Gleichung 2.9 erreicht wird, normalerweise viel kürzer ist als eine Änderung der Spezieskonzentrationen und der Temperatur in der Strömung. Dies gilt meist auch für instationäre Strömungen.

Aufgrund von Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander hängen die Geschwindigkeitskoeffizienten heterogener Reaktionen oft von Bedeckungsgraden ab. Dies wird wie folgt berücksichtigt:

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \prod_{i=1}^{N_s} \theta_i^{\mu_{ik}} \exp\left[\frac{\epsilon_{ik} \theta_i}{RT}\right] \quad (2.10)$$

Der Parameter μ_{ik} ändert die Reaktionsordnungen während ϵ_{ik} zur Beschreibung bedeckungsabhängiger Aktivierungsenergien dient. Das heißt bei einer vollständigen Oberflächenbedeckung mit Spezies i wird die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion k um genau den Wert der bedeckungsabhängigen Aktivierungsenergie ϵ_{ik} geändert.

Adsorptionsreaktionen werden häufig durch Haftkoeffizienten S_i beschrieben, die in Geschwindigkeitskoeffizienten für Adsorptionsreaktionen durch

$$k_{fk}^{\text{ads}} = \frac{S_i^0}{\Gamma^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (2.11)$$

mit

$$\tau = \sum_{j=1}^{N_s} \nu'_{jk} \quad (2.12)$$

transformiert werden können [15]. Der Haftkoeffizient gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der die Gasphasenspezies i , die mit der Oberfläche kollidiert, adsorbiert wird. Er ist temperatur- und bedeckungsabhängig [15]. Angegeben wird der Anfangshaftkoeffizient S_i^0 der unbedeckten Oberfläche als Wahrscheinlichkeit mit einem Wert zwischen 0 und 1.

2.3 Abschätzung der kinetischen Parameter

Der Geschwindigkeitskoeffizient jeder einzelnen elementaren Reaktion im Mechanismus wird aus den Geschwindigkeitskonstanten berechnet, wie in Gleichung 2.10 für Oberflächenreaktionen und in Gleichung 2.11 für Adsorptionsreaktionen gezeigt. Die kinetischen Daten für Reaktionen auf Platin

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

werden aus experimentellen Versuchen an Platin-Einkristallen, aus theoretischen Berechnungen, wie DFT (*Density Functional Theory*) und UBI-QEP (*Unity Bond Index - Quadratic Exponential Potential*) sowie aus kinetischen Untersuchungen an verschiedenen Platinkatalysatoren wie polykristalline Platinfolien und Drähte, Platin beschichtete Pulver oder monolithische Katalysatoren abgeleitet. Folgende kinetische Parameter werden für die mikrokinetische Analyse in den Reaktionsmechanismen über diese Methoden bestimmt:

- Haftkoeffizient S_i^0
- Temperaturkoeffizient β
- Aktivierungsenergie E_A
- bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie θ_i

Präexponentieller Faktor

Dumesic et al. [9] schätzt die präexponentiellen Faktoren mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes ab. Die präexponentiellen Faktoren von Oberflächenreaktionen sind von den Eigenschaften der Spezies und dem Übergangszustand abhängig. Dabei spielt die Mobilität der Spezies auf der Oberfläche und die unterschiedlichen Rotations-Freiheitsgrade der Übergangszustände eine wichtige Rolle, um die Größenordnungen der präexponentiellen Faktoren abschätzen zu können. Für kleine mobile Spezies, die Reaktionen untereinander eingehen, liegen die Werte der präexponentiellen Faktoren zwischen 10^8 und 10^{11} s^{-1} während die der sterisch gehinderten, immobilen Spezies bei einer Größenordnung von 10^{13} s^{-1} liegt. Für Spezies, die aus der Gasphase mit einer Spezies reagieren, liegen die Werte zwischen 10^1 und 10^3 s^{-1} . Bei molekularen Desorptionsreaktionen werden die Freiheitsgrade der Übergangszustände berücksichtigt und die präexponentiellen Faktoren befinden sich in einem Bereich von 10^{13} und 10^{16} s^{-1} und für assoziative Desorptionsreaktionen zwischen 10^8 und

10^{16} s^{-1} [9]. Da im vorliegenden Reaktionsmechanismus die Geschwindigkeitsgesetze bezüglich der Oberflächenkonzentrationen beschrieben werden, sind bei der Umrechnung der Einheiten der präexponentiellen Faktoren Potenzen der Oberflächenplatzdichte Γ zu berücksichtigen.

2.4 Methodik zur Mechanismus-Entwicklung

Zur Beschreibung kinetischer Phänomene in der Katalyse sind makrokinetische Modelle oft nicht ausreichend. Ein detaillierter Oberflächenreaktionsmechanismus besteht aus elementaren Einzelschritten, die alle möglichen Reaktionen der chemischen Spezies auf der Oberfläche und zwischen der Gasphase und der Oberfläche beschreiben. Zur Entwicklung eines solchen Mechanismus wird eine Methodik nach dem Beispiel von Deutschmann et al. [17] angewandt. Hierbei wird im ersten Schritt ein Startmechanismus aus Kenntnissen der experimentellen *Surface Science* und aus theoretischen Studien aufgebaut. Außerdem werden bestehende Mechanismen aus der Literatur berücksichtigt. Der im Rahmen dieser Arbeit aufgesetzte Reaktionsmechanismus wird mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Daten aus experimentellen Studien an Platin evaluiert, die ein breites Feld an Reaktionsbedingungen und Gaszusammensetzungen abdecken. Zur Verbesserung der kinetischen Daten werden im Rahmen dieser Arbeit eigenständige Experimente unter verschiedenen Gaszusammensetzungen im Strömungsrohrreaktor durchgeführt, um Fehler durch nicht genau bekannte Versuchsbedingungen ausschließen zu können. Die unterschiedlichen Reaktoren werden durch numerische Simulation modelliert. Stimmen Modell und Experiment nicht überein, muss der Mechanismus revidiert werden. Dazu werden kleine Änderungen in den Geschwindigkeitskonstanten vorgenommen. Durch Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen kann der Entwicklungsaufwand eingeschränkt werden.

Entsprechen die Simulationen den Experimenten für eine große Anzahl unterschiedlicher Konditionen in einem angemessenen Rahmen, wird die Entwicklung als beendet erklärt. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Methodik zur Mechanismus-Entwicklung.

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

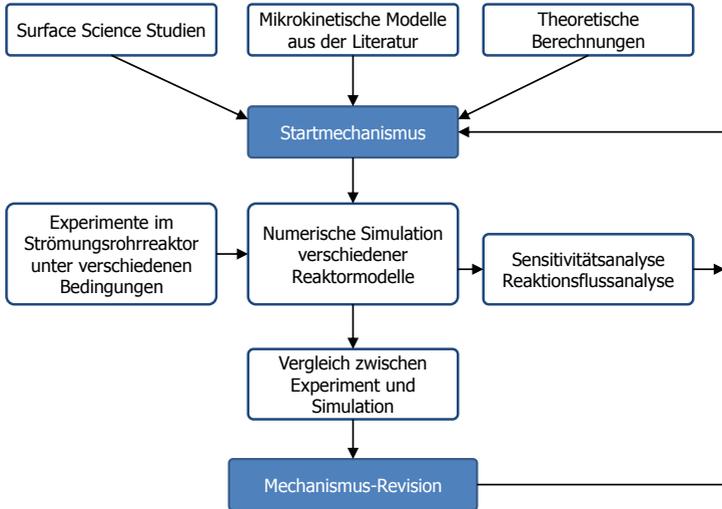


Abbildung 2.1: Schema zur Entwicklung eines Reaktionsmechanismus nach dem Modell von Deutschmann et al. [17].

Zur Entwicklung des Platin-Reaktionsmechanismus, der die Reaktionskinetik von Oxidations- und Reformierungsprozessen von H_2 , CO und CH_4 beschreibt, wurde ein hierarchischer Aufbau gewählt. Ausgegangen von den gut untersuchten, einfachen Systemen der H_2 - und CO -Oxidation wurde der Mechanismus durch Zufügen von weiteren Elementarreaktionen der Wassergas-Shift Reaktion und der CH_4 -Prozesse schrittweise aufgebaut. Dabei wurde darauf geachtet, die kinetischen Parameter der Elementarreaktionen im Mechanismus während der Entwicklung so zu verbessern, dass der neue Mechanismus sowohl die weiterführenden als auch die einfacheren Systeme

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

me beschreibt. Somit führt der Mechanismus zu zunehmend komplexeren Systemen bis hin zum ganzen System $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, der die Einzelsysteme einschließt.

Um die Entwicklung eines Mechanismus zu beschleunigen, werden Sensitivitätsanalysen numerisch durchgeführt. Hierbei wird ein Sensitivitätskoeffizient jeder Reaktion im Mechanismus durch

$$s_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial \psi} \quad (2.13)$$

definiert. Dabei ist y_i der Vektor der abhängigen Parameter, wie z.B. die Konzentration der Spezies i und ψ ein Systemparameter, wie z.B. die Geschwindigkeitskonstante. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Sensitivität der Spezieskonzentration bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten k_i der Oberflächenreaktionen analysiert. Ändert sich der Geschwindigkeitskoeffizient um 1 %, so ist die Änderung der Variablen $\Delta y_i = 0.01 s_{ij}$ [15, 22]. Dadurch werden die sensitiven Reaktionen vor, während und nach einer Zündung sowie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erkennbar. Zur Verdeutlichung werden in der vorliegenden Arbeit die Sensitivitätskoeffizienten normiert, so dass die Reaktion mit der höchsten Sensitivität einen Koeffizienten von 1 beträgt.

Mit Hilfe von Reaktionsflussanalysen können ebenfalls Einblicke in den Reaktionsablauf gewonnen werden. Es wird betrachtet mit welchem Prozentsatz eine Spezies i in der Reaktion k nach Gleichung 2.8 gebildet oder verbraucht wird. In der vorliegenden Arbeit werden die Prozentsätze der Bildung und des Verbrauchs für jede Spezies i normiert. Das heißt, die betrachteten Prozentsätze der Spezies i summieren sich für alle Reaktionen jeweils zu 100 %. Die einzelnen prozentualen Beiträge der Reaktionen im Reaktionsverlauf zeigen die Bedeutung der einzelnen Reaktionsschritte im Mechanismus auf. Dadurch kann entschieden werden, ob die Reaktion im Mechanismus berücksichtigt werden soll oder gegebenenfalls verworfen wer-

den kann [16, 23].

2.5 Thermodynamische Konsistenz

Die Formulierungen der folgenden Grundlagen zur thermodynamischen Konsistenz beziehen sich auf Tischer et al [20].

Thermodynamische Konsistenz ist in einem Reaktionsmechanismus erreicht, wenn Gleichung 2.4 für alle im Mechanismus enthaltenen Spezies und Reaktionen erfüllt ist.

$$\frac{k_{f_k}(T)}{k_{r_k}(T)} = K_{c_k}(T) \quad (2.4)$$

Jeder einzelne Schritt im Mechanismus muss somit thermodynamisch reversibel erklärt werden können. Für die Gasphase sind die thermodynamischen Eigenschaften bekannt; allerdings nicht für alle Oberflächenspezies. Um die thermodynamischen Funktionen der Oberflächenspezies zu finden, wird $\frac{k_{f_k}(T)}{k_{r_k}(T)}$ über die Gibbs-Energie ausgedrückt:

$$\frac{k_{f_k}(T)}{k_{r_k}(T)} = F_{c/p} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{R_k} G(T)}{RT}\right) \quad (2.14)$$

Dabei ist $F_{c/p} = \frac{K_c(T)}{K_p(T)}$ der temperaturabhängige Umrechnungsfaktor der Gleichgewichtskonstanten bezüglich der Konzentration c und bezüglich des Druckes p . Für $K_p(T)$ gilt:

$$K_{p_k}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_{R_k} G(T)}{RT}\right) \quad (2.15)$$

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

Um die unbekanntes Gibbs-Funktionen der Oberflächenspezies zu ermitteln, wird im nächsten Schritt Gleichung 2.14 logarithmisch dargestellt:

$$\ln k_{f_k} - \ln k_{r_k} = \ln F_{c/p} - \sum_{i=\text{bekannt}} v_{i_k} \frac{G_i(T)}{RT} - \sum_{i=\text{unbekannt}} v_{i_k} \frac{G_i(T)}{RT} \quad (2.16)$$

Dabei sind der temperaturabhängige Umrechnungsfaktor sowie der Term der bekannten Gibbs-Energien fest und können nicht verändert werden. Der letzte Term der Gleichung 2.16 ist unbekannt mit zu bestimmenden Funktionen $G_i(T)$. Die Geschwindigkeitskonstanten, für die aus mikrokinetischen Analysen entsprechende Bereiche bekannt sind, können beschränkt variiert werden.

Im Allgemeinen gibt es mehr Reaktionskonstanten als unbekanntes thermodynamische Funktionen. Das Gleichungssystem ist deshalb bezüglich $G_i(T)$ überbestimmt. Die Funktion des Programms DETCHEM^{ADJUST5} liegt darin, die Geschwindigkeitskonstanten der elementaren Reaktionen minimal so zu verändern, so dass ein $G_i(T)$ für jede Spezies angegeben werden kann. Die minimal geänderten Geschwindigkeiten werden anschließend in den Reaktionsmechanismus eingefügt, der demzufolge eine thermodynamische Konsistenz aufweist.

Die Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung kann ebenfalls in die Berechnung der thermodynamisch korrekten Gibbs-Funktionen mit einbezogen werden. Hierfür wird die bedeckungsabhängige Gibbs-Energie betrachtet:

$$G_i(T) = G_i^\ominus(T) + \sum_j c_{ij} \theta_j \quad (2.17)$$

Hierbei beschreibt c_{ij} die Änderung der Gibbs Funktion durch Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen mit der Spezies j auf der Oberfläche. Diese Parameter c_{ij} müssen für jede bedeckungsabhängige Funktion gefunden wer-

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

den. Durch den Vergleich der Koeffizienten für die Oberflächenbedeckung erhält man:

$$\epsilon_{f_j} - \epsilon_{r_j} = - \sum_i v_i c_{ij} \quad (2.18)$$

Gesucht werden wiederum minimale Änderungen aller ϵ_{j_k} , so dass die Parameter (c_{ij}) existieren.

Mithilfe des Programms DETCHEM^{ADJUST5} wird die thermodynamische Konsistenz aller Elementarreaktionen im Mechanismus durch minimale Änderungen der Arrhenius-Geschwindigkeitskonstanten und bedeckungsabhängigen Aktivierungsenergien in der vorliegenden Arbeit sichergestellt.

2.6 Numerische Modellierung

In katalytischen Reaktoren finden sowohl chemische als auch physikalische Prozesse statt. Zur detaillierten Beschreibung der chemischen Umsätze in Reaktoren sind somit auch die Strömungseigenschaften im Reaktorsystem von Bedeutung. Mit Hilfe der Grundgleichungen der numerischen Strömungsmechanik, den *Navier-Stokes*-Gleichungen, können die Stoff- und Energietransportprozesse innerhalb eines Strömungssystems modelliert werden. Die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie liefern Informationen über Geschwindigkeit, Dichte, Temperatur, Druck und Spezieskonzentrationen in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit [24].

Verschiedene Reaktormodelle aus dem Programmpaket DETCHEM koppeln die chemischen Prozesse mit der Beschreibung des Transports durch numerische Strömungssimulation. Simulationen verschiedener Reaktortypen, wie Staupunktreaktoren, Strömungsrohre sowie Monolithreaktoren, erfolgen durch entsprechende DETCHEM-Programme. Die Basis aller Programme ist die DETCHEM-Library, die alle thermodynamischen und molekular-

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

larkinetischen Parameter jeder Spezies zur Berechnung der Transportkoeffizienten enthält sowie Gasphasen- als auch Oberflächenmechanismen verarbeitet. Darauf wird zur Strömungssimulation ein Modul aufgesetzt, das für jeden Reaktortyp die jeweiligen Erhaltungsgleichungen löst [21]. Die einfachste Beschreibung eines Strömungsrohrs ist das eindimensionale *Plug-Flow*-Modell, das eine Pfropfenströmung im Reaktor modelliert. Hierbei wird die Strömung durch keinerlei Vermischungseinflüsse gestört sowie keine radialen Geschwindigkeitskomponenten berücksichtigt. Des Weiteren treten keine Konzentrations- oder Temperaturgradienten in axialer Richtung auf [25].

Wird zusätzlich die radiale Auflösung betrachtet, müssen die stationären zylindersymmetrischen *Boundary-Layer*-Gleichungen für die Strömungsrohrmodellierung gelöst werden. Die von Prandtl hergeleiteten Gleichungen leiten sich von den *Navier-Stokes*-Gleichungen ab und beinhalten eine Grenzschichtnäherung in der Nähe von Wänden. Die Näherung gilt, wenn der axiale Stoff- und Energietransport durch Konvektion und nicht durch Diffusion bestimmt wird [26].

Massentransportlimitierungen durch Diffusion innerhalb poröser Schichten werden durch zusätzliche Modelle in DETCHEM beschrieben [27, 28]. Die mathematische Beschreibung der Modelle wurde in vielen früheren Arbeiten detailliert beschrieben und kann zum Vertiefen in [26–29] gefunden werden. Die in dieser Arbeit verwendeten DETCHEM-Programme sind in den folgenden Unterkapitel erklärt.

2.6.1 DETCHEM^{STAG}

Im eindimensionalen Code STAG kann das Verhalten eines Staupunktreaktors simuliert werden [21]. Abbildung 2.2 stellt die Strömung der Edukte vom Gaseinlass bis zur katalytisch aktiven Oberfläche dar. Die Temperatur und die Speziesverteilung hängen ausschließlich vom Abstand von der katalytischen Staupunktsfläche und nicht von der radialen Position ab. Das Modell konzentriert sich auf das Zentrum der katalytischen Fläche. Somit können die Wechselwirkungen zwischen katalytisch aktiver Oberfläche und umgebendem Gasfluss in axialer Richtung durch Gasphasen- und Oberflä-

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

chengleichungen sowie mit Grenzschichtbetrachtungen eindimensional modelliert werden [15, 30].

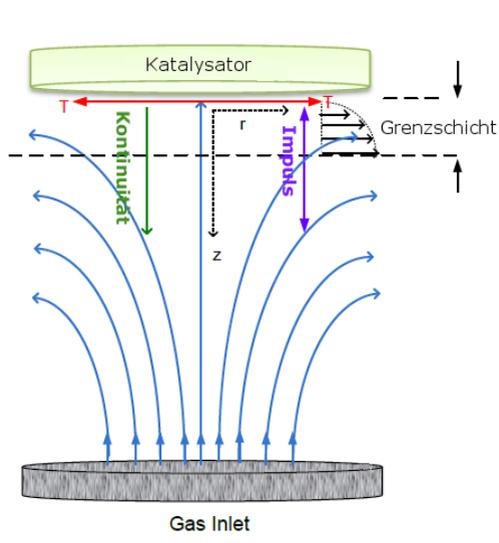


Abbildung 2.2: Schema der axialen Staupunktströmung; adaptiert von [30].

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

Die folgenden Erhaltungsgleichungen des Staupunktreaktormodells lauten:

Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{d(\rho u)}{dz} = -2\rho V + \frac{p\bar{M}^2}{RT^2} \left[T \sum_{i=1}^{N_g} \frac{dY_i}{M_i} + \frac{dY_i}{\bar{M}} \right] \quad (2.19)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung:

$$u \frac{dY_i}{dz} + \frac{1}{\rho} \frac{dj_i}{dz} = \frac{1}{\rho} \dot{\omega}_i M_i \quad (2.20)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$u \frac{dV}{dz} = \frac{1}{\rho} \frac{d}{dz} \left(\mu \frac{dV}{dz} \right) - V^2 - \frac{\Lambda}{\rho} \quad (2.21)$$

Thermische Energiegleichung:

$$\frac{1}{\rho c_p} \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT}{dz} \right) = \left[u + \frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{N_g} c_{p,i} j_i \right] \frac{dT}{dz} + \frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i M_i h_i \quad (2.22)$$

Dabei sind u die axiale Geschwindigkeit, V die radiale Geschwindigkeit, ρ die Dichte, Y_i der Massenbruch der Spezies i , j_i der Diffusionsstrom der Spezies i , μ die Viskosität, Λ der Impulseigenwert, λ die thermische Leitfähigkeit und h_i die Enthalpie der Spezies i .

2.6.2 DETCHEM^{PLUG} und DETCHEM^{PACKEDBED}

Ein Strömungsrohrreaktor kann eindimensional mit den entsprechenden DETCHEM-Programmen DETCHEM^{PLUG} und DETCHEM^{PACKEDBED} simuliert werden. Der Code PLUG wird entsprechend für die Beschreibung der

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

Strömung in einem leeren Strömungsrohrreaktor und der Code PACKED-BED für die Strömung in einem Strömungsrohrreaktor mit Materialschüttung verwendet [21]. Die Strömung wird entlang des Reaktorrohrs in axialer Richtung mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur in beiden Fällen als Pfropfen beschrieben (Abbildung 2.3).

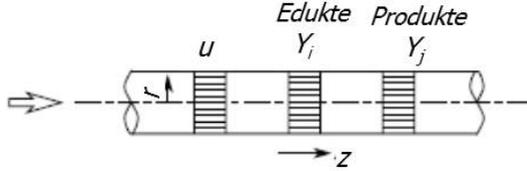


Abbildung 2.3: Strömungsmodell der axialen Strömung im eindimensionalen Strömungsrohr; adaptiert von [27].

Die Erhaltungsgleichungen für die eindimensionale Strömung im Strömungsrohrreaktor lauten:

Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{d(\rho u)}{dz} = a_v \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i \quad (2.23)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung:

$$\rho u \frac{d(Y_i)}{dz} + Y_i a_v \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i = M_i (a_v \dot{s}_i + \dot{\omega}_i \varepsilon) \quad (2.24)$$

Energieerhaltungsgleichung:

$$\rho u A_c \frac{d(c_p T)}{dz} + \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i h_i M_i \varepsilon + \sum_{i=1}^{N_g + N_s} \dot{s}_i h_i M_i a_v = \frac{4}{d_h} U (T_w - T) \quad (2.25)$$

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

Zusätzlich zu den zuvor genannten Größen bedeuten a_v das Verhältnis der katalytischen Fläche zum Volumen, A_c die Querschnittsfläche des Kanals, U der Wärmeaustauschkoeffizient und ε die Porosität.

Für die eindimensionale Kanalsimulation mit PLUG ist die Porosität $\varepsilon = 1$. Das Verhältnis zwischen der katalytischen Fläche und dem katalytischen Volumen (a_v) variiert im Fall einer katalytischen Schüttung mit der Partikelgröße des Pulvers und ist für leere zylindrische Kanäle $\frac{2}{r}$, wobei r der Radius des Kanals ist [31].

2.6.3 DETCHEM^{CHANNEL}

Für die zweidimensionale Modellierung eines Strömungsrohrreaktors wird der Code CHANNEL verwendet [21]. Der Code simuliert die stationäre Gasströmung in einem zylindrischen Kanal, dessen Wand mit katalytisch aktiver Substanz und gegebenenfalls mit einem Washcoat beschichtet ist [26]. Abbildung 2.4 zeigt die axiale Strömung des *Boundary-Layer*-Modells.

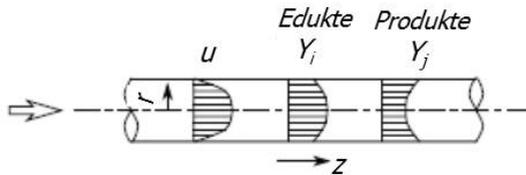


Abbildung 2.4: Strömungsmodell der axialen Strömung im zweidimensional modellierten Strömungsrohr; adaptiert von [27].

Die Erhaltungsgleichungen für das zweidimensionale Modell sind:

Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial(r\rho u)}{\partial z} + \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0 \quad (2.26)$$

Axiale Impulserhaltung:

$$\frac{\partial(r\rho u^2)}{\partial z} + \frac{\partial(r\rho uv)}{\partial r} = -r \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (2.27)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (2.28)$$

Energieerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial(r\rho uh)}{\partial z} + \frac{\partial(r\rho vh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_i r j_i h_i \right) \quad (2.29)$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial(r\rho u Y_i)}{\partial z} + \frac{\partial(r\rho v Y_i)}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r} (r j_i) + r \omega_i \quad (2.30)$$

Dabei ist r die radiale Koordinate.

Des Weiteren erlaubt die Zylindergeometrie als Modell einen Hohlzylinder mit einem katalytisch aktiven Draht in der Mitte. In diesem Fall muss zusätzlich ein innerer Radius im Modell angegeben werden [26].

2.6.4 DETCHEM^{MONOLITH}

Ein monolithischer Reaktor kann mit dem Code MONOLITH wahlweise durch ein zwei- oder dreidimensionales Temperaturfeld beschrieben werden. Das Modell geht von einem Kontinuum aus parallel liegenden Kanälen

2 Grundlagen der Modellierung und Simulation

aus. Da die Aufenthaltszeit der reaktiven Strömung in einem Kanal typischerweise kleiner ist als die Zeitskala, auf der sich die Temperatur ändert, kann die Strömung als quasi-stationär angenommen werden. Dadurch entkoppeln sich die Modelle für die Einzelkanäle und des Gesamtmonolithen. Für jeden Zeitschritt wird eine repräsentative Auswahl von Kanälen mit DETCHEM^{CHANNEL} numerisch simuliert [21, 26].

Die *Wärmebilanzgleichung* des Monolithen lautet:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z_i} \left(\lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial z_j} \right) + q \quad (2.31)$$

Hierin bedeuten c_p die Wärmekapazität des Monolithen, λ_{ij} der Wärmeleitfähigkeitstensor und q der Wärmequellterm aus der Simulation der Einzelkanäle.

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

Zur Bestimmung der Kinetik von der Oxidation und Reformierung von H_2 , CO und CH_4 auf Platin in den einzelnen C1-Systemen wurden spezifische Experimente in einem Strömungsrohr-Reaktor durchgeführt. Die Versuche ermöglichen zeitaufgelöste Untersuchungen unter definierten Reaktionsbedingungen. Die verwendete Anlage CPOX-1 am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des KIT wurde im Rahmen dieser Arbeit für kinetische Untersuchungen von katalytischen H_2 -, CO - und CH_4 -Oxidationsprozessen sowie Wassergas-Shift Reaktionen verwendet und ist in früheren Arbeiten detailliert beschrieben [32–34]. Im Rahmen des BMWI Projektes DRYREF wurden zudem katalytische sowie nicht-katalytische Untersuchungen zur Dampfreformierung (*steam reforming* (SR)) und Trockenreformierung (*dry reforming* (DR)) von Mitarbeitern der hte AG in einer Pilotanlage am Standort Heidelberg durchgeführt. Die katalytischen Experimente wurden zur Erarbeitung der Reaktionskinetik der CH_4 -Reformierungsprozesse auf Platin genutzt. Mit Hilfe der Reaktionskinetik sollen anschließend alternative Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel die Erweiterung auf industrielle Anlagen (*scale up*), durch Simulationen untersucht und das Verhalten des Reaktors prognostiziert werden.

Im Folgenden sollen die Hauptmerkmale der Anlagen, die verwendeten Katalysatoren sowie die Versuchsbedingungen kurz erläutert werden.

3.1 Versuchsanlage CPOX-1

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 3.1 und als Foto in Abbildung 3.2 gezeigt. In der Mitte eines Rohrreaktors aus Quarzglas (innerer Durchmesser = 20 mm, Länge = 500 mm) ist ein Katalysator platziert. Der Strömungsrohr-Reaktor ist von einem Ofen umschlossen, der zur Isolierung dient. Die Dosierung aller verwendeten Gase (CO , CO_2 , H_2 , O_2 und CH_4) erfolgt über die Einstellung der gewünschten Volumenströme durch Massendurchflussregler (MFC) der Firma Bronkhorst. H_2O wurde mit Hilfe eines Pt-Oxidationskatalysator, der für die Durchführung dieser Experimente eingebaut wurde, aus H_2 und O_2 erzeugt. Die Rohrleitungen zum Reaktor sind auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ beheizt. Ein homogenes Konzentrationsprofil am Katalysator ist durch das frühzeitige Mischen der Gase gewährleistet. Während der Reaktion erfolgt die Temperaturmessung mit Hilfe von Thermoelementen direkt vor und hinter dem Katalysator. Der Druck wird durch eine Membranpumpe, die durch einen Drucksensor am Reaktorausgang gesteuert wird, während der Reaktionszeit konstant bei $p = 1013\text{ mbar}$ gehalten. Hinter dem Reaktor strömen die Produktgase über $150\text{ }^\circ\text{C}$ heiße Rohre zu den Analytikinstrumenten. Die Analyse der Gase erfolgt zeitaufgelöst über ein FT-IR-Spektrometer (*Fourier Transform-InfraRed*) und für Wasserstoff über Massenspektrometrie.

3.1.1 Katalysatoren

In dieser Arbeit wurde für die Oxidations- und Wassergas-Shift-Experimente ein kommerzieller, Platin-beschichteter, monolithischer Wabenkörper verwendet, der industriell in der Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren genutzt wird. Der Dieseloxidationskatalysator (DOC) wurde detailliert von Boll [28] charakterisiert. Im Folgenden werden nur die für diese Arbeit wichtigen Parameter aufgezeigt.

Der Träger des DOC besteht aus einem Cordierit-Wabenkörper mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Washcoat und einer Zelldichte von 400 cps (*channel per square inch*). Der

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

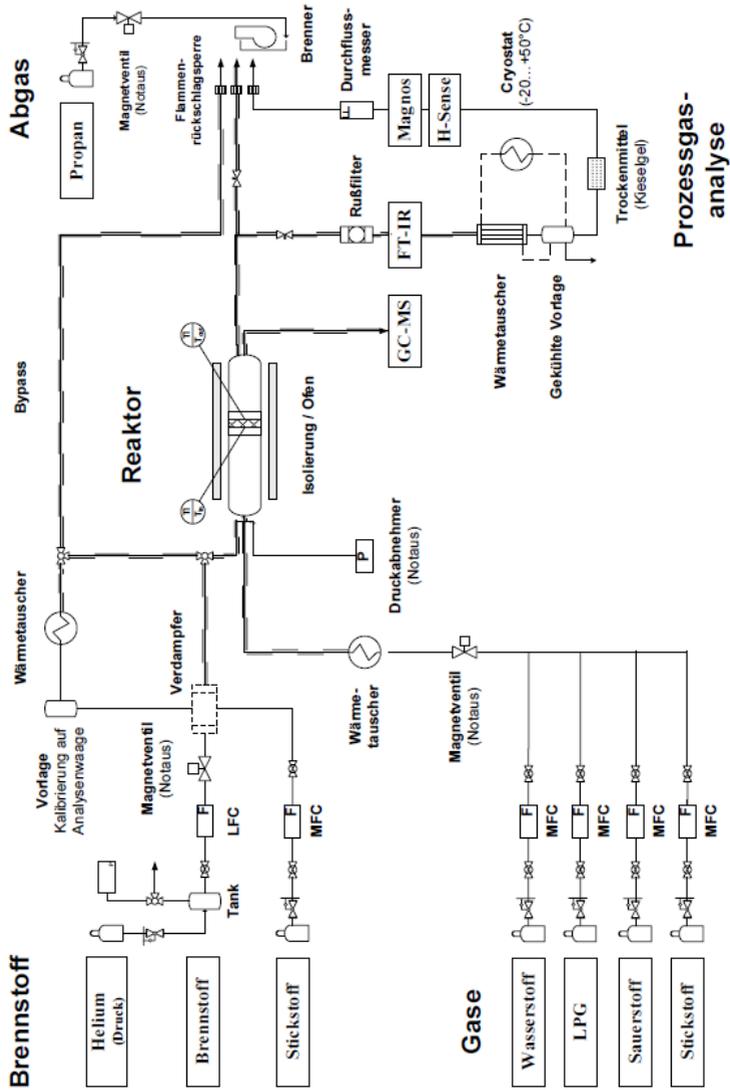


Abbildung 3.1: Fließbild der Versuchsanlage CPOX-1; adaptiert von [33].

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

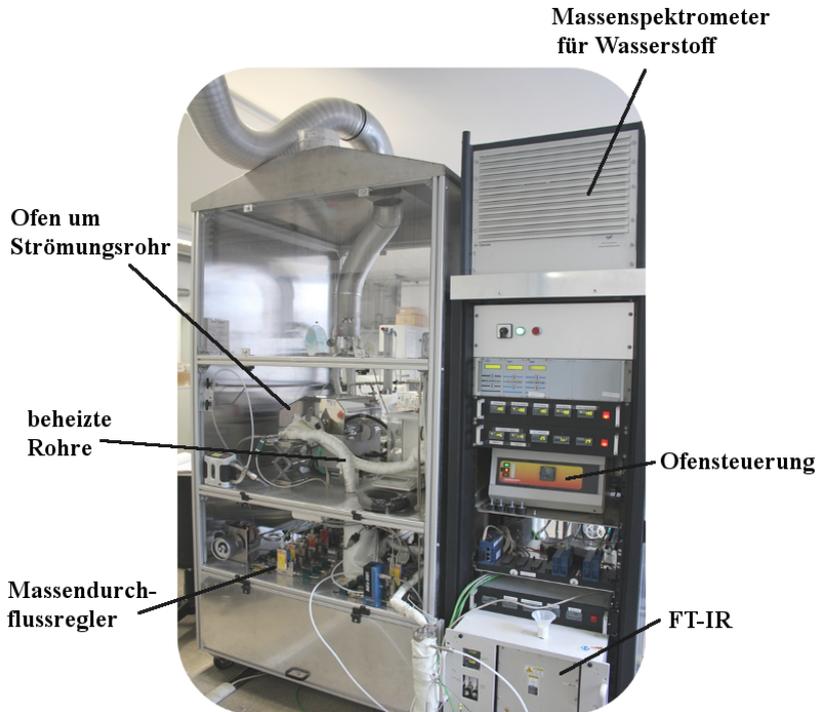


Abbildung 3.2: CPOX-1 Versuchsanlage.

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

Katalysatorträger inklusive Washcoat wurde mittels N₂-Physisorption und Hg-Porosimetrie von Boll [28, 35] charakterisiert. Die Parameter, die den Washcoat im Modell beschreiben, sind die Porosität (Verhältnis aus Washcoatleerraum zu Washcoatgesamtvolumen) und der Porendurchmesser. Folgende Washcoatkenngrößen wurden ermittelt und sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Washcoatkenngrößen des verwendeten DOC-Katalysators [28].

a_{BET} [m ² /g]	mittl. Porendurchmesser [nm]	Porosität [%]
85.04	17.47	54.4

Für die kinetischen Experimente wurde ein Zylinder mit einem Durchmesser von 0.019 m aus der Mitte des kommerziellen Katalysators geschnitten und auf 0.025, 0.03 und 0.035 m Länge gekürzt. Das aktive Edelmetall Platin befindet sich in der porösen Struktur des Washcoats. Durch CO-Chemisorptionsmessungen lässt sich die Dispersion (D) des Edelmetalls experimentell bestimmen. Die katalytisch aktive Oberfläche kann unter Berücksichtigung der aufgetragenen Platinmenge (m^{total}), der Molmasse von Platin (M) und der Oberflächenplatzdichte (Γ) berechnet werden. Das Verhältnis von katalytischer (A_{cat}) zu geometrischer Oberfläche (A_{geo}) wird durch den Parameter $F_{cat/geo}$ im Modell dargestellt.

$$F_{cat/geo} = \frac{A_{cat}}{A_{geo}} = D \cdot \frac{m^{total}}{M \cdot \Gamma \cdot A_{geo}} \quad (3.1)$$

Die ermittelten Katalysatorkenngrößen sind in Tabelle 3.2 angegeben. Durch TEM-Untersuchungen konnte von Boll [35] die Größenverteilung der Platinpartikel auf dem Wabenkörper bestimmt werden. Der verwendete Katalysator DOC mit 22.51 g Pt/ft³ weist eine Größenverteilung von 10 bis 75 nm auf, wobei 70 % in einem Größenbereich von 20 und 50 nm liegen. Für

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.2: Katalysatorckenngößen des verwendeten DOC-Katalysators [35].

Beladung [g Pt/ft ³]	D [%]	Γ [mol·m ⁻²]	M [g/mol]	$F_{\text{cat}/\text{geo}}$ [-]
22.51	24.7	2.72×10^{-5}	195.084	19

die Modellierung ist die Kenntnis dieses Wertes notwendig, da bei Katalysatorpartikeldurchmessern < 10 nm Struktureffekte auftreten können, die mit der Mean-Field-Näherung (Kapitel 2.2) nur schwer modellierbar wären.

Für die Experimente der H₂-Oxidation wurde anstelle des Monolithen ein Platin-Drahtnetz mit einem Drahtdurchmesser von 0.1 mm und einem Reinheitsgrad von 99.9% verwendet. Das Drahtnetz wurde zwischen zwei 1 cm langen unbeschichteten monolithischen Wabenkörpern (Durchmesser = 0.019 m, Zelldichte = 400 cpsi) über die gesamte Querschnittsfläche fixiert. Für das Drahtnetz wurde ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 1 angenommen. Eine Vergrößerung der katalytischen Oberfläche, wie z.B. durch eine Washcoatbeschichtung, ist bei einem Drahtnetz nicht zu berücksichtigen.

3.1.2 Versuchsbedingungen

Zur Mechanismusentwicklung ist eine breite Datenbasis von Nutzen. Da die Versuchsbedingungen bei selbst durchgeführten Experimenten genau bekannt sind, wurde auf eine Vielzahl von eigenständig ausgeführten kinetischen Untersuchungen neben den Literaturexperimenten Wert gelegt. Folgende Systeme bei verschiedenen molaren C/O sowie H/O Verhältnissen wurden am CPOX-Reaktor eigenständig untersucht:

- H₂-Oxidation
- CO-Oxidation
- Wassergas-Shift-Reaktion
- CH₄-Oxidation

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.3: Versuchsbedingungen der selbst durchgeführten Experimente an der CPOX-Anlage.

Eduktzusammensetzung		T [K]	p [bar]	\dot{v} [m ³ /s]	Pt-Katalysator			
H ₂	O ₂							
[vol%]	[vol%]							
N ₂								
[vol%]	[vol%]							
1	1.2	4.8	94	300 - 500	1	6.7e-5	Netz	
2	1.8	4.2	94	300 - 500	1	6.7e-5	Netz	
3	3.0	3.0	94	300 - 500	1	6.7e-5	Netz	
4	3.6	2.4	94	300 - 500	1	6.7e-5	Netz	
5	4.2	1.8	94	300 - 500	1	6.7e-5	Netz	
CO	O ₂							
[ppm]	[vol%]							
N ₂								
[vol%]	[vol%]							
6	500	6	94	300 - 600	1	6.7e-5	DOC	
7	1000	6	94	300 - 600	1	6.7e-5	DOC	
8	1500	6	94	300 - 600	1	6.7e-5	DOC	
9	2000	6	94	300 - 600	1	6.7e-5	DOC	
CO	H ₂ O							
[vol%]	[vol%]							
H ₂								
[vol%]	[vol%]							
N ₂								
[vol%]	[vol%]							
10	0.65	4.4	0.56	94.4	500 - 900	1	4.2e-5	DOC
CH ₄	O ₂							
[vol%]	[vol%]							
N ₂								
[vol%]	[vol%]							
13	45	12.5	42.5	300 - 800	1	6.7e-5	DOC	

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

Die Temperaturen variierten unter isothermer Reaktionsführung (stationär und per 4 K/min Rampe) je nach System von 300 K bis 900 K. Der Druck wurde konstant auf 1013 mbar gehalten. Die verwendeten Volumenströme lagen zwischen $4.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (2.5 slpm) und $6.7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (4 slpm) bei Standardbedingungen. In allen Experimenten wurde Stickstoff zur Verdünnung verwendet. In Tabelle 3.3 sind die detaillierten Versuchsbedingungen dargestellt.

3.2 Pilotanlage DRYREF (hte)

Die Untersuchungen zur CH_4 -Reformierung wurden in einer 6-fach Pilotanlage im Rahmen des BMWI-Projektes DRYREF von Mitarbeitern der hte AG durchgeführt. Die Versuchsanlage ist in Abbildung 3.3 gezeigt.



Abbildung 3.3: 6-fach Pilotanlage der hte AG [36].

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

Die Reaktoren (Abbildung 3.4) bestehen aus Keramikrohren mit 0.012 m Innendurchmesser und 1.4 m Länge. Temperaturen von bis zu 1273 K und Drücke bis 40 bar können in der Anlage erreicht werden. Der Reaktor wurde von einem 0.8 m langem Ofen umschlossen, der eine isotherme Zone von 0.3 m im Mittelbereich des Reaktors gewährleistete. In diesem Bereich wurde eine Fritte eingebaut, um das Katalysatorbett darauf zu platzieren. Zur Minimierung der Verweilzeit oberhalb des Katalysators wurde darüber ein Bett aus inerten Korundpellets angeordnet.

Neben katalytischen Experimenten wurden zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen auch nicht-katalytische Versuche durchgeführt. Hierfür wurde ein vollständig inhaltsloses Keramikrohr als Reaktor verwendet. Eine isotherme Zone wurde analog zum katalytischen Fall hier ebenfalls gewährleistet.

Die Produktgase wurden über FT-IR-Spektroskopie mit einer Genauigkeit von 25 ppm am Reaktorausgang analysiert. Spuren von Ethan, Ethen, Propan, Propen, Butan und Buten konnten durch Gaschromatographie (GC) quantitativ bestimmt werden.

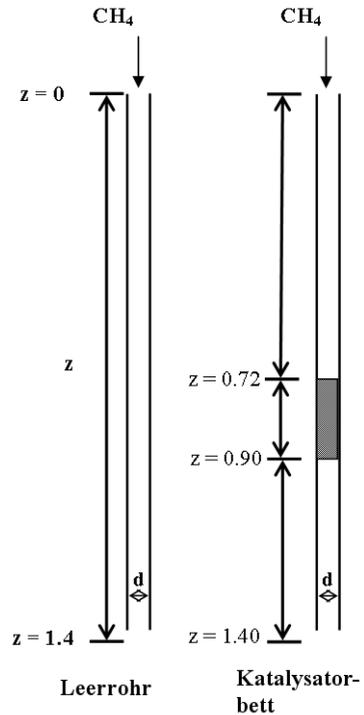


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Strömungsrohr-Reaktoren der Pilotanlage DRY-REF (hte). Einheit der Rohrlänge z in Meter (m).

3.2.1 Katalysatoren

Die katalytischen Reformierungsexperimente wurden auf einem von der BASF gestelltem Pt-basierten Pulver durchgeführt. Der Katalysator wurde im Rahmen des DRYREF-Projektes als Referenzkatalysator genutzt und charakterisiert [37]. Durch CO-Chemisorptionsmessungen wurde die Dispersion des Platins bestimmt. Aus den vorhandenen Werten konnte ein $F_{cat/geo}$ von 20 als Parameter für die Simulationen berechnet werden. Die Porosität des katalytisch aktiven Pulvers beträgt $\varepsilon = 0.35$. Unter Berücksichtigung der Partikelgröße (d_p) des Katalysators kann das Fläche-zu-Volumenverhältnis (a_v) wie folgt berechnet werden:

$$a_v = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (3.2)$$

Für die Untersuchungen der Reformierungsprozesse auf Platin wurden jeweils 40 ml des katalytischen Pulvers verwendet.

Tabelle 3.4: Katalysatorkenngrößen des Pt-basierten Pulvers (BASF).

Porosität des Pulvers	Fläche/Volumen [m^{-1}]	$F_{cat/geo}$ [-]
0.35	2800	20

3.2.2 Versuchsbedingungen

Zur Bestimmung der Kinetik in Reformierungsprozessen von Methan auf Platin wurden im Rahmen des BMWI Projektes DRYREF in der Pilotanlage der hte AG Experimente zur Wasserdampfreformierung (SR) und zur Trockenreformierung (DR) durchgeführt. Es wurden Untersuchungen zur Dampfreformierung mit unimolekularem $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis isotherm bei drei Temperaturen der quasi-isothermen Zone am Katalysator durchgeführt. Anschließend wurde eine Kombination aus SR und DR mit einem

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von 0.275/0.275/0.4 unter den selben Reaktorbedingungen untersucht. Der Wassergehalt wurde für die nächstfolgenden Experimente von 40 vol% in 10 %-Schritten bis 0 % abgesenkt und zusätzlich ein neues molares CH_4/CO_2 -Verhältnis von 1 eingestellt. Die experimentelle Messung zur Trockenreformierung wurde lediglich bei einer quasi-isothermen Temperatur von 1123 K gemessen, um Verkokungen im Reaktor zu vermeiden.

Des Weiteren wurden nicht-katalytische Untersuchungen zur Trockenreformierung mit H_2O -Zusatz unter den selben Reaktionsbedingungen wie im katalytischen Fall im leeren Reaktorrohr durchgeführt. Darüber hinaus erfolgten weitere Leerrohrexperimente zur Trockenreformierung mit 10 - 40 % H_2 -Zusatz, um Effekte zur Inhibierung der Kohlenstoffabscheidung im Reaktor zu testen.

Die Temperaturen variierten für alle Prozesse zwischen 1023 und 1223 K im quasi-isothermen Bereich des Reaktors bei einem Druck von 20 bar und einer Volumengeschwindigkeit von $1.86\text{e-}4 \text{ m}^3/\text{s}$. Alle Untersuchungen zu den Reformierungsprozessen wurden mit Argon als Restgas verdünnt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

3 Kinetische experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.5: Versuchsbedingungen der Reformierung an der Pilotanlage DRYREF der Ite AG.

	X(CH ₄)	X(CO ₂)	X(H ₂ O)	X(H ₂)	T [K]	p [bar]	\dot{v} [m ³ /s]	Pt ^a
1	0.475	-	0.475	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	+
2	0.275	0.275	0.4	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	+
3	0.325	0.325	0.3	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	+
4	0.375	0.375	0.2	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	+
5	0.425	0.425	0.1	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	+
6	0.475	0.475	-	-	1123	20	1.86e-4	+
7	0.275	0.275	0.4	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	-
8	0.325	0.325	0.3	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	-
9	0.375	0.375	0.2	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	-
10	0.425	0.425	0.1	-	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	-
11	0.275	0.275	-	0.4	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	-
12	0.325	0.325	-	0.3	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	-
13	0.375	0.375	-	0.2	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	-
14	0.425	0.425	-	0.1	1123, 1173, 1223	20	1.86e-4	-

^a+ katalytisch; - nicht-katalytisch

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Für die Simulationen der an Platin ablaufenden Oxidations- und Reformierungsreaktionen von H_2 , CO und CH_4 mit O_2 , H_2O und CO_2 wurde in dieser Arbeit ein heterogener Mechanismus aus 48 Elementarreaktionen und 7 Gasphasen- sowie 11 Oberflächenspezies entwickelt. Zahlreiche an Platin ablaufende Experimente aus der Literatur sowie selbstständig durchgeführte Experimente wurden mit diesem Mechanismus simuliert, um eine breite Datenbasis von verschiedenen Reaktionsbedingungen und Gaszusammensetzungen für die Anpassung der kinetischen Daten zu gewährleisten. Der entwickelte Reaktionsmechanismus soll die Reaktionskinetik aller in der Arbeit untersuchten Systeme angemessen beschreiben.

Der Mechanismus wurde hierarchisch entwickelt. Ausgegangen von den gut untersuchten, einfachen Systemen der H_2 - und CO -Oxidation wurden weitere mögliche Elementarreaktionen und Intermediate des C1-Systems schrittweise zugefügt bis ein detaillierter C1-Mechanismus entstand. Der Mechanismus führte somit zu zunehmend komplexeren Systemen, die die Einzelsysteme einschlossen. Neben der H_2 - und CO -Oxidation konnte ebenso die Kinetik der Wassergas-Shift Reaktion, die Oxidation und Reformierung von Methan und somit des ganzen Systems $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ dargestellt werden. Alle elementaren Oberflächenreaktionen in dem in dieser Arbeit entwickelten Platin-Mechanismus sind reversibel und auf thermodynamische Konsistenz geprüft. Der vollständige Mechanismus ist im Anhang beigelegt.

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Jede Elementarreaktion des Mechanismus wird durch Geschwindigkeitskoeffizienten nach dem modifizierten Arrhenius-Ansatz beschrieben (vgl. Gl. 2.10 und Gl. 2.11). Die einzelnen Reaktionen und ihre kinetischen Konstanten werden in den folgenden Unterkapiteln diskutiert. Diese sind hierarchisch nach Systemen sortiert und zwar in der Reihenfolge, in der der Mechanismus entwickelt wurde. In den jeweiligen Abschnitten sind die kinetischen Werte der zugefügten Elementarschritte tabellarisch für jedes Untersystem aufgeführt, die zusammen den in dieser Arbeit neu aufgesetzten Reaktionsmechanismus darstellen. Der vollständige elementarkinetische Mechanismus enthält somit die Reaktionsschritte für die dissoziative Adsorption und assoziative Desorption von O_2 , H_2 und CH_4 sowie für die molekulare Adsorption sowie Desorption von CO , H_2O , CO_2 und OH zwischen Gasphase und Oberfläche. Die enthaltenen Oberflächenreaktionen auf Platin lassen sich wie folgt gliedern:

- Oxidation der adsorbierten Edukte (H , H_2O , CO , CH_x)
- Dissoziation von CO_2 und H_2O
- Dehydrierung von CH_4 zu $CH_x + (4-x)H$
- Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoff
- Wassergas-Shift Reaktionen
- Gasifizierung von Kohlenstoff durch H_2O und OH

Da die Parameter jeder Elementarreaktion unverändert aus den einfachen Systemen zu den komplexeren Systemen übernommen wurden, werden in den hierarchisch aufgebauten Unterkapiteln die schon diskutierten Parameter der Reaktionsschritte nicht wiederholt begutachtet sondern nur auf die Parameter der zugefügten Reaktionsschritte hingewiesen. Die Simulationen, die mit dem implementierten Platin-Mechanismus eine Vielzahl von Experimenten unterschiedlicher Systeme beschreiben, werden in Kapitel 5 diskutiert.

4.1 Heterogene H_2 -Oxidation

Das Reaktionsschema der katalytischen Wasserstoffoxidation ist in Abbildung 4.1 gezeigt sowie in Tabelle 4.1 aufgelistet.

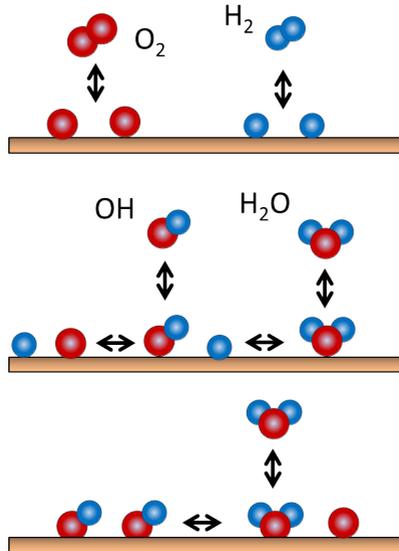


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Wasserstoffoxidation auf Platin; adaptiert von [38].

Die Oxidation von Wasserstoff wurde schon in vielen Arbeiten experimentell und theoretisch untersucht [39–53]. Die Elementarschritte im Reaktionsmechanismus für dieses System wurden analog zu früheren Untersuchungen von Deutschmann et al. verwendet [13]. Im Folgenden sollen diese kurz beschrieben werden.

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Tabelle 4.1: Reaktionsparameter der Elementarschritte der H₂-Oxidation. (A = Präexponentieller Faktor, S⁰ = Haftwahrscheinlichkeit, β = Temperaturkoeffizient, E_a = Aktivierungsenergie, ε_i = Bedeckungsabhängigkeit). Die Reaktionen zeigen einen Ausschnitt aus dem neu entwickelte Reaktionsmechanismus, der im Anhang vollständig tabelliert dargestellt ist.

	A [mol,m,s]/ S ⁰ [-] *	β	E _a [kJ/mol]	ε _i [kJ/mol]
H ₂ + 2 (Pt)	0.0745*	0	4.0	
2 H(Pt)	1.024e+18	0.122	80.8	H(Pt) 6.9
O ₂ + 2 (Pt)	0.0187*	0	4.1	
2 O(Pt)	6.273e+17	-0.085	216.15	O(Pt) 88.2
H ₂ O + (Pt)	0.63*	0	0	
H ₂ O(Pt)	2.170e+13	-0.202	50.8	
OH + (Pt)	0.822*	-0.066	0	
OH(Pt)	6.033e+13	0.141	241.1	
H(Pt) + O(Pt)	2.013e+17	0.179	14.0	H(Pt) 3.5 O(Pt) 44.1
OH(Pt) + (Pt)	1.530e+15	0.544	70.9	
OH(Pt) + H(Pt)	7.926e+18	0	9.6	H(Pt) 3.5
H ₂ O(Pt) + (Pt)	2.616e+17	0.023	60.6	
2 OH(Pt)	1.680e+18	-0.186	47.0	O(Pt) -44.1
H ₂ O(Pt) + O(Pt)	7.295e+18	-0.528	41.1	

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

H₂: Wasserstoff adsorbiert dissoziativ auf Platin [54]. Der Haftkoeffizient für die H₂-Adsorption wurde über unterschiedliche experimentelle und theoretische Methoden in der Literatur zwischen 0.001 und 0.5 bestimmt [40, 46, 54–60]. Für polykristalline Proben weichen die Werte ab. Für stufenreiches Pt(332) steigt die Haftwahrscheinlichkeit und der Koeffizient liegt bei ungefähr 0.9 [61]. In der Literatur wird der Haftkoeffizient oft als temperaturunabhängiger Anfangs-Haftkoeffizient S^0 mit einem Wert von 0.046 für die dissoziative Adsorption angegeben [45, 49]. Aufgrund der hohen Mobilität der Wasserstoffatome auf der Platinoberfläche wird dort eine Änderung in der Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit hinzugefügt. Diese Änderung ist im hier verwendeten Haftkoeffizient des Platin-Mechanismus schon berücksichtigt. Deshalb liegt der Wert mit 0.0745 etwas höher.

Die Wasserstoffdesorption erfolgt assoziativ [22, 62]. Bei niedriger Bedeckung entspricht die Aktivierungsenergie bezüglich der kleinen Adsorptionsenergie ungefähr der Desorptionsenergie, für die in der Literatur Werte zwischen 63 und 88 kJ/mol [46–48, 56, 58, 62, 63] angenommen werden. Eine Abnahme der Desorptionsenergie mit zunehmender Bedeckung auf der Platinoberfläche wird durch ϵ_i beschrieben, das den Einfluss der Oberflächenbedeckung auf die Aktivierungsenergie angibt.

O₂: Die Adsorption von Sauerstoff erfolgt wie die von H₂ ebenfalls dissoziativ auf Platin [49, 64], jedoch mit einer viel kleineren Haftwahrscheinlichkeit. Es wurden Haftkoeffizienten von 0.023 bis 0.08 auf Pt(111) in mikrokinetischen Modellen angenommen [49], bzw. experimentell ermittelt [65, 66]. Für steigende Temperaturen sowie steigender O(Pt)-Oberflächenbedeckung fällt der Haftkoeffizient auf noch kleinere Werte [49, 65]. Für polykristallines Platin wurde sogar ein Wert von 0.003 bei 1300 - 1600 K [67] verwendet. Da die Adsorption von O₂ in allen untersuchten Systemen dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielt, wurde zur richtigen Beschreibung der Oxidationsreaktionen ein Wert von 0.0187 gewählt.

Bei freier Platinoberfläche ist die Adsorptionswärme aufgrund der starken Pt-O-Bindung sehr hoch. Die Aktivierungsenergie, die auch hier ungefähr

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

der Desorptionsenergie entspricht, liegt für Pt(111) bei 209 - 240 kJ/mol [49, 64, 65, 68]. Für polykristallines Platin liegt die Aktivierungsenergie im gleichen Bereich bei ungefähr 230 kJ/mol [48]. Mit zunehmender Konzentration an adsorbierten Sauerstoffatomen auf der Oberfläche sinkt die Aktivierungsenergie wegen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen erheblich [49, 65]. Dieser Einfluss der Oberflächenbedeckung auf die Aktivierungsenergie der assoziativen Desorption von Sauerstoff ist mit $\epsilon_{O(Pt)} = 88.2$ kJ/mol für eine vollständige O-Bedeckung im Mechanismus angegeben.

H₂O: Die Adsorption von Wasser erfolgt molekular ohne Aktivierungsenergie. Es wurden Haftkoeffizienten von 0.5 bis 1 ermittelt [69]. Für die molekulare Desorption wurden in der Literatur bedeckungsunabhängige Werte von 40 - 65 kJ/mol angenommen [69, 70]. Der im Pt-Mechanismus verwendete Wert von 50.8 kJ/mol entspricht dem Mittelwert der Literaturwerte. Auf der Oberfläche kann H₂O jedoch auch in OH und H dissoziieren [50, 51, 71] oder mit adsorbiertem Sauerstoff durch H₂O(Pt) + O(Pt) zu 2 OH(Pt) [51, 69, 72] reagieren. Weitere OH-Bildung wird außerdem durch die Reaktion von adsorbierten H(Pt)- und O(Pt)-Atomen zu OH(Pt) verursacht [51, 52, 71], welche vor allem durch adsorbierte O-Atome auf der Oberfläche unterstützt wird [71]. Die Wasserbildung erfolgt über die Rückreaktionen der eben genannten Pfade. Für die Aktivierungsenergien der Wasserbildung über OH(Pt) + H(Pt) liegen die Werte in der Literatur mit 0 bis 66 kJ/mol weit auseinander. Nichtsdestotrotz ist die Aktivierungsenergie des zweiten Reaktionspfades 2 OH(Pt) → H₂O(Pt) + O(Pt) mit einem Wert zwischen 48 und 100 kJ/mol viel höher angegeben. So ist auch im Pt-Mechanismus mit 9.6 kJ/mol die Aktivierungsenergie der Rekombination von OH(Pt) + H(Pt) deutlich geringer als bei dem zweiten Reaktionspfad über 2 OH(Pt) → H₂O(Pt) + O(Pt). Eine sauerstoffbedeckte Oberfläche steigert die Aktivierungsenergie dabei sogar noch. Die Wasserreaktionen sind alle reversibel und komplett im Mechanismus integriert.

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

OH: Die Desorption des OH-Radikals wurde bei LIF (*Laser Induzierte Fluoreszenz*)-Messungen von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Gemischen spektroskopisch in kleinen aber signifikanten Mengen nachgewiesen [71]. OH kann bei hohen Temperaturen desorbieren und reabsorbieren. Aktivierungsenergien für die Desorption sind bedeckungsunabhängig und liegen bei sehr hohen Werten zwischen 192 und 255 kJ/mol [39, 53, 73]. Bestimmungen des Haftkoeffizienten sind in der Literatur nicht zu finden. Aufgrund des radikalischen Charakters wird ein hoher Wert von 0.822 im Pt-Mechanismus angenommen.

Ferner kann die H_2O -Bildung über weitere Reaktionspfade verlaufen. Jacobs et al. untersuchten die Reduktion von O_2 auf Platin mittels DFT-Rechnungen [42]. Analog zur Gasphase beschreiben sie die H_2O -Bildung über ein $\text{OOH}(\text{Pt})$ -Peroxyintermediat. Dabei reagiert $\text{O}_2(\text{Pt})$ auf der Oberfläche mit adsorbiertem H zu $\text{OOH}(\text{Pt})$, das anschließend zu $\text{OH}(\text{Pt})$ und $\text{O}(\text{Pt})$ dissoziiert. Das $\text{OH}(\text{Pt})$ reagiert daraufhin mit einem weiteren $\text{H}(\text{Pt})$ zu $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$.

Während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionsmechanismenentwicklung wurden ebenfalls alternative Reaktionspfade und zusätzliche Oberflächenintermediate zugefügt und überprüft. Über die verwendeten Analysemethoden zeigte sich jedoch, dass der Reaktionsweg über die OH-Spezies von größerer Bedeutung ist und ein alternativer Weg über $\text{OOH}(\text{Pt})$ nicht berücksichtigt werden muss.

4.2 Heterogene CO-Oxidation

Der Oberflächenmechanismus der CO-Oxidation wurde schon früh unter anderem von Engel und Ertl untersucht [74]. Das Reaktionsschema nach ihrem Modell ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die für die CO-Oxidation relevanten Elementarschritte im Reaktionsmechanismus sind in Tabelle 4.2 angegeben.

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

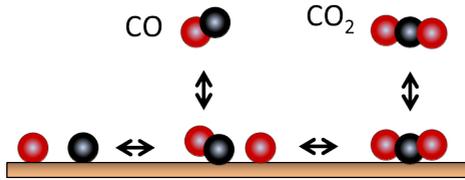


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Kohlenstoffmonoxidoxidation auf Platin; adaptiert von [38].

CO: Kohlenstoffmonoxid adsorbiert molekular auf Platin. Haftkoeffizienten wurden in der Literatur zwischen 0.5 und 0.8 verwendet [65, 75–77]. Die Haftwahrscheinlichkeit auf Platin für CO ist temperaturunabhängig [55]. Es kann bis zu einer Monolage CO auf Platin adsorbiert werden.

Für die Desorption von CO auf Pt bestimmte Campbell et al. [65] eine Aktivierungsenergie von 146 kJ/mol. Diese liegt der hier verwendeten Aktivierungsenergie von 148.2 kJ/mol sehr nahe. Aufgrund der inaktivierten Adsorption von CO entspricht die Aktivierungsenergie der Desorptionsenergie. In der Literatur sind Desorptionsenergien ab ungefähr 100 kJ/mol zu finden [78, 79]. Diese berücksichtigen jedoch nicht die Bedeckungsabhängigkeit. Die im Pt-Mechanismus verwendete Aktivierungsenergie ist bedeckungsabhängig und wird bei vollständiger CO-Bedeckung um 29.3 kJ/mol verringert.

Die Oxidation von CO auf der Platinoberfläche läuft nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab [65, 74]. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion zwischen je einem adsorbierten CO und O zu CO₂(Pt) liegt in der Literatur zwischen 100 und 126 kJ/mol [65, 76, 80]. Mit zunehmender Konzentration an adsorbierten CO-Molekülen auf der Oberfläche sinkt die Aktivierungsenergie [65]. Die hier verwendete Aktivierungsenergie der CO-Oxidation liegt bei 110.5 kJ/mol und weist ebenfalls eine Bedeckungsabhängigkeit für CO(Pt) auf.

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Tabelle 4.2: Reaktionsparameter der zugefügten Elementarschritte zur CO-Oxidation. (A = Präexponentieller Faktor, S^0 = Haftwahrscheinlichkeit, β = Temperaturkoeffizient, E_a = Aktivierungsenergie, ϵ_i = Bedeckungsabhängigkeit). Die Reaktionen zeigen einen Ausschnitt aus dem neu entwickelte Reaktionsmechanismus, der im Anhang vollständig tabelliert dargestellt ist.

	A [mol,m,s]/ S^0 [-]	β	E_a [kJ/mol]	ϵ_i [kJ/mol]
CO + (Pt)	0.516*	0	0	
CO(Pt)	1.210e+15	-0.054	148.2	CO(Pt) 29.3
CO ₂ + (Pt)	0.00342*	-0.049	2.4	
CO ₂ (Pt)	1.446e+10	0.278	12.9	
CO(Pt) + O(Pt)	8.601e+15	0	110.5	CO(Pt) 29.3
CO ₂ (Pt) + (Pt)	7.774e+15	-0.062	151.6	O(Pt) -44.1
C(Pt) + O(Pt)	2.042e+15	0	0	O(Pt) 44.1 C(Pt) 66.0
(Pt) + CO(Pt)	7.231e+15	0.227	246.2	CO(Pt) 29.3
CO(Pt) + CO(Pt)	7.264e+11	0.144	217.3	CO(Pt) 58.7
CO ₂ (Pt) + C(Pt)	1.855e+11	-0.144	12.1	C(Pt) 66.0

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Ein weiterer möglicher Reaktionspfad ist der Zerfall von $\text{CO}(\text{Pt})$ in $\text{C}(\text{Pt})$ und $\text{O}(\text{Pt})$. Die Aufspaltung erfolgt stark aktiviert [67, 81, 82]. Dagegen findet die Oxidation des Oberflächenkohlenstoffs ohne Aktivierungsenergie statt [82].

Außerdem kann das Boudouard-Gleichgewicht auf der Platinoberfläche ablaufen. Dabei findet die Reaktion zwischen zwei $\text{CO}(\text{Pt})$ -Spezies und $\text{C}(\text{Pt}) + \text{CO}_2(\text{Pt})$ statt. Madheshwar et al. [14] verwendeten in ihrem mikrokinetischen Modell für die Partialoxidation von Methan eine Aktivierungsenergie von 204.2 kJ/mol für die Bildung von Kohlenstoff und CO_2 auf Platin. Die Rückreaktion erfolgt in ihrem Modell ebenfalls ohne Aktivierungsenergie. Die aktivierungslose Kohlenstoffvergasung wurde bezüglich den Modellen [82] und [14] gleichermaßen für die Reaktionsschritte im neu aufgesetzten Pt-Mechanismus angenommen.

CO_2 : Als Produkt der CO-Oxidation wurde meist ausschließlich die Kinetik der CO_2 -Desorption untersucht. Aufgrund schwacher Bindungsenergien von CO_2 auf Pt desorbiert Kohlendioxid relativ leicht. Aktivierungsenergien wurden zwischen 5.3 kJ/mol und 27.1 kJ/mol angenommen [70, 83–86]. Die Adsorption von CO_2 wurde in der Literatur weitaus weniger untersucht. Nibbelke et al. [83] zeigte eine molekulare Adsorption von Kohlendioxid und berechnete eine maximale Bedeckung von 0.04 (4% einer Monolage). Gavril et al. [87] ermittelte über eine gaschromatografische Methode eine kleine Aktivierungsenergie von ungefähr 6 kJ/mol bei der Adsorption. Einen Haftkoeffizient gab Zerkle et al. [86] in Untersuchungen der Ethan-Oxidation mit einem Wert von 0.005 an. Der Haftkoeffizient im Pt-Mechanismus von 0.002 liegt in der selben Größenordnung wie in [86]. Außerdem wurde eine kleine Aktivierungsenergie für die Adsorption von 2 kJ/mol angenommen. Die Rückreaktion der CO-Oxidation $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$ wurde ebenso kaum in der Literatur betrachtet. Zerkle et al. [86] ermittelte eine Aktivierungsenergie von 173 kJ/mol, die bei vollständiger Sauerstoffbedeckung um 94 kJ/mol vermindert wird.

4.3 Heterogene Wassergas-Shift Reaktionsschritte

Der Reaktionsmechanismus der Wassergas-Shift (WGS) Reaktion auf Platinkatalysatoren ist in der Literatur noch nicht geklärt. Viele theoretische und experimentelle Studien zur Aufklärung des Reaktionpfades der WGS-Reaktion wurden auf Platin-basierten Katalysatoren durchgeführt, die hauptsächlich in zwei mögliche Reaktionswege resultieren. Zum einen wird ein Redoxmechanismus vorgeschlagen, bei dem CO_2 über Oxidation aus CO und H_2 über Reduktion aus H_2O entsteht [70, 88]. Zum anderen kann der Reaktionspfad assoziativ über ein Intermediat verlaufen, wobei die Art des Intermediats ebenfalls noch diskutiert wird [88–95]. Die Modelle in der Literatur zeigen als mögliche Intermediate in der Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{X} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ zwei Spezies, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind: das Carboxyl oder das Formiat. Das Carboxyl bindet mit dem C-Atom an der Platinoberfläche. Das Formiat wechselwirkt dagegen mit einem oder zwei Sauerstoff-Atomen mit Platin.

In der Literatur herrscht keine Einigkeit darüber, über welches Intermediat die WGS-Reaktion abläuft. Modelle, die auf quantenmechanischen Berechnungen basieren, gehen im Allgemeinen von einem Carboxyl als Intermediat aus [94, 96]. Spektroskopische Untersuchungen konnten allerdings insbesondere das Formiat in der WGS-Reaktion nachweisen [88–93]. Darüber hinaus existieren elementarkinetische Modelle, welche beide Oberflächenspezies bzw. verschiedene Reaktionspfade enthalten [70, 94, 95].

Zeigarnik et al. [70] untersuchte die katalytische Aktivität verschiedener kristalliner Oberflächen während der Wassergas-Shift Reaktion theoretisch. Hierfür wurde ein Reaktionsmechanismus mit 14 reversiblen Oberflächenreaktionen generiert, in dem CO_2 entweder direkt aus CO und OH oder über das Formiat-Intermediat HCOO gebildet wurde. Die Aktivierungsenergien berechneten sie mit Hilfe der UBI-QEB Methode. Sie nahmen an, dass das HCOO -Adsorbat über die Sauerstoffatome als Chelatbindung an Platin haftet.

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

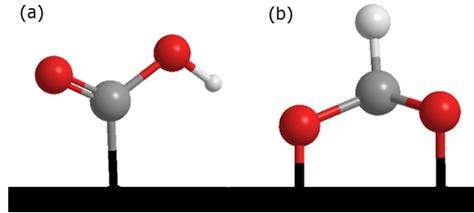


Abbildung 4.3: Die (a) Carboxyl(COOH)- und (b) Formiat(HCOO)-Spezies als mögliche Intermediate in der Wassergas-Shift Reaktion auf Platin.

Tanaka et al. [89] zeigte mittels DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) das Auftreten der Spezies HCOO während der Reaktion von CO in der H₂-Oxidation über einem pulvrigen FeO_x/Pt/TiO₂-Katalysator. Mit dem Verschwinden des CO-Peaks im Spektrum wurden große Peaks von HCOO detektiert (C-H Schwingung des HCOO). Das bedeutet, dass CO zu HCOO weiter reagiert. Das Formiat, welches mit einem Sauerstoffatom an Platin gebunden ist, reagiert nach dem Mechanismus von Tanaka et al. anschließend mit einem am Eisen adsorbiertes OH weiter zu CO₂ und H₂O. Sie schlossen aus ihren Spektren, dass die Reaktion $\text{OH} + \text{HCOO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ebenfalls über DRIFT Studien diskutierten Vignatti et al. [88] den Reaktionsweg der Wassergas-Shift Reaktion auf unterschiedlichen Platin-basierten Katalysatoren. Sie ermittelten auf Pt/SiO₂ einen monofunktionellen Redoxmechanismus, in dem CO₂ oxidativ aus CO entsteht und H₂ reduktiv aus H₂O ohne Wechselwirkungen untereinander. Einen assoziativen Mechanismus über HCOO fanden Vignatti et al. ebenfalls auf Pt/CeO₂ und Pt/TiO₂. Hierbei reagiert adsorbiertes CO mit adsorbiertem OH zu adsorbiertem HCOO, das anschließend mit adsorbiertem H₂O zu gasförmigem CO₂ und H₂ reagiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hängt nach ihrer Meinung von den Trägermaterialien ab. Auf TiO₂ ist die Reakti-

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

on $\text{CO} + \text{OH} \longrightarrow \text{HCOO}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und auf CeO_2 der Zerfall von HCOO . Auf SiO_2 , auf dem die Reaktion nicht über das Intermediat stattfindet, ist der Zerfall von H_2O geschwindigkeitsbestimmend.

Meunier et al. [90] untersuchten die Geschwindigkeitskonstanten der CO_2 -Bildung und des HCOO Zerfalls während der WGS Reaktion bei Temperaturen zwischen 160 und 220 °C. Sie stellten das Vorkommen der HCOO Spezies mittels DRIFT Spektroskopie fest, jedoch als nicht signifikante Zwischenspezies im WGS Prozess. Unter ihren Reaktionsbedingungen wurde weniger als 10 % CO_2 aus HCOO gebildet.

Im Gegensatz dazu bestimmten Jacobs et al. [91, 92] das Formiat als Hauptzwischenprodukt im WGS Prozess. Sie verwendeten ein hohes $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnis und zeigten, dass die Formiatbildung bei niedrigen Temperaturen auf Pt/Cer eine wichtige Rolle spielt. Mit der Ausbildung der HCOO -Bande im DRIFT Spektrum nahm die OH-Bande signifikant ab. Das deutet darauf hin, dass OH mit CO zu HCOO reagiert.

Tibiletti et al. [93] identifizierte ebenfalls zweizähniges HCOO auf einer Pt/ CeO_2 -Oberfläche unter WGS und reverse-WGS Reaktionsbedingungen. Formiate wurden eindeutig mittel DRIFTS ermittelt.

Kinch et al. [96] untersuchten die Wassergas-Shift Reaktion auf Pt/ CeO_2 mittels DFT. Durch den hohen Sauerstoffgehalt des Trägermaterials oxidiert adsorbiertes CO in ihrem Mechanismus im ersten Schritt zu CO_2 . H_2O adsorbiert anschließend und kann Wasserstoffbrücken zum CO_2 ausbilden und somit die Desorption von CO_2 hindern. Im nächsten Schritt löst sich ein H-Atom des adsorbierten Wassers und bindet an das selbe Pt-Atom, an dem das C-Atom des CO_2 bindet. Dadurch kann das H-Atom mit dem C-Atom des adsorbierten CO_2 wechselwirken und die Spezies HCOO bilden, die anschließend direkt desorbiert oder wieder in CO_2 und H zerfällt. Aus CO mit OH wird im Mechanismus von Kinch et al. das Carboxyl-Intermediat COOH gebildet. Dieses dissoziiert allerdings nicht zu CO_2 und H sondern isomerisiert zu Formiat (HCOO), das daraufhin in die gewünschten Produkte zerfällt.

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Grabow et al. [94] vermuten ebenfalls, dass HCOO wegen der Adsorptionsgeometrien von CO und OH nicht in einem Schritt aus diesen beiden Spezies gebildet werden kann, sondern aus adsorbiertem CO₂ mit H, OH oder H₂O. Mittels DFT-Berechnungen ermitteln sie, dass CO und OH zu einer Carboxylspezies COOH reagieren, die als Zwischenprodukt in der WGS-Reaktion dienen soll. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in ihrem Mechanismus wird mit der Reaktion $\text{COOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ angegeben. Erst bei großen Wassermengen findet der Abbau des COOH mit OH zu CO₂ und H₂O mit größerer Bedeutung statt. Diese Ergebnisse würden allerdings einen spektroskopischen Nachweis der COOH-Spezies voraussagen. Eindeutig konnte dagegen die kombinierte Bande aus der C-H und O-C-O Schwingung der HCOO-Spezies mittels DRIFTS nachgewiesen werden.

Diese Arbeit schlägt den Reaktionsverlauf über das Formiat-(HCOO)-Intermediat vor, da diese Spezies erfolgreich in vielen CO+H₂O-Reaktionen nachgewiesen wurde. Im mikrokinetischen Modell wurden während der Entwicklung des Pt-Mechanismus teilweise ebenfalls Elementarreaktionen über das Carboxyl-(COOH)-Intermediat nach dem Modell von Mhadeshwar und Vlachos [95] zugefügt. Über Reaktionsflussanalysen, Sensitivitätsanalysen und dem Vergleich zwischen Experiment und Simulation zahlreicher Wassergas-Shift, CH₄-Oxidations- und CH₄-Reformierungsstudien zeigte sich jedoch, dass der Reaktionsweg über die Formiat Spezies für das Modell von größerer Bedeutung ist und der Weg über Carboxyl vernachlässigt werden kann.

Folglich kann im hier entwickelten Reaktionsmechanismus die WGS-Reaktion direkt oder über das Intermediat HCOO verlaufen. In jedem Fall ist die Dissoziation von Wasser vorgeschaltet, die in Kapitel 4.1 detailliert beschrieben wird. Die Wassergas-Shift Reaktion verläuft entsprechend über adsorbiertes OH auf der Platinoberfläche.

Direkter Reaktionspfad: Bei niedrigeren Temperaturen kann die Reaktion $\text{CO}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{Pt}) + \text{H}(\text{Pt})$ direkt mit einer Aktivie-

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Tabelle 4.3: Reaktionsparameter der zugefügten Elementarschritte zur WGS-Reaktion. (A = Präexponentieller Faktor, β = Temperaturkoeffizient, E_a = Aktivierungsenergie, ϵ_i = Bedeckungsabhängigkeit.) Die Reaktionen zeigen einen Ausschnitt aus dem neu entwickelte Reaktionsmechanismus, der im Anhang vollständig tabelliert dargestellt ist.

	A [mol,m.s]/	β	E_a [kJ/mol]	ϵ_i [kJ/mol]
CO(Pt) + OH(Pt)	→ HCOO(Pt) + (Pt)	0.073	88.8	CO(Pt) 29.3
HCOO(Pt) + (Pt)	→ CO(Pt) + OH(Pt)	0	0	
HCOO(Pt) + O(Pt)	→ CO ₂ (Pt) + OH(Pt)	-0.006	12.7	
CO ₂ (Pt) + OH(Pt)	→ HCOO(Pt) + O(Pt)	0.006	142.6	
CO ₂ (Pt) + H(Pt)	→ HCOO(Pt) + (Pt)	-0.177	82.8	H(Pt) 3.5
HCOO(Pt) + (Pt)	→ CO ₂ (Pt) + H(Pt)	0.177	9.8	
CO(Pt) + OH(Pt)	→ CO ₂ (Pt) + H(Pt)	0.213	39.8	
CO ₂ (Pt) + H(Pt)	→ CO(Pt) + OH(Pt)	-0.213	23.9	H(Pt) 3.5
				CO(Pt) -29.3

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

rungsbarriere von ungefähr 40 kJ/mol stattfinden. Der Wert der Aktivierungsenergie ist an den von Zerkle et al. [86] verwendeten Wert von 38.7 kJ/mol angelehnt. Die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion $\text{CO}_2(\text{Pt}) + \text{H}(\text{Pt}) \longrightarrow \text{CO}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$ werden in der Literatur sehr unterschiedlich angegeben. Quiceno et al. [97] verwendete einen Wert von 8.4 kJ/mol für die Partialoxidation an einem Platindraht. Korup et al. [98] nahm eine Aktivierungsenergie von ungefähr 100 kJ/mol ebenfalls für die Partialoxidation von Methan auf Platin an. Zerkle et al. [86] fand eine Aktivierungsenergie von 28.3 kJ/mol für die Partialoxidation von Ethan, die mit dem hier verwendeten Wert von 23.9 kJ/mol annähernd übereinstimmt.

Indirekt über Intermediat HCOO: Kohlenstoffmonoxid kann außerdem über die Formiat-Spezies HCOO umgesetzt werden. Der verwendete Reaktionspfad sowie die kinetischen Parameter leiten sich von den Vorschlägen Zeigarniks et al. [70] ab. Diese Kinetik wurde außerdem erfolgreich von Koop und Deutschmann [99] für die Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren sowie von Korup et al. [98] für die katalytische Partialoxidation von Methan auf Platin verwendet. Kleine Abweichungen kommen durch das Erreichen der thermodynamischen Konsistenz im entwickelten Pt-Mechanismus zustande.

Die Energiebarrieren der Bildungsreaktionen des HCOO-Intermediats sind höher als die der direkten CO-Umsetzung. Dagegen sind die Rückreaktionen nur sehr schwach aktiviert, so dass die gebildete HCOO-Spezies schnell in ihre Produkte $\text{CO}(\text{Pt})$, $\text{CO}_2(\text{Pt})$, $\text{H}(\text{Pt})$ und $\text{OH}(\text{Pt})$ zerfällt [99]. Es können also abhängig von den Reaktionsbedingungen beide Reaktionspfade auf Platin ablaufen und sind somit für die Umsetzung von $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ beide bedeutsam und dürfen nicht vernachlässigt werden.

4.4 Heterogene CH₄-Oxidation und -Reformierung

Der Mechanismus der Oxidations- und Reformierungsprozesse von Methan sind in der Literatur noch nicht geklärt. Für die CH₄-Partialoxidation auf Platin werden zwei Mechanismen diskutiert. Zum einen wird ein direkter Weg vorgeschlagen, bei dem CH₄ zu C und 4 H pyrolysiert und anschließend das C oxidiert wird und die adsorbierten H-Spezies assoziativ desorbieren [67]. Dieser Reaktionsweg wird auch für die CH₄-Totaloxidation angenommen [81]. Alternativ finden während der Partialoxidation mehrere Prozesse statt und der Mechanismus verläuft über zwei Schritte [100–102]. Bei niedrigen Temperaturen wird Methan verbrannt:



Durch die Exothermie der Reaktion steigt die Temperatur im Reaktor und die endotherme Reformierung findet im nächsten Schritt statt:



Des Weiteren konnten kinetische Studien zeigen, dass sowohl die Wassergas-Shift Reaktion als auch die reverse Wassergas-Shift Reaktion während der Oxidation abläuft [100].

Zur Beschreibung der Oxidations- und Reformierungsschritte von Methan auf Platin werden somit die Teilmechanismen der H₂- und der CO-Oxidation sowie der Wassergas-Shift Schritte um elementare Reaktionsschritte der Adsorption und Desorption von Methan sowie den pyrolytischen und oxidativen Abbau des Methans an der Oberfläche erweitert.

CH₄: Methan adsorbiert dissoziativ auf Platin unter Abspaltung eines H-Atoms. Wegen des Aufbrechens einer C-H-Bindung erfolgt die Adsorption aktiviert [103–106]. Haftkoeffizienten für diese Adsorption variieren zwischen $1.23 \cdot 10^{-8}$ und 0.19 stark in der Literatur [13, 86, 97, 103, 107]. Anschließend werden weitere H-Atome des CH₃-Radikals abstrahiert. Hickman und

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Schmidt [67] nehmen an, dass die Adsorption irreversibel ist und die H-Abstraktion bis zum adsorbierten Kohlenstoff als Einschritt-Reaktion sehr schnell abläuft. Deutschmann et al. [13] beschreiben die H-Abstraktionen anschließend als irreversible Elementarreaktionen mit Aktivierungsenergien von je 20 kJ/mol. Wolf et al. [107] beschreiben wenig später den Methyl-Abbau sowie die Methanadsorption in ihrem kinetischen Modell für sauerstofffreien Methanumsatz reversibel. Der Ansatz zur Umsetzung von Methan durch reversible, schrittweise Abstraktion der H-Atome wird im hier entwickelten Pt-Mechanismus übernommen. Die in Literaturmodellen verwendete Aktivierungsenergien der Einzelreaktionen weisen erhebliche Abweichungen auf. Die Rückreaktion $\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2$ wird zum Beispiel mit Aktivierungsenergien von 0 bis 148 kJ/mol beschrieben [14, 107]. Aus diesem Grund wurden Parameterstudien für die entsprechenden Reaktionen durchgeführt und die Werte verwendet, bei denen die beste Übereinstimmungen zwischen Simulation und Experiment vorlagen.

$\text{CH}_x(\text{Pt}) + \text{O}(\text{Pt})$: Weiterhin mögliche Reaktionen zur Umsetzung von Methan, wie die oxidative H-Abstraktion vom CH_x -Radikal unter Bildung von OH, werden berücksichtigt. Dieser Reaktionspfad wurde schon von Hickman und Schmidt [67] diskutiert und schließlich von Wolf [82] im Rahmen der partiellen Oxidation von Methan auf Platin in mikrokinetischen Modellen eingeführt. Durch die oxidative Dehydrierung steigt die Aktivität bezüglich des Methanumsatzes nach der Zündung.

Oxidative C-Gasifizierung: Der durch Methanzerfall gebildete Kohlenstoff kann zu CO oxidiert werden [82]. Als mögliche Oxidationsmittel auf der Oberfläche stehen neben adsorbiertem $\text{O}(\text{Pt})$ (siehe Kapitel 4.2) auch adsorbiertes $\text{OH}(\text{Pt})$ zur Verfügung. Die oxidative Gasifizierung des Kohlenstoffs erfolgt in beiden Fällen ohne Aktivierungsenergie. Die Reaktion von CO zu Oberflächen-Kohlenstoff erfolgt dagegen stark aktiviert. Wolf nimmt Aktivierungsenergien von über 200 kJ/mol an [82].

4 Elementarreaktionen-basierter Platin-Mechanismus

Tabelle 4.4: Reaktionsparameter der zugefügten Elementarschritte zur CH_4 -Oxidation. (A = Präexponentieller Faktor, S^0 = Haftwahrscheinlichkeit, β = Temperaturkoeffizient, E_a = Aktivierungsenergie, ϵ_i = Bedeckungsabhängigkeit). Die Reaktionen zeigen einen Ausschnitt aus dem neu entwickelte Reaktionsmechanismus, der im Anhang vollständig tabelliert dargestellt ist.

	A [mol,m,s]/ S^0 [-]*	β	E_a [kJ/mol]	ϵ_i [kJ/mol]
$\text{CH}_4 + 2(\text{Pt})$	0.115*	0.132	32.9	
$\text{CH}_3(\text{Pt}) + \text{H}(\text{Pt})$	1.440e+18	-0.277	20.2	$H(\text{Pt})$ 3.5
$(\text{Pt}) + \text{CH}_3(\text{Pt})$	1.282e+17	0.268	26.3	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CH}_2(\text{Pt})$	4.195e+18	0	0	$H(\text{Pt})$ 2.5
$(\text{Pt}) + \text{CH}_2(\text{Pt})$	5.074e+17	0	0	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CH}(\text{Pt})$	6.378e+19	-0.066	23.7	$H(\text{Pt})$ 4.5
$(\text{Pt}) + \text{CH}(\text{Pt})$	2.809e+16	0.130	78.4	
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{C}(\text{Pt})$	1.646e+18	-0.130	79.6	$H(\text{Pt})$ 3.5
				$C(\text{Pt})$ 66.0
$\text{O}(\text{Pt}) + \text{CH}_3(\text{Pt})$	7.380e+15	-0.048	63.0	$\text{O}(\text{Pt})$ 44.1
				$H(\text{Pt})$ 1.0
$\text{OH}(\text{Pt}) + \text{CH}_2(\text{Pt})$	1.835e+15	0.048	93.6	
$\text{O}(\text{Pt}) + \text{CH}_2(\text{Pt})$	1.190e+15	-0.15	53.3	$\text{O}(\text{Pt})$ 44.1
$\text{OH}(\text{Pt}) + \text{CH}(\text{Pt})$	1.137e+15	0.15	133.9	$H(\text{Pt})$ 1.0
$\text{O}(\text{Pt}) + \text{CH}(\text{Pt})$	1.741e+15	-0.053	86.5	$\text{O}(\text{Pt})$ 44.1
$\text{OH}(\text{Pt}) + \text{C}(\text{Pt})$	7.754e+15	0.053	144.6	$C(\text{Pt})$ 66.0
$\text{C}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$	8.886e+15	0	0	$C(\text{Pt})$ 66.0
$\text{H}(\text{Pt}) + \text{CO}(\text{Pt})$	4.140e+18	-0.138	189.3	$\text{CO}(\text{Pt})$ 29.3
				$H(\text{Pt})$ 3.5

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation eigener und Literatur-Experimente

Zur Entwicklung eines detaillierten elementaren Reaktionsmechanismus für die Platin-katalysierten Oxidations- und Reformierungsprozesse von H_2 , CO und CH_4 ist die Überprüfung des Mechanismus durch Simulation verschiedener Reaktormodelle von großer Bedeutung. Während der Arbeit wurde Wert auf eine breite Datenbasis an Reaktorkonfigurationen und Versuchsbedingungen gelegt, um systematische Fehler ausschließen zu können. Für die Simulation wurden die in Kapitel 2.6 beschriebenen Reaktormodelle aus dem Programmpaket DETCHEM mit dem in dieser Arbeit neu aufgestellten mikrokinetischen Modell gekoppelt. Die für die Simulation benötigten Betriebsbedingungen für die selbständig durchgeführten Experimente und für die von Mitarbeitern der hte AG untersuchten Reformierungsprozesse sind Kapitel 3 zu entnehmen. Neben diesen Experimenten wurden zahlreiche experimentellen Untersuchungen aus der Literatur numerisch simuliert. Die experimentellen Bedingungen werden in den jeweiligen Kapiteln kurz beschrieben.

5.1 H_2 -Oxidation

Die im neu aufgestellten Pt-Mechanismus elementaren H_2 - und O_2 -Reaktionsschritte beschreiben die Kinetik der Bildung von Wasser durch Wasserstoffoxidation auf Platin. In den folgenden Unterkapiteln wird der Mechanismus an Experimenten unterschiedlicher Reaktorkonfigurationen, variieren-

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

der H_2/O_2 -Verhältnisse und bei verschiedenen Temperaturen überprüft. Die katalytische Bildung von H_2O durch H_2 und O_2 bzw. der Zerfall von H_2O in die genannten Stoffe findet ebenfalls in Oxidations- und Reformierungsprozessen von Kohlenwasserstoffen statt, die der Mechanismus mikrokinetisch korrekt beschreiben soll. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass der Mechanismus schon im einfachen H_2/O_2 -System eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment gewährleistet und die Kinetik präzise darstellt.

5.1.1 H_2 -Oxidation am Platinnetz

Die Simulation der eigenständig ausgeführten Experimente zur Wasserstoffoxidation am Platinnetz wurde mit DETCHEM^{CHANNEL} durchgeführt. Die Kontaktzeit für die Gasmoleküle auf dem Platinnetz ist viel kürzer als bei einem Pt-beschichteten DOC-Monolithen. Dadurch findet die Zündung von Wasserstoff bei höheren Temperaturen statt und macht eine kinetische Studie möglich.

Tabelle 5.1: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Kanalradius	0.295 mm	H_2 [vol%]	1.2 - 4.2
Katalysatorlänge	0.1 mm	O_2 [vol%]	4.8 - 1.8
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	1	N_2 [vol%]	94
Gasgeschwindigkeit(STP) ¹	0.16 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperatur	300 K - 500 K		

1: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

Im Experiment ist unter isothermen Bedingungen der Einfluss des H_2/O_2 -Verhältnisses auf die Zündtemperatur untersucht worden. Es wurden fünf

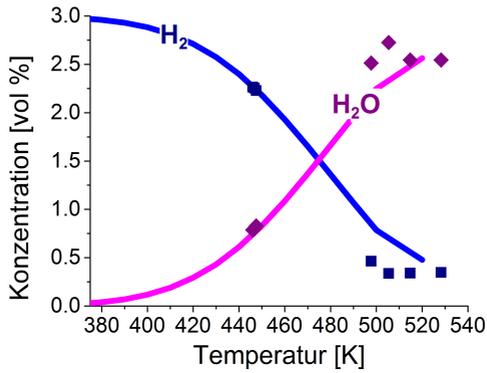
5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

verschiedene H_2 -Konzentrationen bei gleichbleibender $(\text{H}_2 + \text{O}_2)$ -Totalkonzentration unter atmosphärischem Druck und 94 % Stickstoff-Restgas nach dem Modell von Fassihi et al. [108] bei verschiedenen Temperaturen stationär gemessen (siehe Kapitel 3.1.2). Die experimentell bestimmten Konzentrationen am Ende des Reaktorrohrs konnten mit dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus simuliert werden, wie in Abbildung 5.1 (a) gezeigt ist. Aus dieser Darstellung wurden die Zündtemperaturen bestimmt. Als Zündtemperatur wurde genau die Temperatur angenommen, bei der 50 % H_2 des maximal möglichen Umsatzes umgesetzt worden ist. In Abbildung 5.1 (b) ist der Einfluss der Wasserstoffkonzentration als $\alpha = \text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{O}_2)$ auf die experimentell bestimmte und simulierte Zündtemperatur dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Zündung bei höheren H_2 -Konzentrationen zu höheren Temperaturen verschiebt. Der entwickelte Pt-Mechanismus spiegelt diesen Verlauf ebenfalls wider.

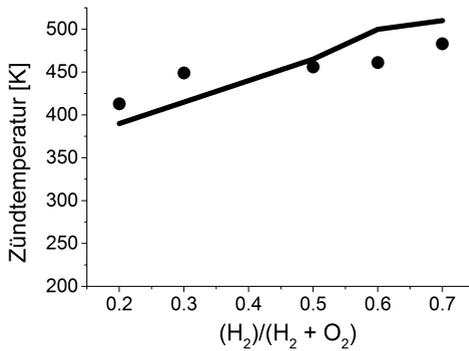
Bedeckung: Die numerisch modellierten Oberflächenbedeckungen in Abbildung 5.2 zeigen die unterschiedlichen Verläufe der am häufigsten vorliegenden Oberflächenspezies für unterschiedliche H_2/O_2 -Verhältnisse. Was schon Deutschmann et al. [22, 49] in kinetischen Untersuchungen feststellte, bestätigen auch die Simulationen mit dem hier entwickelten Pt-Mechanismus. Zu Beginn der H_2 -Oxidation ist sowohl bei H_2 -Überschuss als auch bei H_2 -Mangel im Eduktgas die Oberfläche aufgrund des größeren Haftkoeffizienten von Wasserstoff mit $\text{H}(\text{Pt})$ -Atomen bedeckt. Durch Temperaturerhöhung setzt die Desorption von H_2 ein, frei werdende Oberflächenplätze können mit Sauerstoff besetzt werden und die Zündung startet. Die $\text{H}(\text{Pt})$ -Bedeckung nimmt während der Zündung für $\alpha = \text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{O}_2) = 0.2$ schnell ab. Der im Überschuss vorliegende Sauerstoff sowie die gebildeten OH- und H_2O -Oberflächenspezies können nun die freigewordenen Oberflächenplätze belegen. Während der Zündung steigt vor allem die OH-Bedeckung stark an.

Sensitivitätsanalyse: Im Folgenden wird die Sensitivität der Spezieskonzentration H_2 bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten betrachtet. Die

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



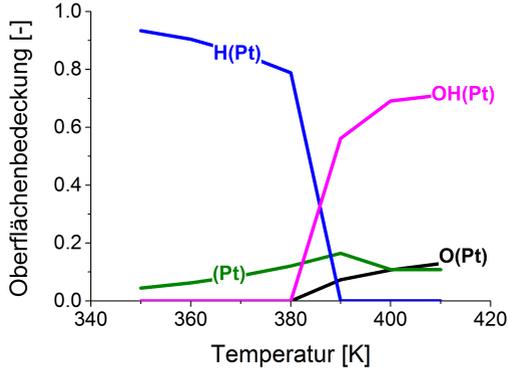
(a)



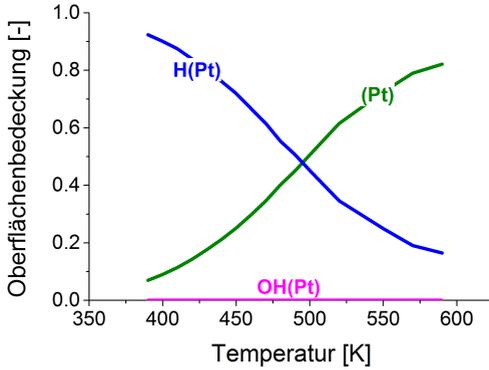
(b)

Abbildung 5.1: Vergleich der experimentell bestimmten (Symbole) und numerisch simulierten (Linie) (a) Konzentration am Ende des Reaktors für $\alpha = \text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{O}_2) = 0.5$ bei verschiedenen Temperaturen und (b) Zündtemperatur für verschiedenen H_2/O_2 -Verhältnisse während der H_2 -Oxidation am Platindraht.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a) $\alpha = 0.2$



(b) $\alpha = 0.6$

Abbildung 5.2: Numerisch simulierte Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit von der Temperatur für (a) $\alpha = \text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{O}_2) = 0.2$ und (b) $\alpha = \text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{O}_2) = 0.6$.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

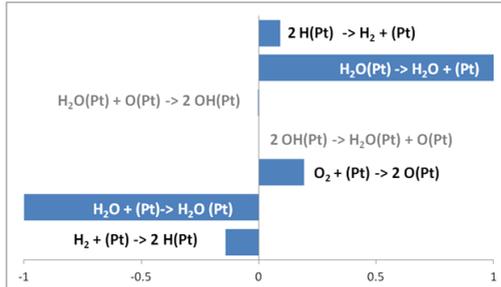
Steigung der OH-Bedeckung während der Oxidation von H_2 bei hohen Temperaturen für $\alpha = 0.2$ lässt sich mittels dieser Sensitivitätsanalyse erklären. Abbildung 5.3 (c) zeigt, dass die Lage des Gleichgewichts $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt}) + \text{O}(\text{Pt}) \rightleftharpoons 2 \text{OH}(\text{Pt})$ nach der Zündung entscheidend im Mechanismus ist. Vor der Zündung hat der Zerfall von H_2O noch keine Bedeutung. Zu diesem Zeitpunkt (Abbildung 5.3 (a)) ist das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht von Wasser am sensitivsten. Während der Zündung nimmt die Bedeutung der H_2 - und O_2 -Adsorption für die H_2 -Oxidation zu (Abbildung 5.3 (b)).

Reaktionsflussanalyse: Die Reaktionsflussanalyse in Abbildung 5.4 zeigt ebenfalls das unterschiedliche Reaktionsverhalten vor und nach der Zündung. Adsorbierter Wasserstoff reagiert zu gleichen Teilen mit $\text{O}(\text{Pt})$ zu $\text{OH}(\text{Pt})$ und mit $\text{OH}(\text{Pt})$ zu $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$ bei 250 K. Nach der Zündung dominiert die Reaktion mit $\text{OH}(\text{Pt})$ zu $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$, da genügend OH auf der Oberfläche zu finden ist.

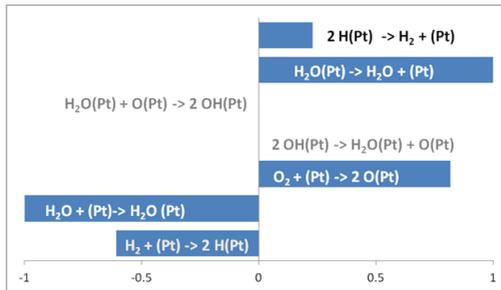
Das $\text{OH}(\text{Pt})$ wird vor der Zündung hauptsächlich aus $\text{O}(\text{Pt})$ und $\text{H}(\text{Pt})$ gebildet, dagegen nach der Zündung aus dem Zerfall von $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$ über $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt}) + \text{O}(\text{Pt})$. Das gebildete $\text{OH}(\text{Pt})$ reagiert vor der Zündung zu 100 % mit dem zu Beginn adsorbierten H, das nach der Zündung nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden ist. Deshalb können die stark vertretenen $\text{OH}(\text{Pt})$ nach der Zündung zu $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt}) + \text{O}(\text{Pt})$ reagieren.

Für H_2 -Überschuss im Eduktgas ist kein vollständiger und viel langsamerer $\text{H}(\text{Pt})$ -Abfall während und nach der Zündung zu beobachten. Das System ist bei dieser Gaszusammensetzung limitiert in Bezug auf Sauerstoff, da der an der Oberfläche verfügbare Sauerstoff direkt in OH und H_2O umgesetzt wird. Die freien Oberflächenplätze werden wieder durch verfügbaren adsorbierenden Wasserstoff besetzt bzw. bleiben unbesetzt. Dadurch entsteht für die H_2 -Oxidation ein Mangel an reaktionsfähigen Sauerstoffadsorbaten, der eine höhere Temperatur für die Zündung verlangt und somit den monotonen Anstieg der Zündtemperatur mit dem Wasserstoffgehalt aus Abbildung 5.1 (b) kinetisch erklärt.

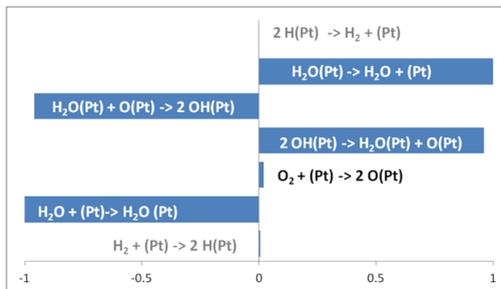
5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



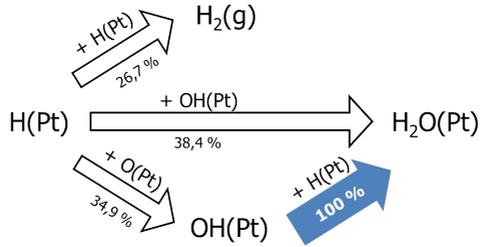
(b)



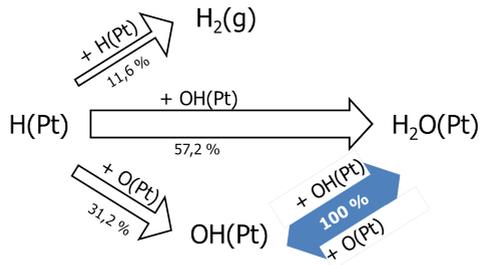
(c)

Abbildung 5.3: Sensitivitätsanalyse der H_2 -Konzentration bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der H_2/O_2 -Reaktionen für $\alpha = 0.2$ (a) vor der Zündung, (b) während der Zündung und (c) nach der Zündung; normiert auf die höchste absolute Sensitivität pro Temperatur.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.4: Reaktionsflussanalyse der H_2 -Oxidation für $\alpha = H_2/(H_2 + O_2) = 0.2$ (a) vor und (b) nach der Zündung; die von der Spezies i ausgehenden Reaktionswege bilden in der Summe 100 %; dargestellt sind die Reaktionswege > 1 %; durch die farbige Hervorhebung wird auf den unterschiedlichen Reaktionsverlauf hingewiesen.

5.1.2 H₂-Oxidation an einer Platinfolie (Literatur)

Die Wasserstoffoxidation an einer 0.1 mm dicken und im Durchmesser 50 mm großen Platinfolie wurde von Ikeda et al. [109] in einem Staupunktreaktor durchgeführt. Die auf 302 K vorgewärmten Edukte wurden mit einem Abstand von 14 mm zur Folie mit einer Austrittsgeschwindigkeit von 0.40 m/s in den Reaktionsraum geleitet. Die Folie wurde auf 776 K geheizt. Die von Ikeda et al. gemessenen Konzentrationsprofile wurden mit dem eindimensionalen DETCHEM-Programm DETCHEM^{STAG} simuliert, das speziell für die Modellierung von Staupunktexperimenten entwickelt wurde.

Tabelle 5.2: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{STAG}.

Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Foliedicke	0.0001 m	H ₂ [vol%]	4
Foliedurchmesser	0.05 m	O ₂ [vol%]	20
F _{cat/geo}	1	N ₂ [vol%]	76
Gasgeschwindigkeit (STP) ²	0.4 m/s		
Druck	101300 Pa		
Oberflächentemperatur	773 K		

2: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

Abbildung 5.5 zeigt die gemessenen und simulierten Molenbrüche in Abhängigkeit von dem Folienabstand. Die Folie befindet sich somit bei $z = 0.0$ m. Des Weiteren ist das simulierte Temperaturprofil in der Abbildung angegeben. Der Wasserstoff- und Sauerstoffumsatz sowie die H₂O-Bildung im Staupunktreaktor werden von dem hier entwickelten Pt-Mechanismus gut beschrieben. Bei hohen O₂-Konzentrationen wird der Massentransport zur Oberfläche durch die Sauerstoffmoleküle limitiert. Dies hat zur Folge, dass mehr H₂O-Spezies an der Folie gebildet werden als H₂-Moleküle verbraucht

wurden [110].

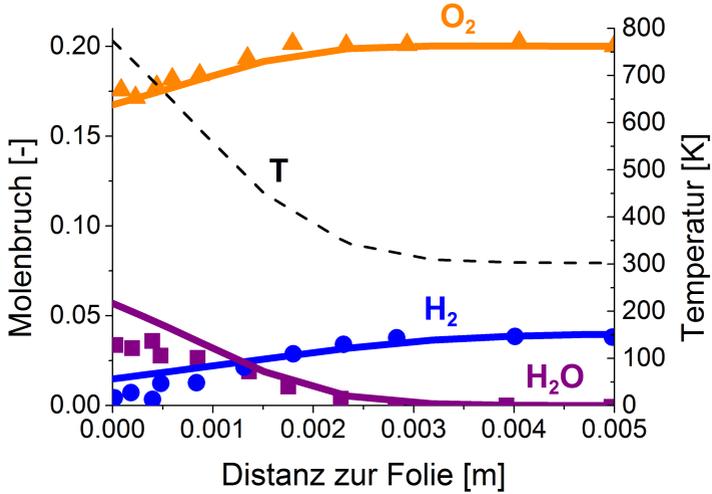


Abbildung 5.5: Experimentell von Ikeda et al. [111] bestimmte (Symbole) und numerisch simulierte (Linie) Speziesmolenbrüche während der H₂-Oxidation in einem Staupunktreaktor.

5.1.3 H₂-Oxidation an einem Platindraht (Literatur)

Der Einfluss von unterschiedlichen H₂/O₂-Verhältnissen auf die katalytische Zündung an einem Platindraht wurde von Fassihi et al. [108] experimentell und theoretisch untersucht. Der Platindraht (Durchmesser = 0.127 mm, Länge = 17 mm) wurde diametrisch in einen zylindrischen Quarzrohrreaktor (Durchmesser = 19 mm, Länge = 22 cm) angebracht und an vier Punkten mit dünnen Pt- und Cu-Drähten versehen, die zum Heizen und zur Temperaturmessung dienten. Die Gasspezies wurden direkt ca. 0.1 mm hinter dem Platindraht über Massenspektroskopie analysiert. Als Zündtemperatur

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

wurde die Temperatur angesehen, an der die Reaktion von der selbst freigesetzten Energie und nicht von der zugegebenen Wärme beschleunigt wird. In der Simulation wurde der Platindraht entlang des Reaktorrohrs als zylindrischer Kanal im Hohlreaktor mit DETCHEM^{CHANNEL} simuliert (Abbildung 5.6).

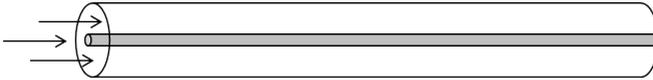


Abbildung 5.6: Darstellung des Platindrahts als zylindrischer Kanal entlang eines leeren Reaktorrohrs wie in der Simulation angenommen.

Die Oberfläche wurde perfekt als (111)-Fläche mit einem $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 1 angenommen. Über die temperaturabhängigen Konzentrationsprofile am Wendepunkt des H_2 -Konzentrationsverlaufs wurde die Zündtemperatur bestimmt.

Tabelle 5.3: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Kanalradius (innen)	0.127 mm	H_2 [vol%]	0.6 - 4.8
Katalysatorlänge	17 mm	O_2 [vol%]	5.2 - 1.2
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	1	N_2 [vol%]	ca. 94
Gasgeschwindigkeit (STP) ³	0.009 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperaturprofil	isotherm (300 K - 600 K)		

3: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

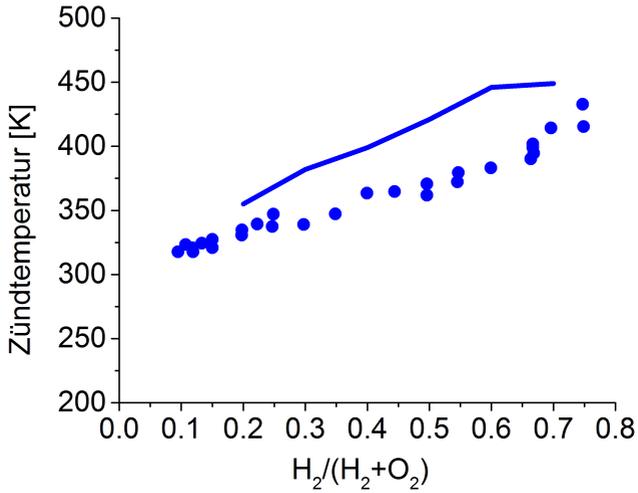


Abbildung 5.7: Vergleich der experimentell von [108] bestimmten (Symbole) und numerisch simulierten (Linie) Zündtemperatur für verschiedenen H_2/O_2 -Verhältnisse während der H_2 -Oxidation am Platindraht.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

In Abbildung 5.7 ist der Einfluss des H_2/O_2 -Verhältnisses auf die experimentell bestimmte und simulierte Zündtemperatur gezeigt. Sowohl das Experiment als auch die Simulation stellen den Einfluss bei steigender H_2 -Konzentration zu höheren Zündtemperaturen dar. Die Zündtemperatur wird im mikrokinetischen Modell etwas zu hoch abgeschätzt, was an der unterschiedlichen Definition der Zündtemperatur liegen kann. Des Weiteren wurde in der Simulation eine horizontale und nicht wie im Experiment senkrechte Lage des Platindrahts angenommen. Die Simulationsergebnisse in Kapitel 5.1.1 zeigen, dass das nach dem Modell von Fassihi et al. durchgeführte Experiment von dem hier entwickelten Pt-Mechanismus korrekt wiedergegeben werden kann, wenn die bekannten Betriebsbedingungen exakt implementiert werden.

5.2 CO-Oxidation

Für die elementarkinetische Beschreibung der oxidativen CO_2 -Bildung aus CO dienen die CO- und O_2 -Reaktionsschritte aus dem neu entwickelten Pt-Mechanismus. Die CO-Oxidation, die unter anderem eine wichtige Rolle in der Reinigung von Autoabgasen spielt, wurde in monolithischen Katalysatoren untersucht [112, 113]. Im Folgenden wird die Kinetik in verschiedenen Pt-beschichteten Wabenkörpern für unterschiedliche CO/ O_2 -Verhältnisse in einem breiten Temperaturbereich analysiert. Da die Bildung von CO und CO_2 ebenfalls in Oxidations- und Reformierungsprozessen von Kohlenwasserstoffen stattfinden, ist eine präzise Vorhersage der CO/ O_2 -Kinetik durch den neu aufgestellten Mechanismus von großer Bedeutung.

5.2.1 CO-Oxidation im platinbeschichteten DOC-Monolithen

Zur eigenständig durchgeführten kinetischen Untersuchung der CO-Oxidation auf Platin wurde ein kommerzieller monolithischer Katalysator (DOC) verwendet. Für die Simulation wurde nur ein Kanal des Monolithen betrachtet, der somit vereinfacht mit DETCHEM^{CHANNEL} berechnet wurde. Der Radius des Einzelkanals wurde durch

$$r_{Ch} = \sqrt{\frac{A_{Ch}}{\pi}} \quad (5.1)$$

berechnet. Die Fläche des Kanals lässt sich über die offene Fläche des Monolithen ($A_{OFA} = 0.8$), die bekannte Fläche des Monolithen (A_M) und der bekannten Zelldichte (N) wie folgt bestimmen:

$$A_{Ch} = \frac{A_{OFA}}{N \cdot A_M} \quad (5.2)$$

Der CO-Umsatz wurde für unterschiedliche Eduktkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur experimentell gemessen und numerisch simuliert, nach dem Beispiel von Salomons et al. [112].

In Abbildung 5.8 (a) ist der experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Konzentrationsverlauf von CO und CO_2 in Abhängigkeit der Temperatur

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Tabelle 5.4: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

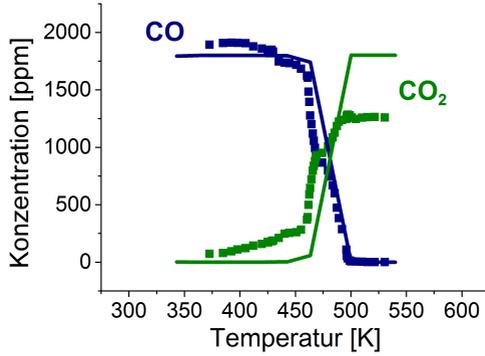
Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Kanalradius	0.39 mm	CO [ppm]	500 - 2000
Katalysatorlänge	3.5 cm	O ₂ [vol%]	6
F _{cat/geo}	19	N ₂ [vol%]	Restgas
Gasgeschwindigkeit (STP) ⁴	0.167 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperaturprofil	3 K/min		
	300 - 600 K		

4: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

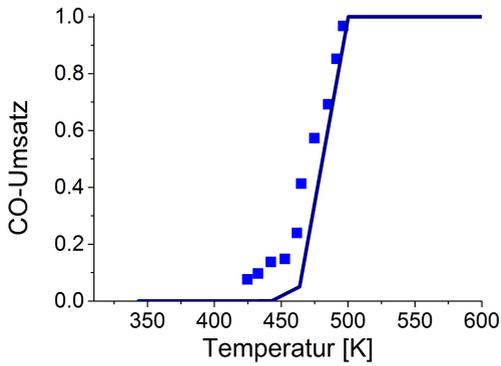
während der CO-Oxidation für eine Eduktzusammensetzung von 2000 ppm CO in 6 % O₂ angegeben. Die zu kleine Konzentration von gebildetem CO₂ ist darauf zurückzuführen, dass die gemessene Konzentration im Übergang des Kalibrierbereichs der FTIR-Gasanalytik vom ppm-Bereich zum vol%-Bereich liegt.

Als weitere Veranschaulichung ist in Abbildung 5.8 (b) außerdem der CO-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur experimentell (Symbole) und simuliert (Linie) dargestellt. Die Ergebnisse der Zündexperimente können durch den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus korrekt wiedergegeben werden.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.8: Vergleich der experimentell bestimmten (Symbole) und simulierten (Linie) (a) Konzentration am Ende des Reaktors und (b) des CO-Umsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur für $[\text{CO}] = 2000$ ppm.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Bedeckung: Vor der Zündung zeigt die simulierte Oberflächenbedeckung für alle CO-Eduktkonzentrationen, dass adsorbiertes CO trotz O_2 -Überschuss im Eduktgemisch die Oberfläche vollständig bedeckt (Abbildung 5.9 für $[CO] = 2000$ ppm). Dieses Phänomen ist als CO-Vergiftung wohl bekannt [28, 113]. Mit steigender Temperatur desorbiert Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff kann auf der Oberfläche dissoziativ adsorbieren. Zu diesem Zeitpunkt findet die Zündung und somit der Umsatz von CO statt.

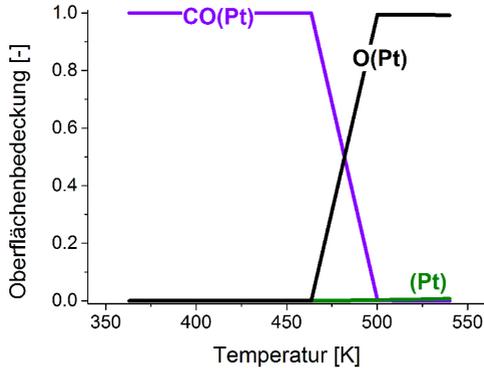
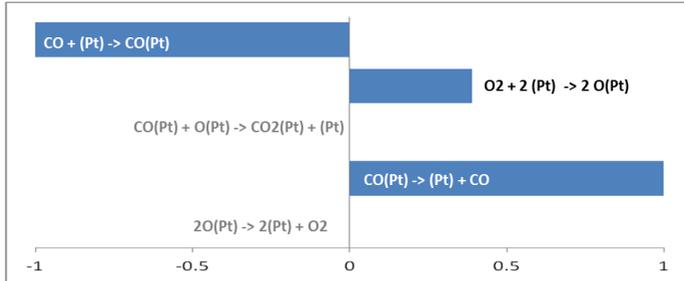


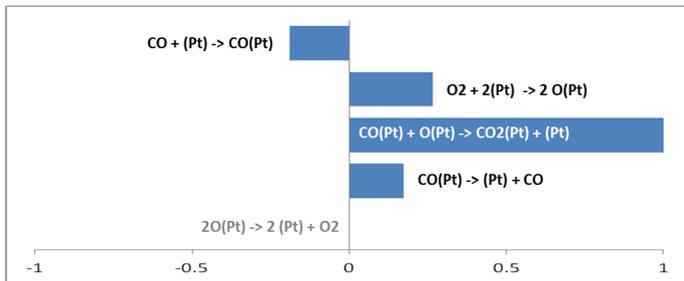
Abbildung 5.9: Numerisch simulierte Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit der Temperatur für $[CO] = 2000$ ppm.

Sensitivitätsanalyse: Vor der Zündung wird der CO-Umsatz von der Lage des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht dominiert, wie es die Sensitivitätsanalyse bezüglich der Spezieskonzentration von CO in Abbildung 5.10 (a) belegt. Während der Zündung findet die Oxidation von CO nach der Oberflächenreaktion $CO(Pt) + O(Pt) \longrightarrow CO_2(Pt) + (Pt)$ statt und das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht verliert an Bedeutung (Abbildung 5.10 (b)). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während der CO-Oxidation ist nach der Sensitivitätsanalyse somit die Reaktion $CO(Pt) + O(Pt) \longrightarrow CO_2(Pt) + (Pt)$.

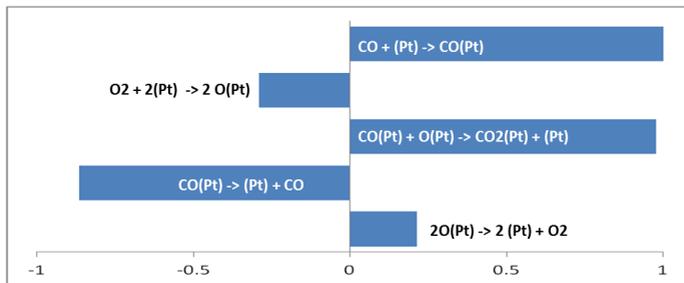
5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)



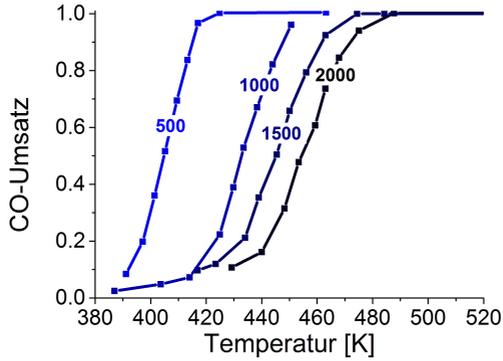
(c)

Abbildung 5.10: Sensitivitätsanalyse der CO-Konzentration bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der CO/O₂-Reaktionen für [CO] = 2000 ppm (a) vor der Zündung, (b) während der Zündung und (c) nach der Zündung; normiert auf die höchste absolute Sensitivität pro Temperatur.

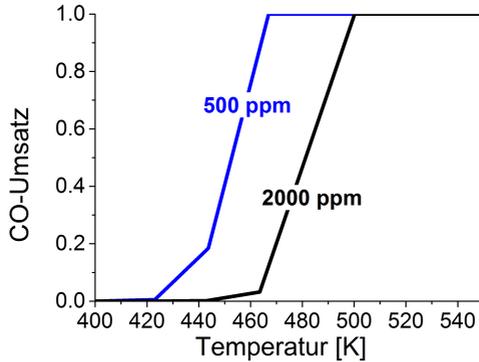
5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Der Einfluss der CO-Konzentration auf die Zündung ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Konzentrationen wurden während der Abkühlphase im Reaktor experimentell gemessen. Mit steigender CO-Konzentration verschieben sich die Umsätze zu höheren Temperaturen (Abbildung 5.11 (a)). Aufgrund der höheren CO-Eduktkonzentration kann mehr CO auf der Platinoberfläche adsorbiert werden und die Lage des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts verschiebt sich, so dass CO erst bei höheren Temperaturen desorbiert. Daraus lässt sich schließen, dass Sauerstoff erst bei höheren Temperaturen adsorbieren kann und somit die Zündung bei diesen höheren Temperaturen stattfindet [113]. Diesen Einfluss kann der hier verwendete Pt-Mechanismus ebenfalls beschreiben, wie in Abbildung 5.11 (b) dargestellt.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.11: (a) Experimentell bestimmter und (b) numerisch simulierter CO-Umsatz bei verschiedenen CO/O₂-Verhältnissen mit 500 bis 2000 ppm CO-Eduktkonzentration.

5.2.2 CO-Oxidation im platinbeschichteten Monolithen (Literatur)

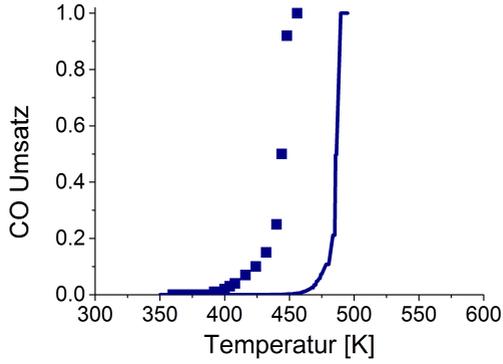
Die CO-Oxidation auf einem mit Platin beschichteten Wabenkörper wurde von Salomons et al. [112] mit verschiedenen CO-Konzentrationen durchgeführt. Das aktive Metall befindet sich im Washcoat des 400 cpsi Monolithen, der in einem Reaktor mit 2.54 cm Durchmesser und 7.62 cm Länge platziert wurde. Da ein kommerzieller Katalysator verwendet wurde, der zusätzlich zu Platin und Al_2O_3 auch Promotoren enthält, wurde für die katalytische Aktivität ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert von 50 angenommen. Das Experiment wurde bei einem Druck von 1.07 - 1.10 bar und bei einer Raumgeschwindigkeit von 25000 h^{-1} durchgeführt. Bei gleichbleibender Sauerstoffkonzentration von 6 vol% wurde die CO-Konzentration von 500 bis 2000 ppm in 500 ppm Schritten variiert. Eine Temperaturerhöhung von 350 K bis 623 K (Rampe = 0.133 K/s) konnte mit Hilfe eines Ofens gewährleistet werden. Stickstoff wurde zur Verdünnung verwendet. Die physikalischen Parameter für die Simulation mit DETCHEM^{MONOLITH} sind in Tabelle 5.5 angegeben.

Tabelle 5.5: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{MONOLITH}.

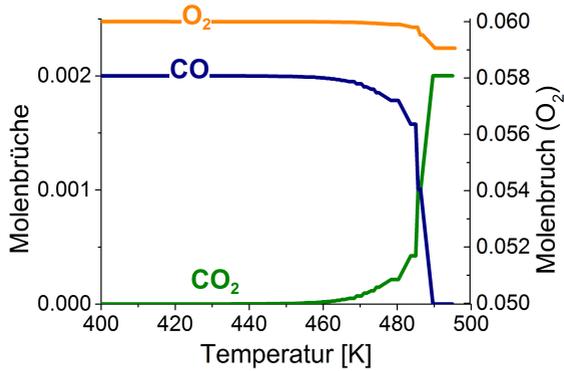
Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Monolithdurchmesser	0.0254 m	CO [ppm]	500 - 2000
Katalysatorlänge	0.0762 m	O ₂ [vol%]	6
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	50	N ₂ [vol%]	Restgas
Gasgeschwindigkeit(STP) ⁵	0.706 m/s		
Druck	100700 Pa		
Temperaturprofil	0.133 K/s		
	350 - 623 K		

5: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.12: (a) Vergleich zwischen experimentell von [112] bestimmtem (Symbole) und numerisch simuliertem (Linie) CO-Umsatz sowie (b) numerisch simulierte Molenbrüche der Hauptspezies am Rektorausgang in Abhängigkeit von der Temperatur während der CO-Oxidation im platinbeschichteten Monolithen.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Abbildung 5.12 (a) zeigt den Vergleich zwischen simuliertem und experimentell bestimmtem Umsatz während der Aufheizphase. Trotz des hohen $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wertes von 50 spiegelt die Simulation nicht die experimentell gemessene Zündung im selben Temperaturbereich wieder. Der von Salomons verwendete Katalysator, dessen Eigenschaften nicht detailliert offen gelegt wurden, weist vermutlich aktivierte Effekte auf, die in dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus nicht beschrieben werden. Der Verlauf sowie das Konzentrationsprofil, das in Abbildung 5.12 (b) dargestellt ist, werden vom Mechanismus richtig beschrieben.

5.2.3 CO-Oxidation über Pt/Al₂O₃-Monolithen (Literatur)

Der Einfluss von unterschiedlichen CO-Konzentrationen auf die Reaktortemperatur am Katalysatorausgang wurde von Sun et al. [113] in Luft untersucht. Als Katalysator wurde ein mit Pt/Al₂O₃-beschichteter Monolith mit 20 katalytisch aktiven Kanälen verwendet. Für die Simulation wurde vereinfacht nur ein aktiver Kanal des monolithischen Katalysators betrachtet. Die physikalischen Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL} sind in Tabelle 5.6 angegeben.

Tabelle 5.6: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

Katalysator-/Reaktorparameter	Eduktzusammensetzung	
Kanalradius	0.000553 m	CO [vol%] 0.1 - 1
Katalysatorlänge	0.082 m	O ₂ [vol%] ca. 21
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	16	N ₂ [vol%] ca. 79
Gasgeschwindigkeit(STP) ⁶	0.022 m/s	
Druck	101300 Pa	
Temperaturprofil	adiabatisch	
	423 K	

⁶: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

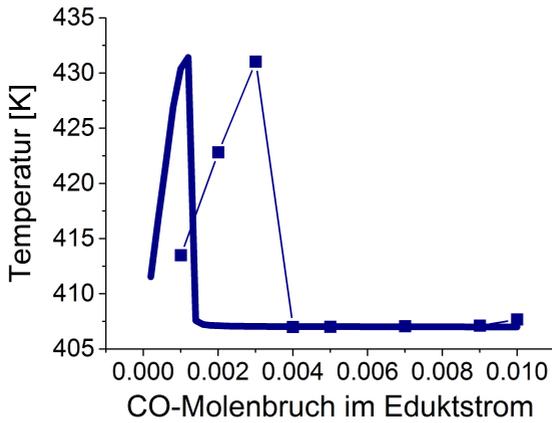


Abbildung 5.13: Vergleich der experimentell von [113] bestimmten (Linie mit Symbolen) und der numerisch simulierten (Linie) Reaktortemperatur am Katalysatorausgang in Abhängigkeit des CO-Molenbruch im Eduktstrom während des CO/O₂-Zündprozesses.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

In Abbildung 5.13 ist die Austrittstemperatur am Katalysator in Abhängigkeit der CO-Eduktkonzentration dargestellt. Hohe CO-Konzentrationen führen zu dominanten CO-Bedeckungen auf der aktiven Edelmetalloberfläche, wie schon im vorigen Kapitel 5.2.1 diskutiert und durch die Simulation der Oberflächenspezies in Abbildung 5.9 gezeigt. Dadurch wird die Adsorption von Sauerstoff stark inhibiert und es findet keine Oxidation bei 423 K statt. Bei einer niedrigen CO-Konzentration werden nicht alle Pt-Oberflächenplätze mit CO besetzt und eine Sauerstoffadsorption wird schon bei niedrigen Temperaturen erlaubt [113]. Das Maximum der Austrittstemperatur in Experiment und Simulation lässt vermuten, dass die O₂-Adsorption bis zu einer bestimmten CO-Konzentration bei 423 K möglich ist und die Temperatur durch den Oxidationsprozess mit steigendem CO-Gehalt autotherm erhöht wird. Die Simulation erreicht das Maximum bei niedrigeren CO-Konzentrationen, da der Haftkoeffizient der O₂-Adsorption im Mechanismus einen relativ kleinen Wert von 0.0187 besitzt. Dieser Wert wurde gewählt, um alle untersuchten Systeme dieser Arbeit mit dem neu aufgesetzten Mechanismus hinreichend beschreiben zu können (siehe Kapitel 4.1).

5.3 Wassergas-Shift Reaktion

Für die Wassergas-Shift Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (WGS) werden die elementaren Reaktionsschritte der H_2 - und CO -Oxidation nun gemeinsam betrachtet. Wie in Kapitel 4.3 diskutiert, kann die Reaktion über einen Redoxmechanismus verlaufen, bei dem CO_2 über Oxidation aus CO und H_2 über Reduktion aus H_2O entsteht [70, 88]. Die Elementarschritte dafür stehen in den Teilsystemen H_2/O_2 und CO/O_2 . Zusätzlich wird ein assoziativer Reaktionspfad zwischen CO und OH diskutiert [88–93], der im neu aufgesetzten Reaktionsmechanismus über den direkten Weg und über das Intermediat HCOO enthalten ist. Im Folgenden wird der hier entwickelte Reaktionsmechanismus an Simulationen von WGS-Experimenten in Pt-beschichteten Wabenkörpern für verschiedene $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse und Temperaturen überprüft.

5.3.1 WGS im platinbeschichteten DOC-Monolithen

Zur kinetischen Untersuchung der WGS-Reaktion auf Platin wurden eigenständige Experimente auf einem kommerziellen monolithischen Pt-Katalysator durchgeführt. Eine geringe Konzentration an H_2 im Eduktstrom wurde akzeptiert, da H_2O durch einen Oxidationskatalysator aus H_2 und O_2 gebildet wurde. Durch den Überschuss an H_2 wurde gewährleistet, dass kein O_2 als aktives Edukt in das Reaktionsgemisch gelang. Für die Simulation wurde nur ein Kanal des Monolithen vereinfacht mit $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ betrachtet. Der Kanalradius wurde wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben aus den bekannten Monolithkenngrößen berechnet. Die Konzentrationen der Hauptspezies wurden in Abhängigkeit der Temperatur gemessen und simuliert.

In Abbildung 5.14 sind die experimentell bestimmten (Symbole) und numerisch simulierten (Linie) Konzentrationen von CO , H_2O , H_2 , CO_2 und CH_4 in Abhängigkeit der Temperatur während der WGS-Reaktion gezeigt. Die gestrichelte Linie gibt den Gleichgewichtszustand von CO an, der bei hohen Temperaturen erreicht wird. Aus der Abbildung geht des Weiteren hervor,

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

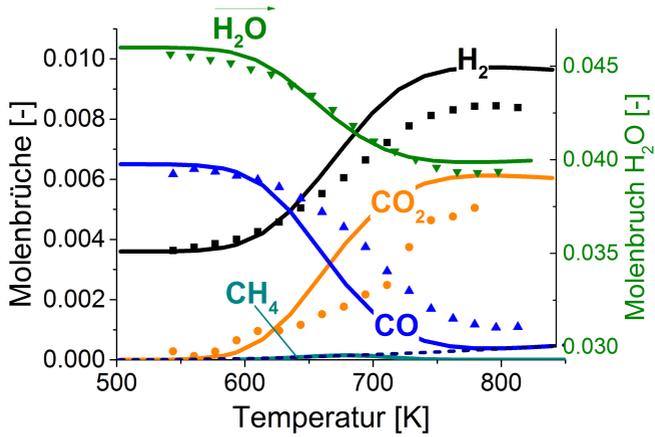


Abbildung 5.14: Vergleich zwischen experimentellen (Symbole) und numerisch simulierten (Linien) Molenbrüche am Ende des Reaktors in Abhängigkeit von der Temperatur während der Wassergas-Shift Reaktion im Pt-beschichteten Monolithen.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Tabelle 5.7: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Kanalradius	0.39 mm	CO [vol%]	0.65
Katalysatorlänge	2.5 cm	H ₂ O [vol%]	4.4
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	19	H ₂ [vol%]	0.36
Gasgeschwindigkeit(STP) ⁷	0.165 m/s	N ₂ [vol%]	94.6
Druck	101300 Pa		
Temperaturprofil	isotherm (500 K - 850 K)		

⁷: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

dass der Mechanismus den Verlauf der Reaktion gut beschreibt. Hier wird deutlich gezeigt, dass CO mit H₂O umgesetzt wird, bis der Umsatz durch das Gleichgewicht limitiert wird. Als Produkte entstehen hauptsächlich H₂ und CO₂. Geringe Mengen an Methan (15 ppm) werden ebenfalls in der Simulation bestimmt, die hingegen im Experiment aufgrund der kleinen Konzentration nicht analysiert werden konnten.

Bedeckung: Bei niedrigen Temperaturen ist wie bei der CO-Oxidation die Oberfläche vollständig mit CO(Pt) bedeckt (Abbildung 5.15). Mit steigender Temperatur desorbiert CO und schafft freie Plätze auf der Oberfläche, die von Wasserstoff und H₂O-Molekülen besetzt werden können. Die CO-Desorption verläuft allerdings viel langsamer als bei der CO-Oxidation (vgl. Abbildung 5.9). Das liegt vermutlich daran, dass adsorbiertes CO nicht direkt mit adsorbiertem H₂O reagiert, wie das im Fall von Sauerstoff mit O(Pt) möglich wäre, sondern H₂O(Pt) zuerst zu OH(Pt) und H(Pt) aufspalten muss. Diese Reaktion ist somit eine geschwindigkeitsbestimmende Reaktion im Wassergas-Shift Prozess (siehe unten: Sensitivitätsanalyse). Die geringe Oberflächenbedeckung der H(Pt)-Spezies kommt zum einen über die

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

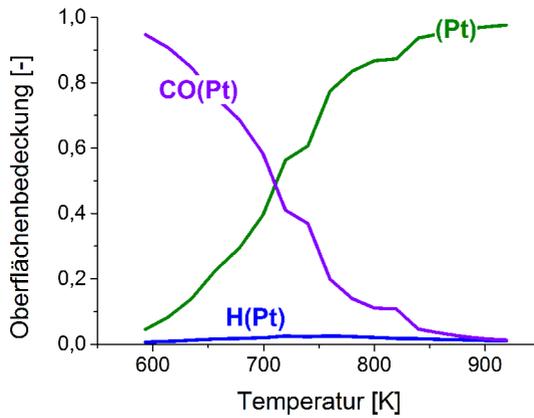


Abbildung 5.15: Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit der Temperatur während der WGS-Reaktion.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

als Edukt eingesetzten dissoziativ adsorbierten Wasserstoffmoleküle bei einsetzender CO-Desorption oder zum anderen aus Oberflächenreaktionen von $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$ auf der Oberfläche zustande. Anschließend desorbieren die $\text{H}(\text{Pt})$ -Spezies assoziativ oder methanisieren in kleinen Mengen mit adsorbiertem Kohlenstoff, so dass die Oberflächenbedeckung wieder abnimmt.

Auf der Oberfläche befindet sich keine nennenswerte OH-Konzentration, da die aus H_2O gebildeten OH-Moleküle vermutlich sofort mit adsorbierten CO direkt oder über das Intermediat $\text{HCOO}(\text{Pt})$ zu $\text{CO}_2(\text{Pt})$ und $\text{H}(\text{Pt})$ reagieren.

Sensitivitätsanalyse: Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind mit der Sensitivitätsanalyse bestimmbar, die in Abbildung 5.16 gezeigt ist. Neben dem H_2O -Adsorptions-/ Desorptionsgleichgewicht ist vor allem der Zerfall von H_2O zu OH und H auch schon bei niedrigen Temperaturen von großer Bedeutung für die H_2 -Bildung. Sobald H_2O auf der Oberfläche adsorbiert und zu $\text{OH}(\text{Pt})$ und $\text{H}(\text{Pt})$ zerfällt, startet die Wassergas-Shift Reaktion. Es kann weiterhin gezeigt werden, dass die Reaktion $\text{CO}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{Pt}) + \text{H}(\text{Pt})$ ebenfalls eine sehr sensitive Reaktion ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Reaktion die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion über den assoziativen Pfad im hier entwickelten Pt-Mechanismus für die Produkt-Bildung ist.

Reaktionsflussanalyse: Inwieweit CO_2 nach diesem Mechanismus direkt oder über das Intermediat gebildet wird, lässt sich mittels Reaktionsflussanalyse bestimmen. Betrachtet wird die adsorbierte CO-Spezies, die ausschließlich Oberflächenreaktionen eingeht und nicht zu $\text{CO}_{(g)}$ desorbiert, wie in Abbildung 5.17 dargestellt. Zu Beginn der CO-Umsetzung reagiert $\text{CO}(\text{Pt}) + \text{OH}(\text{Pt})$ in dieser Betrachtungsweise zu 95 % zu $\text{HCOO}(\text{Pt})$ und nur zu 4.7 % direkt zu adsorbierten CO_2 und $\text{H}(\text{Pt})$. Bei 800 K führt der Reaktionsweg weiterhin noch zu 77 % über das Intermediat. Mit steigender Temperatur nimmt die direkte CO_2 -Bildung aus $\text{CO}(\text{Pt})$ und $\text{OH}(\text{Pt})$ zu. Während der Zündung zerfällt adsorbiertes CO in einem Bereich von 0.2 und 0.5 % über $\text{CO}(\text{Pt}) + \text{H}(\text{Pt})$ zu Kohlenstoff + $\text{OH}(\text{Pt})$. Adsorbierter

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

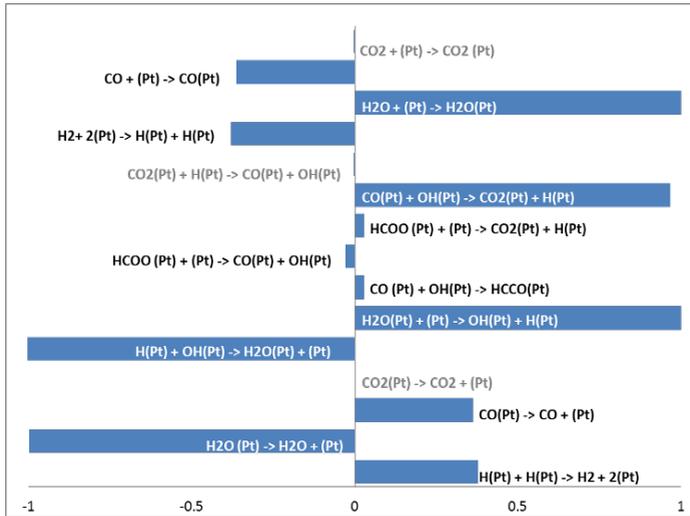


Abbildung 5.16: Sensitivitätsanalyse der Bildung von H_2 bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der Wassergas-Shift Reaktion vor der Zündung bei 500 K; normiert auf die höchste absolute Sensitivität.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Kohlenstoff stellt sich hierbei zur Methanisierung bereit, die aus der Literatur für Wassergas-Shift Prozesse auf Platin in geringen Mengen bekannt ist und vor allem bei hohen H_2O -Konzentrationen vorkommen kann [114].

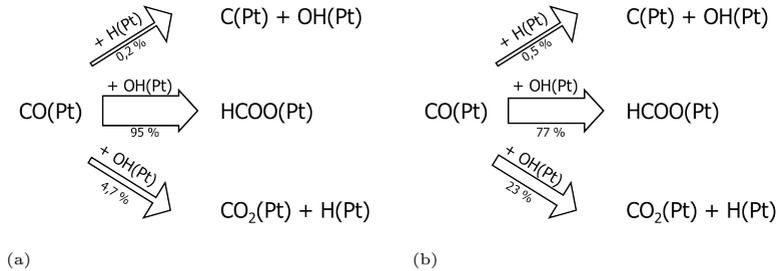


Abbildung 5.17: Reaktionsflussanalyse der Oberflächenreaktionen des adsorbierten CO bei (a) 650 K und (b) 800 K während der Wassergas-Shift Reaktion; die von $\text{CO}(\text{Pt})$ ausgehenden Reaktionswege bilden in der Summe 100 %; dargestellt sind die Reaktionswege > 0.1 %.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

WGS bei unimolarem CO/H₂O-Verhältnis

R. Otterstätter führte im Rahmen seiner Diplomarbeit [115] in der Arbeitsgruppe von O. Deutschmann Experimente zur Wassergas-Shift Reaktion auf Pt durch. Hinter einem 1 cm langem γ -Al₂O₃-Schaum und vor einem 1 cm langem Wabenkörper ohne aktives Edelmetall wurde ein 1 cm langer mit aktivem Pt beladener DOC 20 (siehe Kapitel 3.1.1) mittig in ein Quarzrohr gesetzt. Die Experimente wurden mit einem unimolaren H₂O/CO-Verhältnis von 1 bei einer Verdünnung von 77 % Stickstoff und bei einer Geschwindigkeit von 5 slpm (entspricht einer GHSV von 105.000 h⁻¹) durchgeführt.

Tabelle 5.8: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

Katalysatorparameter	Eduktzusammensetzung		
Kanalradius	0.39 mm	CO [vol%]	11.5
Katalysatorlänge	0.01 m	H ₂ O [vol%]	11.5
F _{cat/geo}	19	N ₂ [vol%]	77.0
Gasgeschwindigkeit (STP) ⁸	0.171 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperatur	500 - 900 K		

8: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

In Abbildung 5.18 sind die experimentell bestimmten (Symbole) und simulierten (Linien) Konzentrationen von CO, H₂O, CO₂ und H₂ in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die experimentellen Daten sowie die Simulation nähern sich bei hohen Temperaturen dem Gleichgewicht an (gezeigt für CO mit einer gestrichelten Linie). Das Experiment wurde nur bis 600 °C (873 K) durchgeführt, um ein Sintern der Pt-Partikel auf der Trägeroberfläche zu vermeiden.

Aus der Darstellung in Abbildung 5.19 geht hervor, dass die Edukte CO und H₂O bei unimolekularem Verhältnis zu ungefähr gleichen Mengen ver-

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

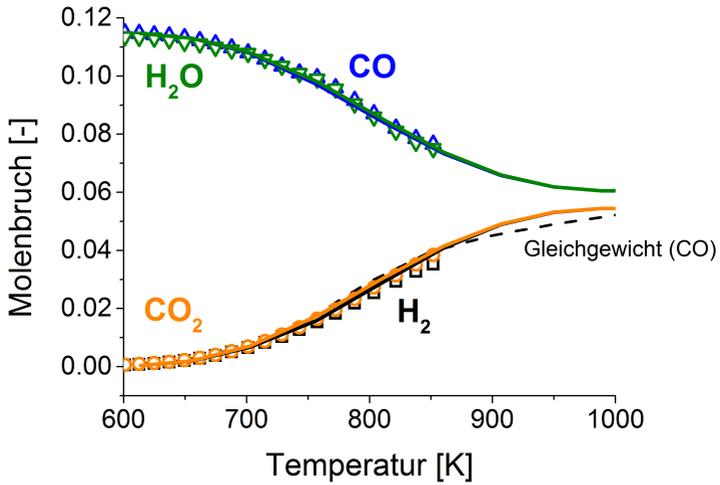


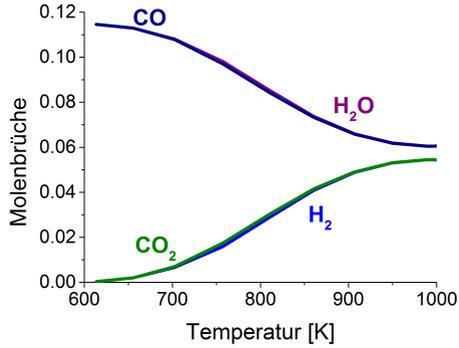
Abbildung 5.18: Vergleich der experimentell bestimmten (Symbole) und simulierten (Linie) Molenbrüche von CO, H₂O, CO₂ und H₂ während der Wassergas-Shift Reaktion. Die gestrichelte Linie gibt den Gleichgewichtszustand von CO in Abhängigkeit der Temperatur an. Die experimentellen Daten sind aus [115].

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

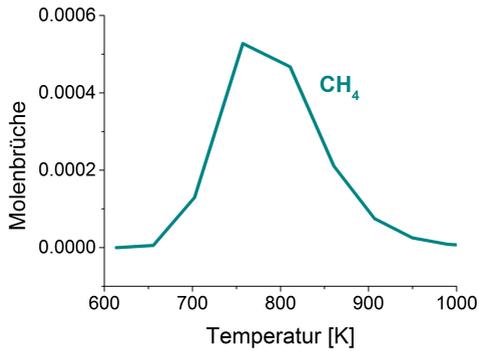
braucht werden. Daraus kann angenommen werden, dass die Oxidation von CO und die Reduktion von H₂O (direkt oder über ein Intermediat) gleichzeitig stattfinden. Zwischen 700 und 850 K findet die Bildung von H₂ im Gegensatz zu CO₂ sowie der Umsatz von H₂O im Vergleich zum Umsatz von CO abweichend zur Annahme etwas langsamer statt. Dies liegt vermutlich an der Methanbildung, die in diesem Temperaturbereich simuliert werden konnte. Der Dampfreformierungsprozess zur Herstellung von Synthesegas, welcher mit der Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ global beschrieben werden kann, findet hier sozusagen rückwärts statt [114].

Würde Methan aus der Rückreaktion der Trockenreformierung gebildet werden, müsste die Boudouard-Reaktion ($2\text{CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) in diesem Temperaturbereich an Wichtigkeit zunehmen. Dass dies nicht der Fall ist, wird durch die Reaktionsflussanalyse (700 K) bestätigt. Methan wird aus der Hydrierung von Kohlenstoff gebildet. Der Kohlenstoff entsteht nach der Reaktionsflussanalyse zu 53.6 % aus CO + H unter Abspaltung von OH. Die restlichen 46.4 % kommen aus der Rückreaktion der Dehydrierung von CH zustande. Die Boudouard-Reaktion findet nur zu 0.01 % zur Bildung von C und CO₂ auf Platin statt und ist somit vernachlässigbar. Wird die Bildung von CO₂ durch Oberflächenreaktionen auf Platin betrachtet, so lässt sich feststellen, dass CO₂ zu 88.65 % direkt aus CO und OH und zu 11.34 % aus dem Intermediat HCOO gebildet wird. Auch hier spielt die Boudouard-Reaktion keine Rolle.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.19: Numerisch simulierte Molenbrüche (a) der Edukte und Hauptprodukte und (b) der Methanbildung am Ende des Reaktors in Abhängigkeit von der Temperatur; die Kurven der Edukte CO und H₂O sowie die Kurven der Produkte CO₂ und H₂ liegen nahezu aufeinander.

5.3.2 WGS im Pt/Al₂O₃- und Pt/CeO₂-Monolithen (Literatur)

Die Wassergas-Shift Reaktion auf einem mit Platin beschichteten Monolithen wurde von Wheeler et al. [114] durchgeführt und mit der Aktivität auf Pt/Ceroxid verglichen. Ein 1 cm langer Wabenkörper wurde zwischen zwei unbeschichtete Wabenkörper im Reaktor platziert und mit einer Gaszusammensetzung von CO/H₂/H₂O von 1/2/4 durchströmt. Für die Simulation wurde nur ein Kanal des Monolithen betrachtet, der somit vereinfacht mit DETCHEM^{CHANNEL} simuliert wurde.

Tabelle 5.9: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Kanalradius	0.155 mm	CO [vol%]	11.4
Katalysatorlänge	0.01 m	H ₂ O [vol%]	45.7
F _{cat/geo}	5	H ₂ [vol%]	22.9
Gasgeschwindigkeit (STP) ⁹	0.275 m/s	N ₂ [vol%]	20
Druck	101300 Pa		
Temperatur	600 - 1200 K		

9: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

In Abbildung 5.20 ist der Vergleich des experimentell bestimmten (Symbole) und des simulierten (Linie) Umsatzes von CO auf Pt während der WGS-Reaktion dargestellt. Wie auch in der Simulation des CPOX-Experiments aus Kapitel 5.3.1 wird hier der CO-Umsatz auf Platin bei hohem H₂O/CO-Verhältnis durch den Mechanismus überschätzt. Nichtsdestotrotz liegen die Simulationsdaten näher an den experimentellen Werten des WGS-Prozesses an Platin als an dem durch den Träger aktivierten Pt/CeO₂-Katalysator. Ceroxid dient als Sauerstoffdonator, da Sauerstoff aus dem Kristallgitter

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

für die Oberflächenreaktionen bereit steht [88, 92, 96]. Dadurch besteht eine Kopplung der Spezies zwischen Edelmetall und Trägermaterial, die die WGS-Reaktion aktiviert. Diese Trägermaterial-Effekte werden in dem hier entwickelten Reaktionsmechanismus nicht berücksichtigt. Die Reaktionswege entsprechen den Beschreibungen auf der Edelmetalloberfläche in den vorigen Unterkapiteln zur Wassergas-Shift Reaktion. Die WGS-Reaktion unter diese Reaktionsbedingungen kann ebenfalls von dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus gut wiedergegeben werden.

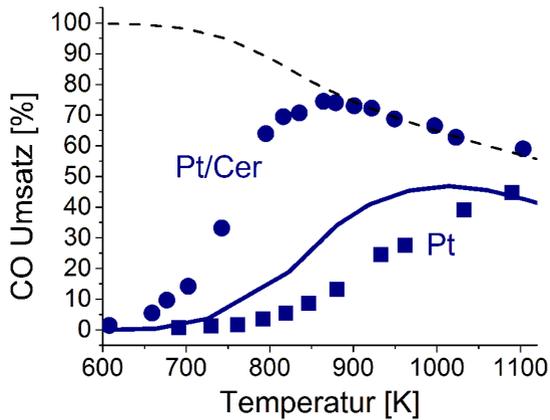


Abbildung 5.20: Vergleich des experimentell bestimmten (Symbole) und simulierten (Linie) Umsatz von CO auf Pt während der Wassergas-Shift Reaktion. Die gestrichelte Linie gibt den Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Temperatur an. Die experimentellen Daten für Pt/Ceroxid und Pt sind aus [114].

5.3.3 H₂ aktivierte CO-Oxidation im platinbeschichteten Monolithen

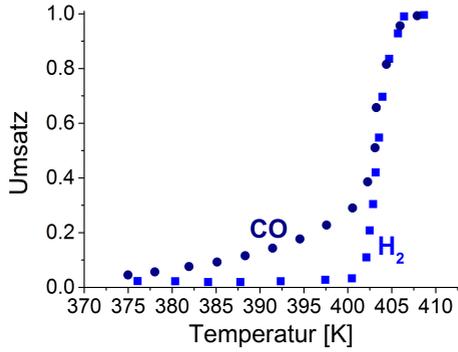
Salomons et al. [112, 116] untersuchten den aktivierenden Effekt von Wasserstoff auf die CO-Oxidation. Experimentell wurde bei einem H₂/CO/O₂-Verhältnis von 0.8/1.6/97.6 eine Reduzierung der Zündtemperatur im Gegensatz zur reinen CO-Oxidation um ungefähr 25 K gemessen. Aus den experimentellen Ergebnissen zeigte sich, dass CO zuerst bis zu einem Umsatz von 50 % reagiert und anschließend der Umsatz von H₂ abrupt von 0 auf 100 % steigt.

Der experimentelle Aufbau wurde in Kapitel 5.2.2 beschrieben. Die Simulation wurde mit DETCHEM^{CHANNEL} durchgeführt.

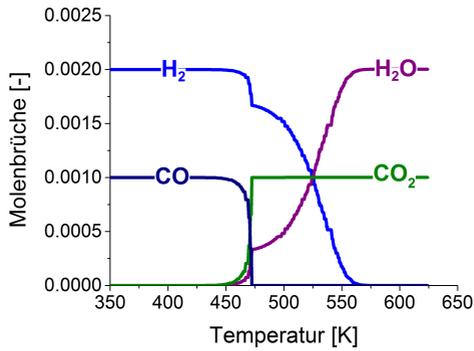
Abbildung 5.21 zeigt die simulierten Molenbrüche der Hauptspezies während der H₂-aktivierten CO-Oxidation. Die vorrangige CO-Oxidation und der anschließende H₂-Umsatz konnten in der Simulation wiedergegeben werden. Ein schlagartiger H₂-Umsatz sowie eine Reduzierung der Zündtemperatur aufgrund der H₂-Zugabe (hier nicht gezeigt) wird von der Simulation jedoch nicht dargestellt. Salomons et al. simulierten ihr Experiment erfolgreich durch ein mikrokinetisches Modell, indem sie eine zweite Platinoberfläche (Pt*) generierten. Auf dieser Platinoberfläche durften ausschließlich H₂-Spezies adsorbieren und keine CO- oder O₂-Spezies. Eine Bedeckungsabhängigkeit der mit H(Pt*)-bedeckten neuen Pt*-Oberfläche wurde zur Aktivierungsenergie der sensitiven CO-Desorption in ihrem Modell definiert. Mit diesem Trick erzielte die Gruppe eine frühere Zündung in der Simulation der CO-Oxidation bei Zugabe von H₂ und somit die selbe Tendenz in Experiment und Simulation.

Im Rahmen der Mechanismusentwicklung in dieser Arbeit wurde ebenfalls eine zweite (Pt*)-Oberfläche generiert, um den H₂-Effekt in den Simulationen wiedergeben zu können. Obwohl die Simulationsergebnisse diese Tendenz widerspiegeln, konnte der Mechanismus die experimentellen Ergebnisse der anderen untersuchten Systeme (WGS, CH₄-Oxidation und -

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

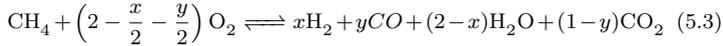
Abbildung 5.21: (a) Experimentell bestimmter CO- und H₂-Umsatz von [112] und (b) numerisch simulierte Molenbrüche der Hauptspezies am Ende des Reaktors während der H₂-aktivierten CO-Oxidation.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Reformierung) nicht hinreichend darstellen. Des Weiteren wirkten die WGS-Reaktionsschritte nicht aktivierend auf die CO-Oxidation, da sie ebenfalls durch die CO-Desorption limitiert sind. Das Modell von Salomons et al. wurde nur auf Basis dieses einen Experiments angepasst. Nach den Erkenntnissen in dieser Arbeit werden durch die Formulierung der zweiten Pt*-Oberfläche verschiedene Prozesse nicht gleichzeitig beschrieben und somit die molekularen Reaktionsschritte auf der Oberfläche nicht korrekt dargestellt.

5.4 CH₄-Oxidation

Die Oxidation von Methan kann bei hoher O₂-Konzentration komplett (Totaloxidation) und bei niedriger O₂-Konzentration teilweise (Partialoxidation) ablaufen. Der globale Reaktionspfad lautet wie folgt [117]:



für $0 \leq x \leq 2$ und $0 \leq y \leq 1$.

Die Partialoxidation kann des Weiteren auch über einen indirekten Reaktionsweg verlaufen, der im ersten Schritt über die exotherme Verbrennung von Methan zu H₂O und CO₂ und anschließend über die endothermen Reformierungsschritte (Dampf und CO₂) zu den Produkten CO und H₂ verlaufen [101]. Neben den elementaren Pfaden der H₂/O₂-, CO/O₂- und WGS-Reaktionen werden nun auch der pyrolytische und oxidative Abbau von Methan sowie die Reformierungsreaktionen im Mechanismus berücksichtigt.

In den folgenden Unterkapiteln wird der neu aufgesetzte Pt-Mechanismus an Experimenten unterschiedlicher Reaktorkonfigurationen, variierender CH₄/O₂-Verhältnisse und bei verschiedenen Temperaturen überprüft. Es wird sowohl die Kinetik der Totaloxidation als auch der Partialoxidation auf Platin getestet.

5.4.1 CH₄-Oxidation im platinbeschichteten DOC-Monolithen

Zur Untersuchung der Mikrokinetik der Methan-Partialoxidation auf Platin wurde einem Pt-beschichteter DOC-Monolithen in einem Quarzrohrreaktor mit einem molarem CH₄/O₂-Verhältnis von 3.6 durchströmt. Der Wabenkörper wurde in der isothermen Zone des Reaktors langsam bis auf 700 K erhitzt. Die Konzentrationen der Hauptspezies wurden am Ende des Reaktors mittels FTIR- und Massenspektroskopie gemessen und anschließend mit DETCHEM^{CHANNEL} entlang eines Kanals simuliert.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

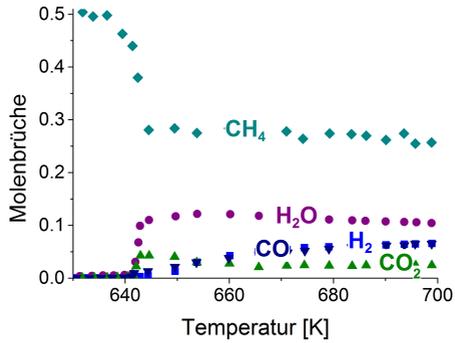
Tabelle 5.10: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}

Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Kanalradius	0.39 mm	CH ₄ [vol%]	45.0
Katalysatorlänge	0.025 m	O ₂ [vol%]	12.5
F _{cat/geo}	19	N ₂ [vol%]	42.5
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹⁰	0.26 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperatur	isotherm		
	600 - 700 K		

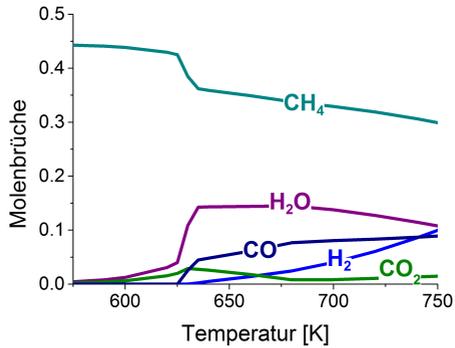
10: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

Abbildung 5.22 stellt die experimentell gemessenen (Symbole) und die berechneten (Linien) Molenbrüche der Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die Sauerstoffkonzentration kann mit den verwendeten Messinstrumenten nicht analysiert werden und ist somit in der Abbildung nicht gezeigt. Die hohe Methankonzentration liegt außerdem außerhalb des Kalibrierbereiches des FTIR und kann daher stärker fehlerbehaftet sein. Experiment und Simulation zeigen deutlich die Bildung der Totaloxidationsprodukte H₂O und CO₂ zu Beginn der Oxidation, die mit steigender Temperatur langsam sinken und die Bildung der Hauptprodukte der Partialoxidation CO und H₂, die mit der Temperatur steigen. Dies deutet auf einen indirekten CO/H₂-Bildungsmechanismus hin, der zuerst über die exotherme Totaloxidation und anschließend über die Reformierungsreaktionen verläuft [101, 117]. In der Simulation wurde die Exothermie der Totaloxidation nicht berücksichtigt und eine isotherme Temperatur im Reaktor angenommen. Dies stellt eine starke Vereinfachung dar, die zu Fehlern in der Simulation führen kann.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.22: Experimentell bestimmte (Symbole) und berechnete (Linie) Molenbrüche der Hauptspezies während der Partialoxidation von CH_4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Bedeckung: Vor der Zündung ist die Oberfläche hauptsächlich mit adsorbiertem Sauerstoff bedeckt (Abbildung 5.23). Zusätzlich reagieren einige Sauerstoffadsorbate mit ersten H(Pt)-Spezies zu OH(Pt), die über die elementaren Dehydrierungsreaktionen aus Methan entstanden sind. Sobald das CH_4/O_2 -Gemisch zündet und CO in geringen Mengen gebildet wird, bedeckt die CO(Pt)-Spezies fast die gesamte Katalysatoroberfläche. Dass CO auch bei geringer Konzentration die Oberfläche vollständig bedeckt, ist aus der CO-Oxidation (siehe Kapitel 4.2) bekannt. Mit steigender Temperatur desorbiert CO und freie Platinplätze werden gebildet, die z.B. von H-Adsorbaten besetzt werden können.

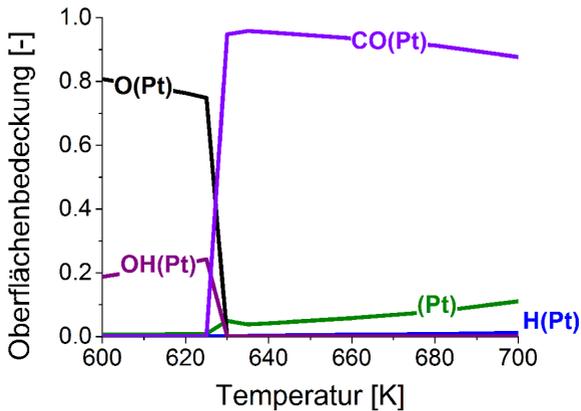


Abbildung 5.23: Numerisch simulierte Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit von der Temperatur während der Partialoxidation von CH_4 .

Sensitivitätsanalyse: Wie in Abbildung 5.24 dargestellt, tragen vor der Zündung ausschließlich die Adsorptionsreaktionen von Methan und Sauerstoff zum Reaktionsgeschehen bei. Die Reaktionen sind somit so lange die ge-

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

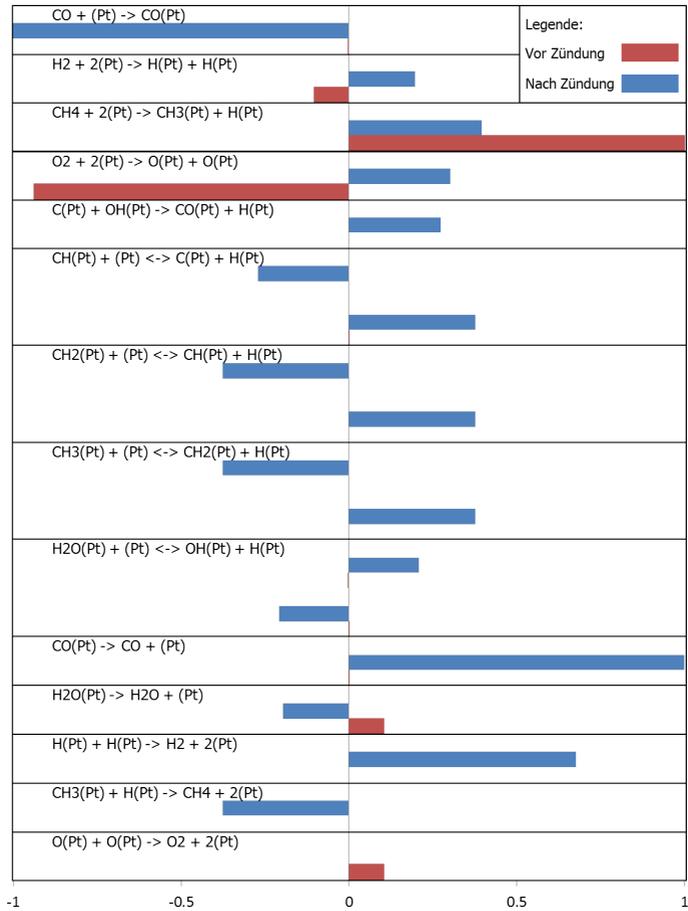


Abbildung 5.24: Sensitivitätsanalyse der CH_4 -Konzentration bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der CH_4 -Partialoxidationsreaktionen vor (rot) und nach (blau) der Zündung; normiert auf die höchste absolute Sensitivität pro Temperatur.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

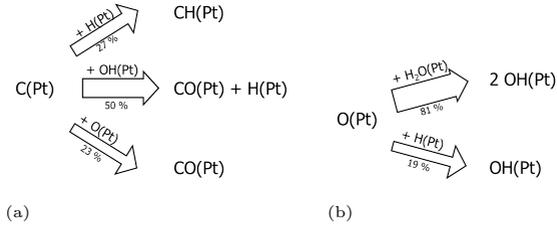


Abbildung 5.25: Reaktionsflussanalyse der Oberflächenreaktionen ausgehend von den Spezies (a) C(Pt) und (b) O(Pt) während der Partialoxidation von CH₄ nach der Zündung; die dargestellten Reaktionswege bilden jeweils in der Summe 100 %; gezeigt sind die Reaktionswege < 1 %.

schwindigkeitsbestimmenden Schritte bis ausreichend Eduktspezies auf der katalytisch aktiven Oberfläche adsorbiert wurden und der Oxidationsprozess gezündet wird. Nach der Zündung gewinnen die Methan-Dehydrierungsreaktionen an Bedeutung. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind nun die Desorptionsreaktionen der Produkte CO und H₂. Auffällig ist des Weiteren die Sensitivität der Reaktion C(Pt) + OH(Pt) → CO(Pt) + H(Pt).

Reaktionsflussanalyse: Die Reaktionsflussanalyse in Abbildung 5.25 zeigt ebenfalls, dass nach dem hier entwickelten Mechanismus adsorbierter Kohlenstoff nach der Zündung zu 50 % über OH zu CO oxidiert wird. Dies liegt daran, dass der adsorbierte Sauerstoff hauptsächlich zu OH auf der Oberfläche reagiert, wie in Abbildung 5.25 (b) dargestellt. Die OH-Spezies bildet anschließend zu großen Teilen H₂O. Die geringe CO₂-Konzentration entsteht aus der Weiterreaktion der CO-Spezies. Neben der direkten Desorption zu gasförmigen CO (99.94 %) kann die Spezies außerdem geringfügig mit OH(Pt) direkt (0.005 %) und über das Intermediat HCOO (0.05 %) zu CO₂ reagieren.

5.4.2 CH₄-Oxidation an einer Pt-Folie (Literatur)

Die Zündtemperatur in Abhängigkeit des CH₄/O₂-Verhältnisses wurde an einer Platinfolie von Deutschmann et al. [45] experimentell und numerisch untersucht. Die polykristalline Folie mit einer Dicke von 0.027 mm und einer Fläche von 25 mm x 5 mm wurde an vier Punkten mit Pt- und Cu-Drähten versehen, die zum Heizen und zur Temperaturmessung dienten. Die Folie wurde in der Simulation stark vereinfacht als katalytisch aktiver Platindraht in der Mitte eines Hohlzylinders entlang der z-Achse mit DETCHEM^{CHANNEL} simuliert. Die Fläche der Folie wurde als Mantelfläche des zylindrischen Kanals gleichgesetzt und darüber der Radius bestimmt. Die Oberfläche wurde als Pt(111)-Oberfläche mit einem $F_{cat/geo}$ von 1 angenommen.

Tabelle 5.11: Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

Katalysator-/Reaktorparameter		Eduktzusammensetzung	
Kanalradius	0.796 mm	CH ₄ /(CH ₄ +O ₂)	0.28 < γ < 0.96
Drahtlänge	25 mm	N ₂ [vol%]	94
$F_{cat/geo}$	1		
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹¹	8 cm/s		
Druck	101300 Pa		
Temperatur	400 - 900 K		

11: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

In Abbildung 5.26 ist der Vergleich zwischen der experimentell bestimmten (ausgefüllte Quadrate) und der numerisch berechneten (Linie mit leeren Kreissymbolen) Zündtemperatur in Abhängigkeit der CH₄-Konzentration als $\gamma = \text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{O}_2)$ dargestellt. Die Zündtemperatur mit steigender Brennstoffkonzentration fällt im Gegensatz zur H₂- und CO-Oxidation. Dies lässt sich durch die Oberflächenbedeckung erklären. Wie in den vorigen Ka-

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

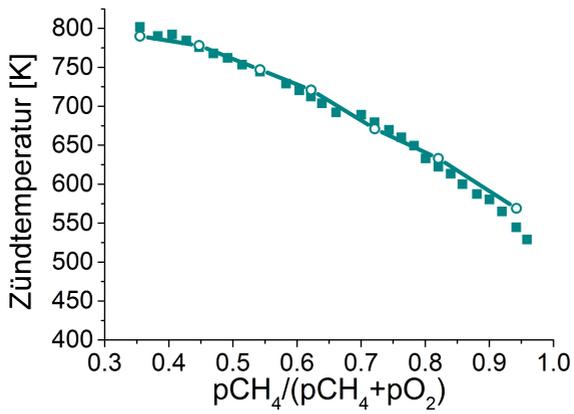


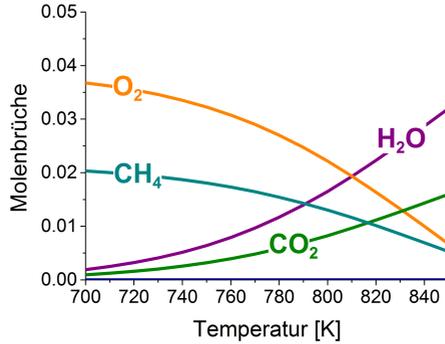
Abbildung 5.26: Vergleich der experimentell von [45] bestimmten (ausgefüllte Quadrate) und der berechneten (Linie mit leeren Kreissymbolen) Zündtemperatur in Abhängigkeit des CH_4/O_2 -Verhältnisses während der Methanoxidation.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

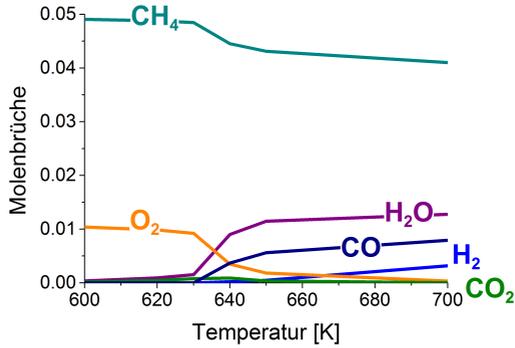
piteln 5.1.1 und 5.2.1 beschrieben, ist die Katalysatoroberfläche bei der H_2 -Oxidation vor der Zündung vollständig mit $\text{H}(\text{Pt})$ besetzt. Der Umsatz mit Sauerstoff ist somit von der Desorption der adsorbierten H-Spezies abhängig. Ebenso ist die Oberfläche bei der CO-Oxidation vor der Zündung vollständig mit $\text{CO}(\text{Pt})$ bedeckt und die Oxidation ist von der Desorption des CO abhängig. Je höher folglich die Brennstoffkonzentration (H_2 oder CO) ist, umso später findet die Desorption statt und umso höhere Temperaturen werden für die Zündung benötigt. Im Fall des Methans ist entgegengesetzt zu H_2 und CO die Oberfläche bei niedrigen Temperaturen mit Sauerstoff bedeckt, wie in Abbildung 5.23 gezeigt. Für die Zündung wird entsprechend CH_4 benötigt. Je mehr CH_4 bereit gestellt wird, umso niedriger sind die Temperaturen für die Zündung. Der hier entwickelte Reaktionsmechanismus beschreibt diese experimentell beobachteten Phänomene.

Für kleine CH_4 -Konzentrationen findet aufgrund des höheren Sauerstoffgehalts der Totaloxidationsprozess statt, bei einem CH_4 -Überschuss handelt es sich im Gegensatz dazu um Partialoxidation. In Abbildung 5.27 sind die Konzentrationsverläufe für den Oxidationsprozess für eine kleine CH_4 -Konzentration ($\gamma = 0.3$) und für einen CH_4 -Überschuss ($\gamma = 0.8$) dargestellt. Bei $\gamma = 0.3$ findet eine totale Oxidation statt und die Produkte H_2O und CO_2 werden gebildet. Bei einem CH_4 -Überschuss im Fall von $\gamma = 0.8$ werden nach der Zündung zusätzlich die Produkte CO und H_2 gebildet.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a) $\gamma = \text{CH}_4 / (\text{CH}_4 + \text{O}_2) = 0.3$



(b) $\gamma = \text{CH}_4 / (\text{CH}_4 + \text{O}_2) = 0.8$

Abbildung 5.27: Numerisch simulierte Molenbrüche der Edukte und Hauptprodukte für (a) $\gamma = 0.3$ und (b) $\gamma = 0.8$ am Ende des Reaktors in Abhängigkeit von der Temperatur.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Sensitivitätsanalyse: Im Unterschied zur Partialoxidation zeigt die Sensitivitätsanalyse bei Totaloxidation für $\gamma = \text{CH}_4/(\text{CH}_4 + \text{O}_2) = 0.3$ weitaus weniger sensitive Schritte nach der Zündung (Abbildung 5.28). Durch den O_2 -Überschuss im Eduktgas ist die Adsorption von Methan auch nach der Zündung noch von großer Bedeutung für den Oxidationsprozess und somit weiterhin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

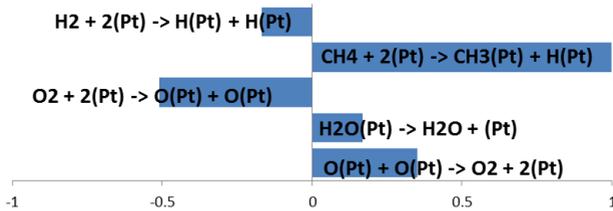


Abbildung 5.28: Sensitivitätsanalyse der CH_4 -Konzentration bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der Totaloxidationsreaktionen für $\gamma = 0.3$ nach der Zündung; normiert auf die höchste absolute Sensitivität.

5.4.3 CH₄-Partialoxidation über Pt/ZrO₂ (Literatur)

Hegarty et al. [118] führten Untersuchungen zur Herstellung von Synthesegas auf ZrO₂-getragenen Metallen, wie unter anderem Platin, durch. Sie bestimmten den Methan-Umsatz zwischen 833 und 1073 K in 50 K Schritten bei einem CH₄/O₂-Verhältnis von 2:1 und verwendeten dazu 130 mg Pt/ZrO₂-Katalysatorpulver mit 1 wt% Pt-Beladung. Die Simulation wurde mit dem DETCHEM-Programm DETCHEM^{PACKEDBED} durchgeführt, welches die Strömung in Rohrreaktoren mit Materialschüttung eindimensional modelliert.

Tabelle 5.12: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

Katalysatorparameter	Eduktzusammensetzung		
Bettlänge	0.064 m	CH ₄ [vol%]	12.87
Partikeldurchmesser	0.0006 m	O ₂ [vol%]	6.43
F _{cat/geo}	1	N ₂ [vol%]	80.7
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹²	0.233 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperatur	isotherm		
	(833 K - 1073 K)		

¹²: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

Abbildung 5.29 zeigt den Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten und dem simulierten Umsatz von Methan während der Partialoxidation. Der fast vollständige Umsatz von Methan unter diesen Reaktionsbedingungen konnte mit dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus ebenfalls hinreichend gut wiedergegeben werden. Die eindimensionale Beschreibung der Reaktionen in einer Katalysatorschüttung erweitert somit die Datenbank an weiteren Katalysatordesigns, die durch den hier entwickelten Reaktionsmechanismus simuliert werden können.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

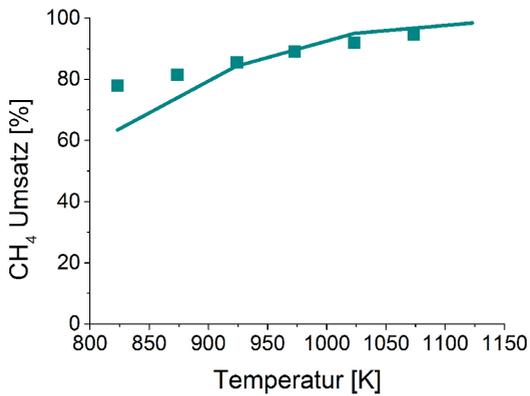


Abbildung 5.29: Methan Umsatz während der Partialoxidation in Abhängigkeit von der Temperatur. Symbole = experimentellen Daten aus [118]; Linie = Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

5.4.4 CH₄-Totaloxidation auf Pt/CeO₂

F. Schott führte in der Arbeitsgruppe von S. Kureti an der Universität Karlsruhe (TH) (heute: Karlsruher Institut für Technologie) Experimente zur Totaloxidation von Methan auf Pt/CeO₂ durch. In einem 0.004 m rundem Quarzglasrohr wurde eine 0.04 m lange Schüttung von Pt/CeO₂-Kügelchen eingebaut und unter atmosphärischem Druck bei einem CH₄/O₂-Verhältnis von 0.05 der Umsatz von Methan in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Für den Katalysator wurde ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 2 angenommen. Die Simulation wurde mit dem Programm DETCHEM^{PACKEDBED} durchgeführt.

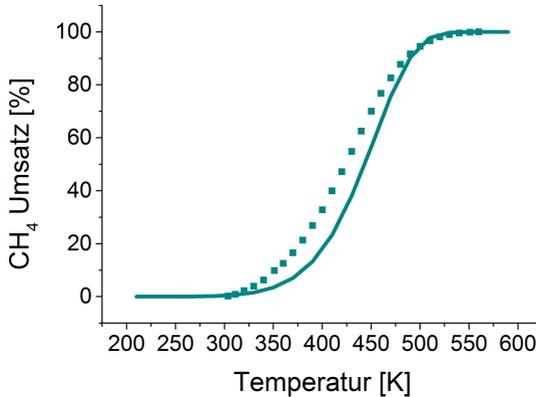


Abbildung 5.30: Methan-Umsatz während der Totaloxidation auf Pt/CeO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur. Symbole = experimentelle Daten; Linie = Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

Der experimentell bestimmte Umsatz konnte mit dem hier entwickelten Pt-Mechanismus wiedergegeben werden, wie in Abbildung 5.30 gezeigt ist. Aus der Darstellung ist zu erkennen, dass der Umsatz nicht stark vom aktivem

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Tabelle 5.13: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

Katalysatorparameter		Eduktzusammensetzung	
Bettlänge	0.04 m	CH ₄ [vol%]	0.5
Partikeldurchmesser	0.0006 m	O ₂ [vol%]	10
F _{cat/geo}	2	N ₂ [vol%]	89.5
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹³	0.167 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperatur	isotherm (833 K - 1073 K)		

13: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

Trägermaterial beeinflusst wird.

Die Aktivität des Ceroxids ist im Fall der Totaloxidation durch den sowie so hohen Sauerstoffgehalt im Eduktgas nicht von großer Bedeutung. Somit kann die Totaloxidation auf Pt/CeO₂ durch den Pt-Mechanismus, der keinerlei Supporteffekte beinhaltet, korrekt simuliert werden.

5.4.5 CH₄-Partialoxidation auf Pt-Schwammkatalysatoren (Literatur)

Horn et al. [117] bestimmten Spezies- und Temperaturprofile während der Partialoxidation von Methan entlang eines mit Pt-beschichteten α -Al₂O₃-Schaums. In der Simulation wurde vereinfacht ein Kanal des Schaums parallel zur Reaktorwand mit gleichbleibendem Radius angenommen. Als Durchmesser des Kanals wurde für den Schaum mit 80 ppi (pores per linear inch) ein Wert von 0.25 mm gewählt. Die Simulation wurde demzufolge mit DETCHEM^{CHANNEL} durchgeführt.

Abbildung 5.31 zeigt die experimentellen und simulierten Speziesprofile entlang der axialen Achse des Schaums für zwei unterschiedliche Reaktionsbedingungen. Das Experiment in Abbildung 5.31 (a) zeigt deutlich die oxidati-

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Tabelle 5.14: Input-Parameter für die Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL}.

Katalysatorparameter	Eduktzusammensetzung		
Kanaldurchmesser	0.25 mm	CH ₄ [vol%]	29.6
Kanallänge	0.01 m	O ₂ [vol%]	14.8
F _{cat/geo}	1	Ar [vol%]	55.6
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹⁴	0.366 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperaturprofil	isotherm		
	(300 K - 1273 K)		

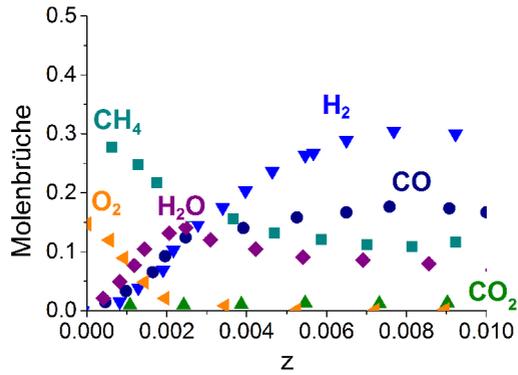
¹⁴: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

ve Zone am Katalysatoreintritt, bei der vor allem H₂O gebildet wird. Die Simulation in Abbildung 5.31 (b) spiegelt diese Beobachtung wider. Nachdem die H₂O-Bildung eingesetzt hat, findet die Bildung der Hauptprodukte der Partialoxidation H₂ und CO statt. Im Gegensatz zum Experiment setzt der Umsatz von Methan mit Wasser (Dampfreformierung) schnell ein, nachdem der Sauerstoff vollständig verbraucht wurde. Außerdem ist der Methanumsatz dadurch vollständig, entgegengesetzt zu dem Experiment. Im Experiment ist nur ein kleines Maximum in der H₂O-Konzentration zu erkennen. Die Temperaturen in diesem Bereich des Schwamms belaufen sich auf über 1000 K. Dampfreformierung auf Platin kann bei diesen Temperaturen mit hohem Umsatz ablaufen und wird im nächsten Kapitel 5.5.1 diskutiert.

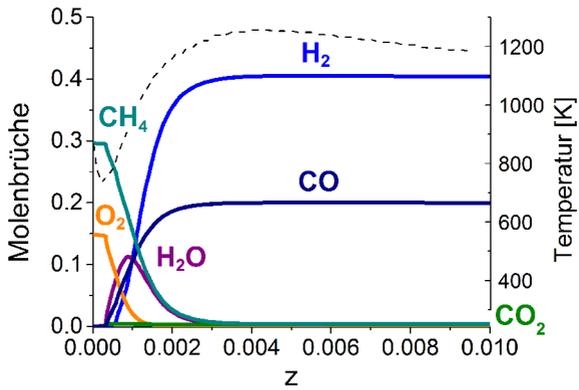
Weitere Fehler entstehen durch die Messmethode, die von Horn et al. angewandt wurde. Durch eine Kanüle wurden die Konzentrationen entlang der axialen Achse des Schaums analysiert. Für die Kanüle wurde ein Kanal in den Schwammkatalysator gebohrt. Hettel et al. [119] stellten in ähnlichen Messungen von katalytischen Wabenkörpern eine höhere Verweilzeit und somit eine höhere Konzentration der Produkte in dem Kanal fest, in dem sich die Kanüle befand.

Ferner wurde die Verweilzeit in der Simulation durch die Annahme eines geraden Kanals ebenfalls vergrößert. Die Biegungen und Verzweigungen der Kanäle im Schwamm wurden in der Simulation nicht berücksichtigt.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.31: (a) Experimentell von [117] bestimmte und (b) berechnete Molenbrüche der Edukte und Hauptprodukte entlang des Pt-beladenen Schaumkatalysators; die gestrichelte Linie in (b) gibt das in der Simulation verwendete Temperaturprofil an.

5.5 Dampfreformierung von Methan

Für die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, die Dampfreformierung (SR) von Methan, sind sowohl die pyrolytischen und oxidativen Abbauschritte des Methans sowie die H_2/O_2 -, CO/O_2 - und WGS-Reaktionspfade von Bedeutung. Das ganze System $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Pt-Mechanismus wird nun berücksichtigt. Im Folgenden werden die Untersuchungen der Dampfreformierungsprozesse von Mitarbeitern der hte AG bei unterschiedlichen Temperaturen (siehe Kapitel 3) sowie SR-Experimente aus der Literatur durch den Pt-Mechanismus wiedergegeben.

5.5.1 SR über Pt-basiertes Pulver (DRYREF)

Die Ergebnisse der Methanumsätze während der Dampfreformierung bei verschiedenen Temperaturen konnten durch den in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus hinreichend gut wiedergegeben werden (Abbildung 5.32). Für die Simulation wurde entsprechend das DETCHEM^{PACKEDBED}-Programm verwendet. Die Experimente im Festbettreaktor wurden von Mitarbeitern der hte AG, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, durchgeführt. Die für die Simulation benötigten Parameter sind zusätzlich in Tabelle 5.15 zusammengefasst.

Dampfreformierung, als eine wichtige Methode zur Synthesegas-Herstellung, erreicht ein H_2/CO -Verhältnis von 3 im Produktgas [118, 120]. Aus der simulierten Speziesverteilung in Abbildung 5.33 (a) zeigt sich, dass bei niedrigen Temperaturen vorerst eine höhere Konzentration an CO_2 als an CO gebildet wird. Trotz des unimolaren Verhältnisses im Eduktstrom wird H_2O schneller als CH_4 umgesetzt. Beide Simulationsergebnisse deuten darauf hin, dass CO_2 bei niedrigen Temperaturen über die Reaktion $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ entsteht. CO wird anschließend über die reverse Wassergas-Shift Reaktion ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) gebildet [118].

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Tabelle 5.15: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

Katalysatorparameter		Eduktzusammensetzung	
Partikeldurchmesser	0.25 mm	CH ₄ [vol%]	47.5
Bettlänge	0.307 m	H ₂ O [vol%]	47.5
F _{cat/geo}	20	Ar [vol%]	5.0
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹⁵	0.366 m/s		
Druck	2000000 Pa		
Temperatur	700 - 1373 K		

¹⁵: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

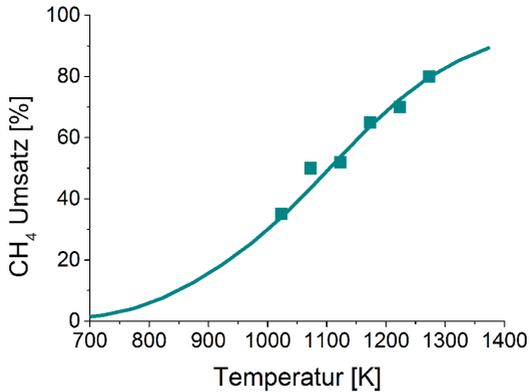
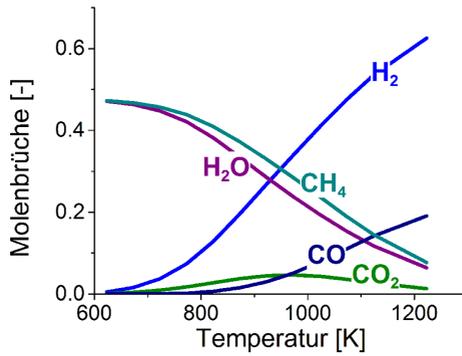
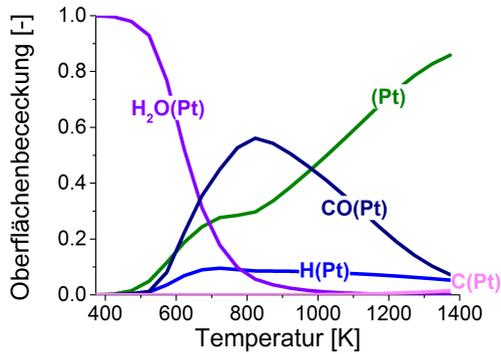


Abbildung 5.32: Methan-Umsatz während der Dampfreformierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Symbole = experimentelle Daten; Linie = Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.33: Simulierte (a) Molenbrüche und (b) Oberflächenbedeckung der Hauptspezies in Abhängigkeit von der Temperatur (SR). Linie = Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Reaktionsflussanalyse: Die Reaktionsflussanalyse (nicht gezeigt) bestätigt, dass der neu entwickelte Pt-Mechanismus die von Hegarty et al. [118] formulierte Kinetik im Dampfreformierungsprozess über die reverse Wasser-gas-Shift Reaktion wiedergeben kann. Nicht desorbiertes $\text{CO}_2(\text{Pt})$ reagiert bei 800 K ausschließlich mit adsorbiertem $\text{H}(\text{Pt})$ zu 90 % direkt und zu 10 % über das Formiat-Intermediat zu $\text{CO}(\text{Pt})$ und $\text{OH}(\text{Pt})$.

Bedeckung: Abbildung 5.33 (b) zeigt die simulierte Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit der Temperatur. Von den zur Verfügung stehenden Edukten H_2O und CH_4 adsorbiert H_2O molekular bei niedrigen Temperaturen auf der Pt-Oberfläche. Mit steigender Temperatur desorbiert Wasser und freie Oberflächenplätze entstehen auf dem Edelmetall. Diese werden mit steigender CO-Konzentration im Produktgas von CO-Spezies besetzt; allerdings nicht so schlagartig wie bei der Partialoxidation (siehe Abbildung 5.23). Es wird ein Maximum der CO-Bedeckung bei ungefähr 850 K erreicht, da ab dieser Temperatur die CO-Desorption an Bedeutung gewinnt. Bei Temperaturen über 1200 K lässt sich in der Darstellung außerdem eine minimal steigende Bedeckung an Kohlenstoffspezies erkennen. Eine Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffabscheidung ist bei hohen Temperaturen und hohen Drücken aus der Literatur z.B. für stufenreiche Platinoberflächen bekannt [121].

Sensitivitätsanalyse: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Dampfreformierung von Methan bei 1123 K ist im Pt-Mechanismus das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht des Wasserstoffs. Außerdem ist die Zerfallsreaktion von H_2O zu $\text{OH}(\text{Pt})$ und $\text{H}(\text{Pt})$ eine sensitive Reaktion, die auf Platin eine starke Endothermie aufweist [121]. Dies lässt sich auch durch die Darstellung der Oberflächenbedeckung (Abbildung 5.33 (b)) bestätigen, da die $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$ -Bedeckung erst bei höheren Temperaturen abnimmt und gleichzeitig die $\text{H}(\text{Pt})$ -Bedeckung ansteigt. $\text{OH}(\text{Pt})$ ist auf der Oberfläche nicht zu finden, da die Spezies im SR-Prozess sofort weiter reagiert. Weitere sensitive Reaktionen sind neben der Adsorption und Desorption des zweiten Haupt-

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

produkt CO auch die Adsorption und Desorption der Edukte H_2O und CH_4 sowie die Methan-Dehydrierung (Abbildung 5.34).

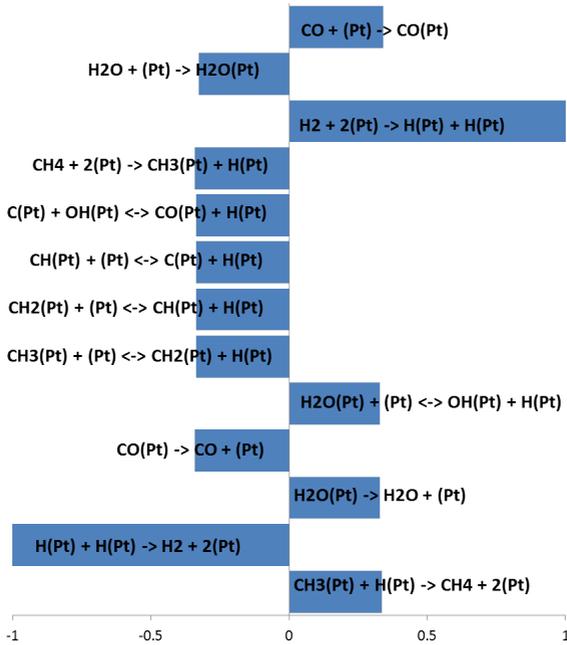


Abbildung 5.34: Sensitivitätsanalyse für die CH_4 -Konzentration bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der Dampfreformierungsreaktionen bei 1123 K; normiert auf die höchste absolute Sensitivität.

5.5.2 SR in einer Pt/ZrO₂-Katalysatorschüttung (Literatur)

In Abbildung 5.35 sind die von Hegarty et al. [118] experimentell bestimmten und die in dieser Arbeit numerisch berechneten Ergebnisse des Methanumsatzes während des Dampfreformierungsprozesses auf Pt/ZrO₂ gezeigt. Die Experimente wurden für ein CH₄/H₂O-Verhältnis von 1:2.64 auf 130 mg 1 wt%-Pt-beschichtetes Katalysatorpulver durchgeführt. Für die katalytische Aktivität wurde ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 1 angenommen. Der experimentell gemessene Methanumsatz wird in einem Temperaturbereich von 673 bis 1073 K gut von dem neu entwickelten Pt-Mechanismus wiedergegeben. Für die Simulation wurde der Mechanismus mit dem Programm DETCHEM^{PACKEDBED} gekoppelt. Die für das Modell verwendeten Parameter sind tabellarisch in 5.16 zusammengefasst.

Tabelle 5.16: Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

Katalysatorparameter		Eduktzusammensetzung	
Bettlänge	0.064 m	CH ₄ [vol%]	13
Partikeldurchmesser	0.6 mm	H ₂ O [vol%]	34
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	1	H ₂ [vol%]	47
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹⁶	0.233 m/s	N ₂ [vol%]	6
Druck	101300 Pa		
Temperatur	isotherm (673 K - 1073 K)		

¹⁶: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

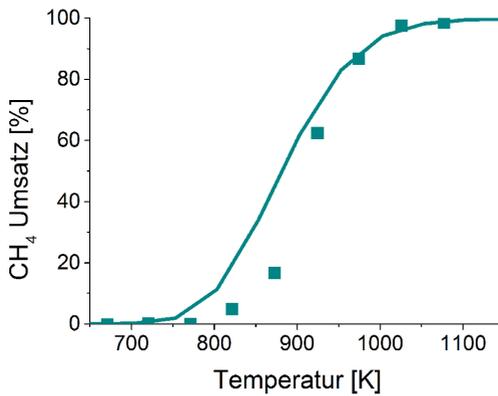


Abbildung 5.35: Methan-Umsatz während der Dampfreformierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Symbole = experimentellen Daten von [118]; Linie = Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

5.6 Trockenreformierung von Methan

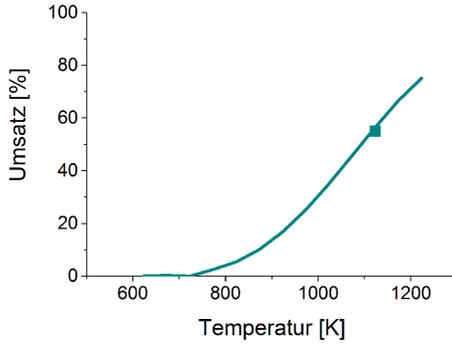
Neben Partialoxidation und Dampfreformierung ist die Trockenreformierung von Methan ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$) ebenfalls ein industriell bedeutender Prozess zur Synthesegas-Herstellung [120, 122]. Bei der Trockenreformierung von Methan ist eine Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffabscheidung mit großer Wahrscheinlichkeit möglich. Platin-basierte Katalysatoren sind unter den Reformierungsbedingungen stabil und aus diesem Grund für den Prozess von großer Bedeutung [122–124]. Die Kinetik der Trockenreformierung kann ebenfalls, wie im Fall der Dampfreformierung, alle Elementarschritte im neu entwickelten Mechanismus enthalten.

5.6.1 DR über Pt-basiertes Pulver (DRYREF)

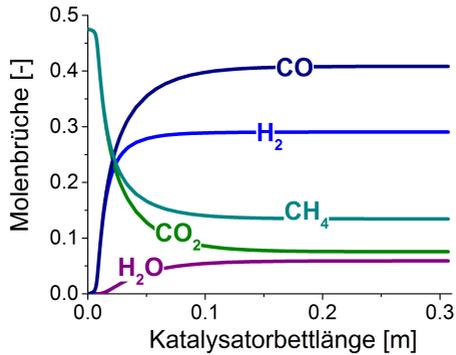
Zur Untersuchung der Reformierung von Methan mit CO_2 wurden Experimente in der Pilotanlage DRYREF von Mitarbeitern der Firma hte AG, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, durchgeführt. Zur Simulation des Methanumsatzes am Ende der Katalysatorschüttung im Strömungsrohrreaktor wurde DETCHEM^{PACKEDBED} verwendet. Die Parameter zur Simulation sind tabellarisch in 5.17 zusammengestellt. Die Simulationsergebnisse im Vergleich zum Experiment, das bei 1123 K durchgeführt wurde, werden durch den neu aufgesetzten Mechanismus wiedergegeben (Abbildung 5.36).

In Abbildung 5.36 (b) sind die numerisch simulierten Molenbrüche der Hauptspezies entlang des Katalysatorbetts bei 1123 K angegeben. Aus der Darstellung ist zu sehen, dass der Umsatz von CH_4 langsamer gegenüber dem CO_2 -Umsatz ist, obwohl die Spezies in einem unimolaren Verhältnis als Edukte zugegeben werden. Dieser Gegensatz deutet auf eine Reaktion über den reverse Wassergas-Shift Weg ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) hin. Die Aussage wird des Weiteren durch das H_2/CO -Verhältnis kleiner 1 unterstützt [125]. Darüber hinaus kann neben den erwarteten Hauptprodukten CO und H_2 eine frühzeitige H_2O -Bildung der Graphik entnommen werden, die ebenfalls auf die reverse Wassergas-Shift Reaktion hindeutet. Rostrup-Nielsen et al. [126] zeigten ebenso, dass die WGS-Reaktion unter typischen Methanreformierungsbedingungen sehr schnell abläuft.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.36: (a) Vergleich des experimentell bestimmten und numerisch simulierten Methanumsatzes während der Trockenreformierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Symbol = experimentell; Linie = Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED} und (b) berechnete Molenbrüche der Hauptspezies entlang des Katalysatorbetts bei 1123K.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Tabelle 5.17: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

Katalysatorparameter	Eduktzusammensetzung	
Partikeldurchmesser	0.25 mm	CH ₄ [vol%] 47.5
Bettlänge	0.307 m	CO ₂ [vol%] 47.5
F _{cat/geo}	20	Ar [vol%] 5.0
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹⁷	0.366 m/s	
Druck	2000000 Pa	
Temperatur	700 K - 1373 K	

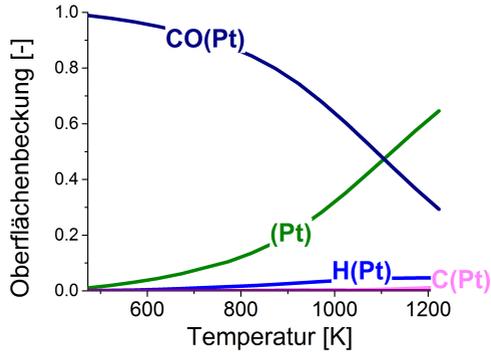
¹⁷: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

Bedeckung: Die simulierte Oberflächenbedeckung ist in Abbildung 5.37 in Abhängigkeit der Temperatur und entlang der Reaktorlänge bei 1123 K angegeben. Bei niedrigen Temperaturen wird die Edelmetalloberfläche vollständig mit CO-Spezies bedeckt, obwohl noch kein Umsatz der Edukte erkennbar ist. Dies lässt vermuten, dass der CO₂-Zerfall zu CO(Pt) auf Platin sehr schnell abläuft und die CO-Spezies die Oberfläche schlagartig bis zu einer Monolage bedecken.

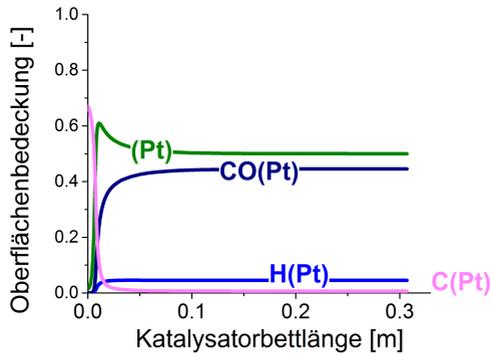
Abbildung 5.37 (b) zeigt eine hohe Oberflächen-Kohlenstoffkonzentration am Katalysatorbetteintritt, die mit der Reaktorlänge abnimmt. Die Experimente bestätigen dieses Verhalten der Kohlenstoffbildung, das in Kapitel 6 detailliert diskutiert wird.

Sensitivitätsanalyse: Die Lage des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts von Wasserstoff ist im Trockenreformierungsprozess von Methan bei 1123 K dominierend. Neben der Adsorption und Desorption der Edukte CH₄ und CO₂ sind die Dehydrierungsreaktionen des CH₄ im Pt-Mechanismus weitere sensitive Reaktionen. Auffällig ist außerdem die Sensitivität der Reaktion (CO₂ + H → CO + OH).

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a) in Abhängigkeit der Temperatur



(b) entlang der Reaktorlänge

Abbildung 5.37: Oberflächenbedeckung während der Trockenreformierung (a) in Abhängigkeit der Temperatur am Ende des Katalysatorbetts und (b) entlang des Katalysatorbetts bei 1123 K. Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

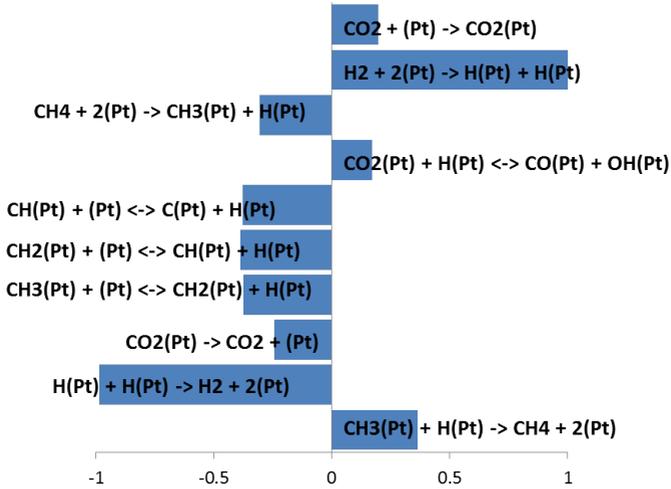


Abbildung 5.38: Sensitivitätsanalyse für die CH_4 -Konzentration bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der Trockenreformierungsreaktionen bei 1123 K; normiert auf die höchste absolute Sensitivität.

Reaktionsflussanalyse: Die Kinetik über die reverse WGS-Reaktion wird des Weiteren über die Reaktionsflussanalyse gezeigt (hier nicht illustriert). Adsorbiertes CO_2 reagiert zu 85 % mit $\text{H}(\text{Pt})$ zu $\text{CO}(\text{Pt})$ und $\text{OH}(\text{Pt})$. Dabei laufen 6 % über das Intermediat HCOO ab. Die zweite Möglichkeit $\text{CO}(\text{Pt})$ über die Boudouard-Reaktion ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$) zu bilden, wird ebenfalls durch den Reaktionsmechanismus angegeben, und findet unter diesen Bedingungen zu 15 % statt. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch diese Reaktion der adsorbierte Kohlenstoff auf der Edelmetalloberfläche entfernt wird.

5.6.2 DR über platinbeschichteten Aluminiumoxidträgern (Literatur)

Gustafson und Walden [127] untersuchten den Umsatz von CO_2 mit Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von CO-reichem Synthesegas. Die Experimente wurden unter Bedingungen der Trockenreformierung von Methan bis zu Temperaturen von 1173 K auf Pt-beschichteten Al_2O_3 - oder $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern durchgeführt. Bei einem kleinen Überschuss an Methan wurde der Umsatz in einem Festbettreaktor (Reaktordurchmesser = 0.0254 m, Reaktorlänge = 0.03 m) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.118 m/s bei Standardbedingungen experimentell bestimmt. Mhadeshwar et al. [14] nahmen für ihre mikrokinetischen Modellierungen des Experiments von Gustafson und Walden ein Fläche/Volumen-Verhältnis von 10000 cm^{-1} an, das für diese Simulationen übernommen wurde. Für die katalytische Aktivität wurde ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ von 20 angenommen. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.18 angegeben. Abbildung 5.39 stellt den experimentell bestimmten und simulierten Umsatz von CO_2 dar, welcher durch den hier entwickelten Mechanismus richtig wiedergegeben wird.

Tabelle 5.18: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

Katalysatorparameter		Eduktzusammensetzung	
Reaktordurchmesser	0.0254 m	CH_4 [vol%]	53.0
Bettlänge	0.03 m	CO_2 [vol%]	47.0
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	20		
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹⁸	0.118 m/s		
Druck	101300 Pa		
Temperatur	500 - 1273 K		

18: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

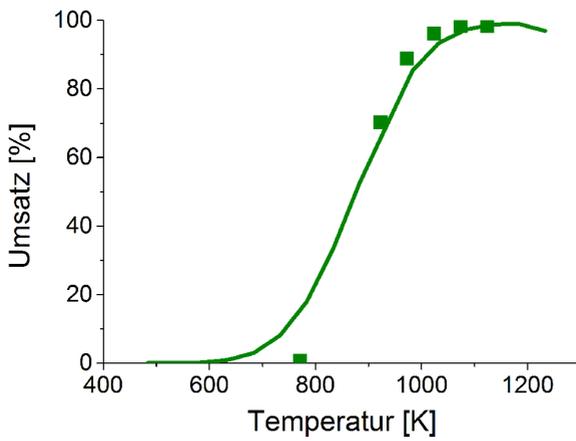


Abbildung 5.39: CO₂-Umsatz der Trockenreformierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Symbol = experimentelle Daten von [127]; Linie = Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

5.6.3 DR über Pt-basiertes Pulver mit 5-40 % H₂O-Zusatz (DRYREF)

Zur Untersuchung des Effekts von H₂O auf die Trockenreformierung von Methan wurden weitere Experimente in der Pilotanlage DRYREF von Mitarbeitern der Firma hte AG durchgeführt (siehe Kapitel 3.2). Zur Simulation der Ergebnisse wurde das Programm DETCHEM^{PACKEDBED} verwendet. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 5.19 angegeben.

Tabelle 5.19: Experimentelle Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

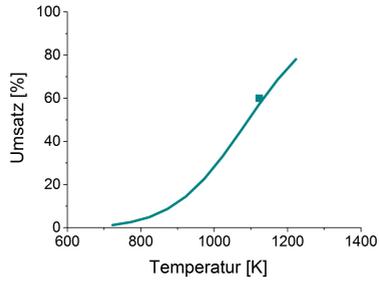
Katalysatorparameter		Eduktzusammensetzung	
Partikeldurchmesser	0.25 mm	CH ₄ :CO ₂	1:1
Bettlänge	0.307 m	H ₂ O [vol%]	5 - 40
F _{cat/geo}	20	Ar [vol%]	5.0
Gasgeschwindigkeit (STP) ¹⁹	0.366 m/s		
Druck	2000000 Pa		
Temperatur	700 - 1373 K		

¹⁹: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

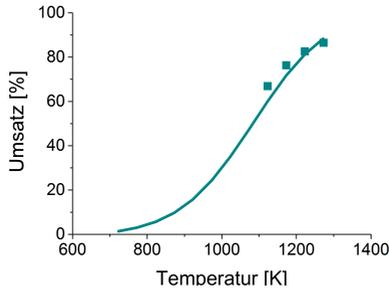
Abbildung 5.40 stellt den Methanumsatz für drei H₂O-Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur dar, die durch den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus wiedergegeben werden. Der zugefügte H₂O-Gehalt führt zu höheren Umsätzen als unter trockenen Bedingungen, da H₂O als weiteres Oxidationsmittel zur Umsetzung von Methan dient. Des Weiteren können höhere Temperaturen im Reformierungsprozess erreicht werden, da H₂O inhibierend auf die Kohlenstoffbildung aus Kohlenwasserstoffen wirkt, die den Reaktor bei hohen Temperaturen unter trockenen Bedingungen verkockt und den Katalysator deaktiviert [31, 128].

Neben der Reaktion zwischen CH₄ und CO₂ laufen durch die H₂O-Ergänzung außerdem Dampfreformierungsprozesse ab. Direkt zu Beginn des Katalysa-

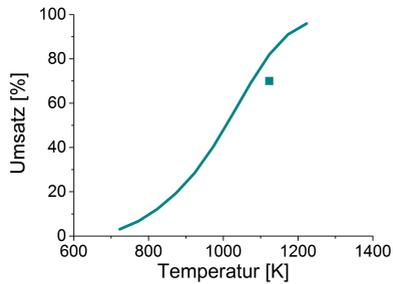
5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



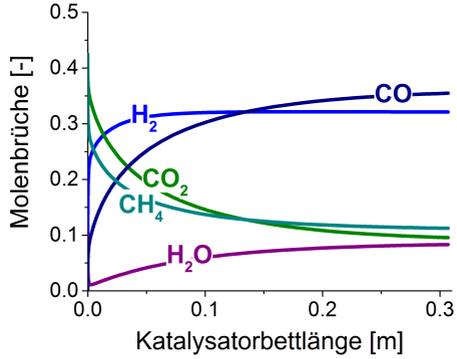
(b)



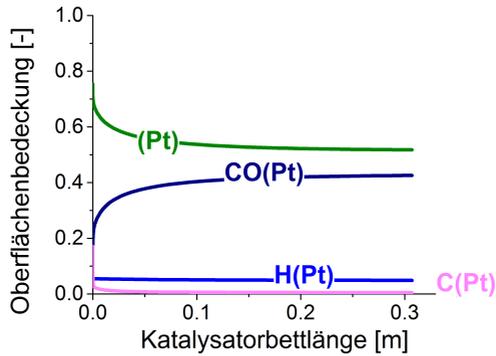
(c)

Abbildung 5.40: Vergleich zwischen experimentellen und numerisch simulierten Methanumsätzen unter Trockenreformierungsbedingungen mit (a) 5, (b) 10 und (c) 40 % H₂O-Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.41: Numerisch simulierte (a) Molenbrüche der Hauptspezies in der Gasphase und (b) berechnete Oberflächenbedeckung unter Trockenreformierungsbedingungen mit 10 % H₂O-Zusatz bei 1123 K entlang des Katalysatorbetts.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

torbetts wird rasch das als Edukt eingesetzte H_2O verbraucht und die Konzentration von CH_4 fällt schneller als die von CO_2 . Des Weiteren ist das H_2/CO -Verhältnis am Beginn des Katalysatorbetts größer 1 (Abbildung 5.41 (a)). Mit steigender Verweilzeit im Reaktor wächst die H_2O - und CO -Konzentration sowie der CO_2 -Umsatz. Dieser Verlauf ist aus den Analysen der Trockenreformierung ohne H_2O -Zufuhr in Kapitel 5.6.1 bekannt.

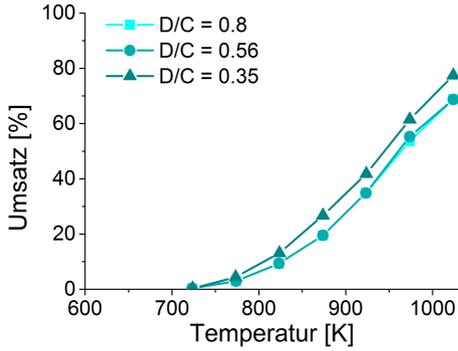
Bedeckung: Die Simulation der Oberflächenbedeckung in Abbildung 5.41 (b) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie unter vollständig trockenen Bedingungen. Allerdings ist die Kohlenstoffkonzentration am Katalysatorbetteintritt viel geringer als im trockenen Fall, das den inhibierenden Effekt des H_2O beweist.

5.6.4 DR über Pt/ ZrO_2 mit H_2O -Zusatz (Literatur)

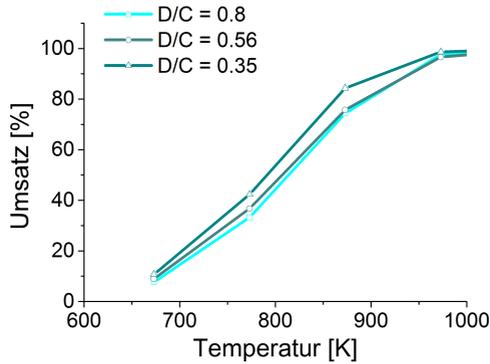
In Abbildung 5.42 sind die experimentellen (a) von Hegarty et al. [118] und modellierten (b) Ergebnisse des Effekts von H_2O auf den Methanumsatz während der Trockenreformierung auf Pt/ ZrO_2 dargestellt. Die Untersuchungen wurden für unterschiedliche Dampf/ CH_4 -Verhältnisse (D/C) und verschiedenen CO_2 -Anteile bei gleichbleibender CH_4 -Konzentration in einem Festbettreaktor durchgeführt. Die Simulationen wurden entsprechend mit dem Programm DETCHEM^{PACKEDBED} durchgeführt. In Tabelle 5.20 sind die für die Simulation benötigten Parameter aufgelistet.

Die Ergebnisse zeigen ebenfalls einen Effekt auf den Methanumsatz durch H_2O . Es ist zu erkennen, dass erst ein Überschuss an H_2O im $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch zu einer deutlichen Steigung des Methanumsatzes führt. Dieser Effekt kann durch den neu aufgesetzten Pt-Mechanismus ebenfalls wiedergegeben werden.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation



(a)



(b)

Abbildung 5.42: (a) Experimentell von [118] bestimmte und (b) numerisch simulierte Methanumsätze unter Trockenreformierungsbedingungen mit H_2O -Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur; $D/C = \text{Dampf}/\text{CH}_4$ -Verhältnis.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Tabelle 5.20: Bedingungen für die Simulation mit DETCHEM^{PACKEDBED}.

Katalysatorparameter		Eduktzusammensetzung	
Bettlänge	0.064 m	CH ₄ [vol%]	12.87
Partikeldurchmesser	0.6 mm	CO ₂ [vol%]	17.7/11/1.4
F _{cat/geo}	1	H ₂ O [vol%]	16.13/23/36.6
Gasgeschwindigkeit (STP) ²⁰	0.233 m/s	N ₂ [vol%]	Restgas
Druck	101300 Pa		
Temperaturprofil	673 - 1073 K		

20: Am Reaktoreingang bei Standardbedingungen: 298 K, atmosphärischer Druck.

5.7 Fazit der Simulationsergebnisse

Der hier neu entwickelte Reaktionsmechanismus beschreibt gleichzeitig alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme H₂/O₂, CO/O₂, CH₄/O₂, CH₄/H₂O und CH₄/CO₂. Die Aussagekraft des Mechanismus ist in Abbildung 5.43 dargestellt.

Der Methanumsatz wurde in dieser Arbeit unter verschiedenen Bedingungen untersucht. In den Systemen Partialoxidation, Totaloxidation, Dampfreformierung und Trockenreformierung (mit und ohne H₂O) wurden eigene Experimente und Literaturuntersuchungen durch den neu aufgesetzten Mechanismus simuliert. Die Reaktionsbedingungen variierten in Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung sowie in der Art der Platinkatalysatoren. Es wurden Untersuchungen an einem Platindraht sowie an mit katalytischen Monolithen bestückten Strömungsrohrreaktoren mittels DETCHEM^{CHANNEL} simuliert als auch an unterschiedlich mit Platin beschichteten Materialien in Festbettreaktoren mittels DETCHEM^{PACKEDBED}. Durch die erfolgreichen Simulationen dieser breiten Datenbasis wurde bewiesen, dass die Reaktionskinetik der Systeme realistisch beschrieben werden kann.

Abbildung 5.43 zeigt den Vergleich zwischen 42 experimentellen und simulierten Ergebnissen für den Methanumsatz der untersuchten Oxidations- und

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

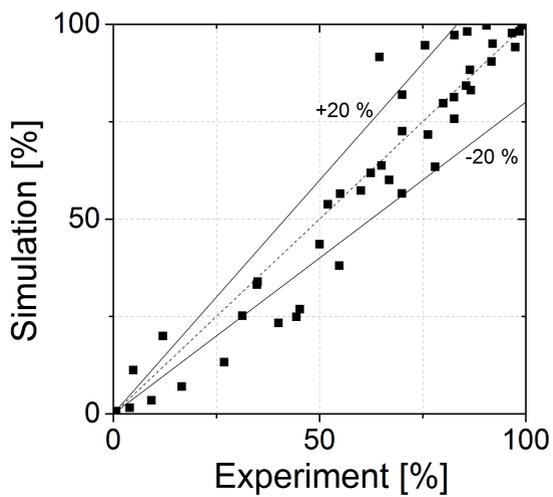


Abbildung 5.43: Paritätsdiagramm für den Umsatz von Methan aus 42 Ergebnissen.

5 Überprüfung des Pt-Mechanismus durch Simulation

Reformierungsprozesse. Ein optimales Resultat zeigt bei Simulation und Experiment den selben Zielwert an. Die Mehrheit der Ergebnisse liegt im akzeptierten Zielkorridor, welcher Abweichungen von 20 % zulässt. Diskrepanzen sind vor allem bei niedrigen Methanumsätzen erkennbar. Für Umsätze über 50 % liegen nur drei Ergebnisse außerhalb des Zielkorridors. Aus der Darstellung ist somit zu entnehmen, dass der in dieser Arbeit entwickelte Reaktionsmechanismus die experimentellen Ergebnisse von einer Vielzahl von Systemen vor allem bei hohen Umsätzen sehr gut wiedergeben kann. Obwohl im Reaktionsmechanismus Trägermaterialeffekte auf die Reaktionskinetik vernachlässigt werden, kann der Umsatz von Methan auf Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ sowie auf Pt/Al₂O₃ korrekt simuliert werden.

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

Homogene Reaktionen in der Gasphase spielen bei hohen Temperaturen und großen Drücken in katalytischen Reaktoren eine essentielle Rolle. Durch die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Benzol, Naphtalen, Antracen und Pyren, in der Gasphase kann sich Kohlenstoff auf Katalysatoren ablagern und diese dadurch deaktivieren. Die sogenannten Kohlenstoff-Precursoren (C_2H_4 , C_3H_6 , C_2H_2), welche Aromaten in der Gasphase bei entsprechenden Bedingungen bilden, werden direkt aus Alkanen (Kohlenwasserstoffen) über Cracking- und Dehydrierungsreaktionen und anschließender Kupplungen gebildet. Methan kann direkt zu Olefinen durch thermisch induzierte Kupplungsreaktionen bei hohen Temperaturen reagieren [129–133]. Die stufenweise Dehydrierung von Methan erfolgt über freie Radikale [130]. Reagieren die Radikale weiter, bilden sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Ethylen (C_2H_4) oder Acetylen (C_2H_2). Diese können daraufhin koppeln und sich zu Aromaten, wie Benzol (C_6H_6) und anschließend zu Polyaromaten, zusammenfügen [133–135].

Abbildung 6.1 zeigt den vereinfachten Mechanismus der stufenweisen Ablagerung von Kohlenstoff aus Methan. Die ungesättigten Kohlenwasserstoff-Moleküle chemisorbieren unter H_2 -Abspaltung auf der aktiven Kohlenstoffoberfläche mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskoeffizienten irreversibel und generieren anschließend neue Bindungsstellen für weitere Kohlenwasserstoff-Moleküle. Demzufolge kann die Kohlenstoffschicht aus ungesättigten Olefinen nach und nach aufgebaut werden. Befindet sich noch keine katalytische

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

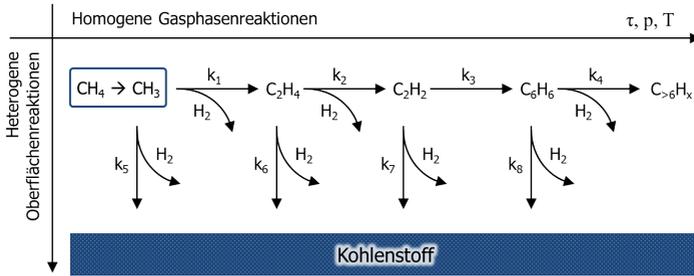


Abbildung 6.1: Modell für die stufenweise Ablagerung von Kohlenstoff, adaptiert von [134].

lytisch aktive Kohlenstoffschicht im Reaktor, können sich die Olefine nicht einfach nach dem eben beschriebenen Mechanismus über Oberflächenreaktionen abscheiden. Kohlenstoff kann weiterhin durch Kondensation in der Gasphase gebildet werden. Kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle und Aromaten werden hierbei zu großen kohlenstoffhaltigen Makromolekülen gebildet, die sich an der Reaktorwand, dem Supportmaterial und der aktiven Katalysator-Oberfläche entsprechend absetzen können [136].

Bei den Experimenten unter Dampf- und Trockenreformierungsbedingungen im Rahmen des BMWI-Projektes DRYREF konnte eine katalytische Deaktivierung auf Grund von Verkokung beobachtet werden. Die Kohlenstoffabscheidungen wurden beim Ausbau hauptsächlich am Beginn der Katalysatorschüttung festgestellt. In Abbildung 6.2 ist der Vergleich zwischen dem frischen und dem ausgebauten, verwendeten Platin-Katalysator dargestellt. Das hellgraue Pulver zeigt nach mehreren Stunden experimenteller Benutzung schwarze Färbungen auf, die durch Kohlenstoffabscheidungen zustande kommt. Vor allem im oberen Bereich der Katalysatorschüttung, auf den die Edukte zuerst treffen, zeichnet sich der Kohlenstoff ab.

Daher lassen sich Gasphasenreaktionen unter diesen Reaktionsbedingungen nicht ausschließen, die im inerten Bereich vor dem Katalysatorbett kohlen-

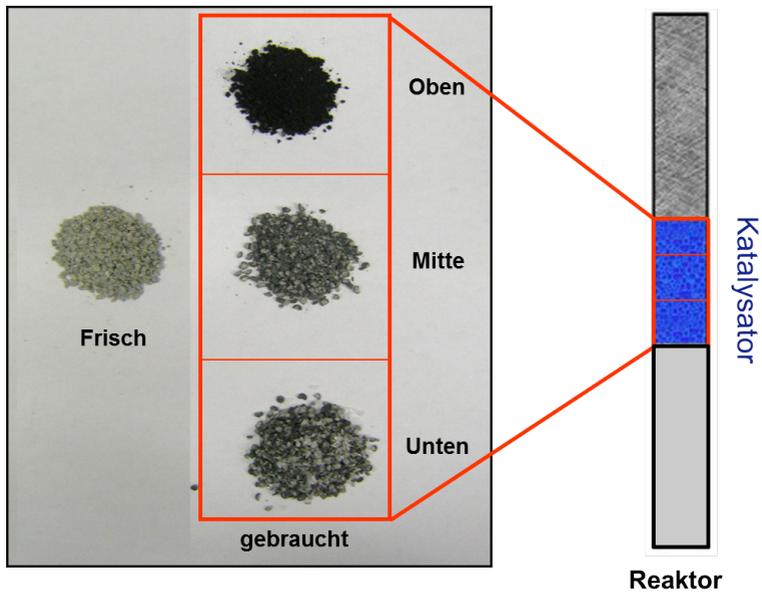


Abbildung 6.2: Vergleich zwischen frischer Pt-basierte Katalysatorschüttung und nach dem Experiment ausgebautem Pt-Pulver aus dem Beginn des Katalysatorbetts (Oben), der Mitte der Schüttung (Mitte) und am Katalysatorbettausgang (Unten). Die Verkokung ist deutlich an der schwarzen Farbe des Pulvers erkennbar.

stoffhaltige Olefine und Aromate bilden, die wiederum auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden werden. Homogene Gasphasensimulationen der Reformierungsprozesse dienen zur Aufklärung der Kohlenstoffabscheidung.

6.1 Gasphasenmechanismen aus der Literatur

In der Literatur sind einige elementare homogene Reaktionsmechanismen aus Verbrennungsstudien vorhanden, die zur Modellierung von partieller Oxidation und Reformierungsprozessen von Kohlenwasserstoffen verwendbar sind. In dieser Arbeit wurden drei homogene Reaktionsmechanismen zur Modellierung der Gasphasenreaktionen in Reformierungen von Methan verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die Verwendung von drei Mechanismen, die ausnahmslos aus oxidativen Verbrennungsstudien stammen, diente zur Vermeidung inkorrektter Schlussfolgerungen aufgrund von Unsicherheiten eines einzelnen Reaktionsmechanismus. Die Mechanismen enthalten die Bildung der Kohlenstoff-Precursoren, die für die Kohlenstoffabscheidung im Reaktor verantwortlich sind. Ein Modell zur Kohlenstoffabscheidung weisen die Mechanismen nicht auf.

Gasphasen Reaktionsmechanismus 1: LLNL

Der erste Mechanismus basiert auf dem gut entwickelten Reaktionsweg von Isooktan von der *Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)* [137, 138]. Der elementare homogene Mechanismus besteht aus 4238 Reaktionen, an denen 1034 Spezies beteiligt sind. Dieser Mechanismus wurde mit einem auf Toluol basierenden Mechanismus von *Dagaut et al.* [139] verbunden, was Andrae et al. [140] ausführlich beschrieb. Kinetische Daten für die Elementarreaktionen des Toluol-Mechanismus wurden mit experimentellen Messungen zur Toluol-Oxidation und mit Simulationsdaten für Benzol bis zu 10 atm überprüft. Des Weiteren wurden die Daten für das Zündungsverhalten von Benzol-Sauerstoff-Argon-Gemischen sowie Verbrennungsprozesse von Benzol in Flammen validiert. Der zusammengesetzte Mechanismus besteht demnach aus 8927 Reaktionen für 1082 Spezies.

Gasphasen Reaktionsmechanismus 2: GOL

Für die Simulation der Gasphase wurde außerdem ein teilweise reduzierter Mechanismus von *Golovitchev* [141], bestehend aus 690 Reaktionen für 103 Spezies, verwendet. Der Mechanismus wurde für eine breite Temperaturspanne (640 K - 1760 K) sowie Drücken von 1 bis 55 bar entwickelt. Dieser Mechanismus beinhaltet Spezies von C_1 bis C_8 .

Gasphasen Reaktionsmechanismus 3: DEAN

Ein dritter Mechanismus stammt aus verschiedenen Literaturquellen, basierend auf den Arbeiten der *Dean Gruppe* [142, 143]. Der homogene Reaktionsmechanismus besteht aus 3611 Elementarreaktionen, an denen 420 Spezies beteiligt sind. Reaktionswege für die Bildung von Aromaten und Polyaromaten, wie Naphtalen, Anracen und Pyren, sind darin enthalten.

Für die Simulationen der Reformierungsprozesse in der Gasphase wurde hauptsächlich Mechanismus 2 (GOL) verwendet, da dieser durch die wenigen Reaktionen und kleinen Speziesanzahl die kürzeste Rechenzeit aufweist. Genauere Beschreibungen von z.B. der Bildung polyaromatischer Precursoren oder C_3 - und C_4 -Olefinen, konnten mit den größeren Mechanismen 1 (LLNL) und 3 (DEAN) erzielt werden.

6.2 Simulation von Reaktionen in der Gasphase

Zur separaten Untersuchung der Gasphasenreaktionen bei der Trockenreformierung wurde ein leeres Keramikrohr ohne Katalysator untersucht (vgl. Kapitel 3.2). Unter den selben Reaktionsbedingungen wie im katalytischen Fall sind die Umsetzung von Methan und Kohlenstoffdioxid sowie die Bildung der Kohlenstoff-Precursoren im Leerrohr analysiert worden. Vorerst soll im Folgenden nur auf eine Gaszusammensetzung von einem unimolarem CH_4/CO_2 -Verhältnis mit 10 % H_2 bei einem Druck von 20 bar eingegangen

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

werden. Weitere Experimente und Simulationen mit zusätzlichem H_2 - und H_2O -Konzentrationen sowie variierenden CH_4/CO_2 -Verhältnissen wurden zur Untersuchung für die Vermeidung von Verkokung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben. Neben der Übereinstimmung der simulierten und experimentellen Ergebnisse am Ausgang des Reaktorrohrs, können aus der Simulationsdarstellung der Konzentrationsverläufe entlang des Keramikrohrs nützliche Informationen zur Reaktoroptimierung gewonnen werden.

Das für die Simulationen verwendete Temperaturprofil wurde im inertgasdurchströmten Leerreaktor gemessen und ist in Abbildung 6.3 visualisiert.

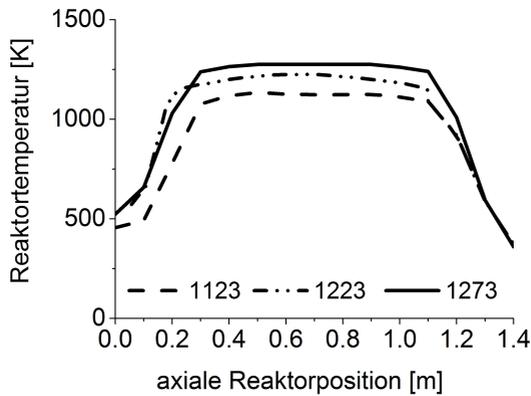


Abbildung 6.3: Experimentell gemessenes Temperaturprofil entlang des Keramikrohrs bei drei Ofentemperaturen der quasi-isothermen Zone: 1123 K, 1223 K und 1273 K.

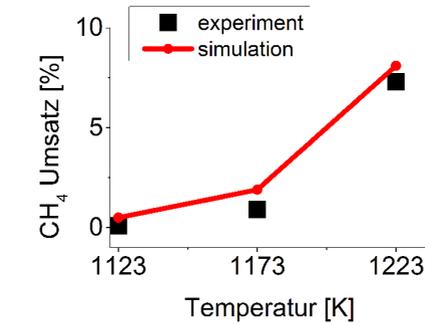
6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

Abbildung 6.4 zeigt einen Vergleich zwischen dem experimentellen CH_4 - sowie CO_2 -Umsätzen und den Simulationsergebnissen am Ende des leeren Reaktorrohrs bei drei gemessenen Temperaturen. Gasphasenreaktionen sind in allen drei Fällen eindeutig feststellbar. Der Temperatureinfluss auf den Umsatz ist bei beiden Edukten bemerkenswert. Sowohl die experimentellen Daten als auch die Simulationsergebnisse zeigen die gleichen steigenden Verläufe in Abhängigkeit der drei Temperaturen. Bei 1223 K (950 °C) ergeben sich CH_4 -Umsätze von ungefähr 7 % und CO_2 -Umsätze von sogar ungefähr 15 %. Die nahezu selben Eduktumsätze in Experiment und Simulation zeigen, dass die Reaktionen in der Gasphase mit dem verwendeten Mechanismus (GOL) wiedergegeben werden können.

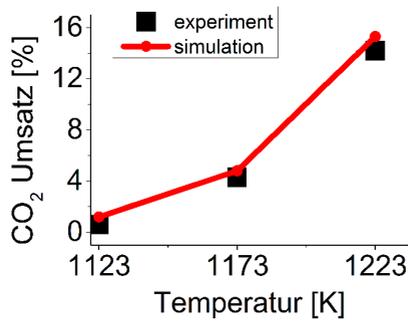
Die in Abbildung 6.5 dargestellten Simulationen zeigen die Konzentrationsverläufe von CH_4 und CO_2 entlang des nicht-katalytischen Reaktorrohrs bei den drei gemessenen Temperaturen. Gasphasenreaktionen finden signifikant nach jeweils ca. 35 cm Rohrlänge statt. In diesem Bereich startet die quasi-isotherme Zone des Reaktors. Der Umsatz der Edukte ereignet sich in diesem heißesten Teil des Reaktors, was die stetig fallenden CH_4 - und CO_2 -Konzentrationen in der Simulation zeigen. Interessant ist insbesondere, dass die im katalytischen Fall angeordnete Katalysatorschüttung erst nach 70 cm im Reaktorrohr platziert ist. Somit treten tatsächlich Reaktionen in der Gasphase im vorderen inerten Bereich des Reaktors auf. Nach 120 cm Reaktorrohrlänge stagnieren die Konzentrationen. Anhand der fallenden Wandtemperatur im Reaktor kann der stoppende Umsatz erklärt und der Temperatureinfluss für Gasphasenreaktionen verdeutlicht werden.

Um die Effekte der Gasphasenreaktionen auf die Verkokung im Reaktor abzuschätzen, wurden die Kohlenstoff-Precursoren begutachtet. Experimentell konnten die Spezies Ethan (C_2H_6), Ethylen (C_2H_4) und Propen (C_3H_6) am Reaktorende analysiert werden. Diese Spezies entstehen in der Gasphase in kleinen Mengen und sind Vorläufer für die Verkokung der Katalysatoren (siehe oben). Die Simulation der experimentell gemessenen Kohlenwasser-

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse



(a)



(b)

Abbildung 6.4: Vergleich der experimentell gemessenen (Symbole) und simulierten (Linie) Umsätze von a) Methan und b) Kohlenstoffdioxid am Ende des Leerrohrreaktors.

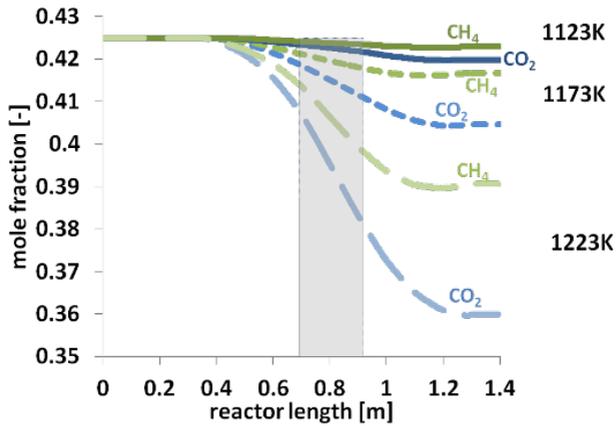


Abbildung 6.5: Berechnete Konzentrationsverläufe von Methan und Kohlenstoffdioxid entlang des Leerreaktors bei verschiedenen Temperaturen. Die Schattierung zeigt die Position des im katalytischen Fall vorhandenem Katalysatorbetts.

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

stoffe ist aufgrund der komplexen Bildungswege stark vom Reaktionsmechanismus abhängig. Aus diesem Grund wurden drei unterschiedliche Gasphasenmechanismen aus der Literatur getestet und miteinander verglichen. Die in Abbildung 6.6 dargestellten Konzentrationsverläufe der Kohlenstoff-Precursoren zeigen einen Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Konzentrationen und den Simulationsergebnissen der drei verwendeten Mechanismen. Mit steigender Temperatur sind höhere Precursoren-Konzentrationen sowohl im Experiment als auch in der Simulation erkennbar, das mit dem steigendem Umsatz der Edukte im Einklang ist. Alle Mechanismen unterschätzen die Ethan-Konzentration bei 1223 K (950 °C). Vor allem die großen Mechanismen LLNL und DEAN weichen von den gemessenen Konzentrationen ab. Vermutlich werden in diesen Reaktionsschemata bei hohen Temperaturen die Cracking-Reaktionen und anschließenden Kopplungsreaktionen von Methan zu stark berücksichtigt, so dass die Olefine (C_2H_4 und C_3H_6) im Überschuss entstehen. Der kleinere Mechanismus GOL hingegen unterschätzt sowohl die Ethan- als auch die Ethylen-Konzentrationen, was möglicherweise mit der geringeren Speziesanzahl und fehlenden Elementarreaktionen im Mechanismus zusammenhängt. In der Tat war aufgrund der verfügbaren Gasphasenmechanismen, die aus Verbrennungsstudien stammen, nicht mehr als eine qualitative Aussage zu erwarten. Nichtsdestotrotz stimmen die Größenordnungen sowie der Anstieg der Precursorenkonzentration für die Nebenprodukte in Experiment und Simulation überein.

Die Simulation der Produktkonzentrationen entlang des Reaktorrohrs in Abbildung 6.7 zeigt die Bildung der Precursoren in allen drei verwendeten Mechanismen. Bei 1223 K (950 °C) starten jeweils die Cracking- und Kopplungsreaktionen signifikant wie vorne beschrieben nach ungefähr 30 cm Rohrlänge. Nach 1 m Reaktorrohr sinken, bzw. stagnieren die Produktkonzentrationen außer bei C_2H_6 . Die Konzentration der C_2H_6 Spezies steigt vermutlich aufgrund von anhaltenden Kopplungsreaktionen von Methylradikale. Die Konzentrationen der Spezies C_2H_4 und C_2H_2 sinken jedoch durch weiterführende Reaktionen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen so-

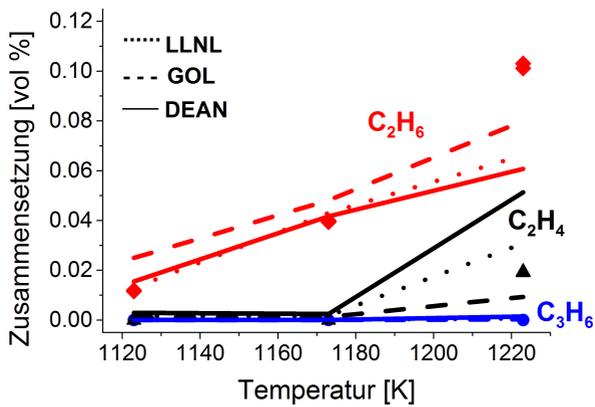


Abbildung 6.6: Vergleich der experimentell gemessenen (Symbole) und simulierten (Linien) Konzentrationen der Kohlenstoff-Precursoren Ethan, Ethylen und Propen bei 30% H₂-Zusatz in Abhängigkeit von der Temperatur.

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

wie durch Reformierung zu CO und H₂. Bei hohen Temperaturen können Ethylen und Acetylen zum Beispiel zu Benzol (C₆H₆) reagieren. Die Simulationsergebnisse mit allen drei Mechanismen zeigen die selben Verläufe der Produktkonzentrationen entlang des Reaktorrohrs.

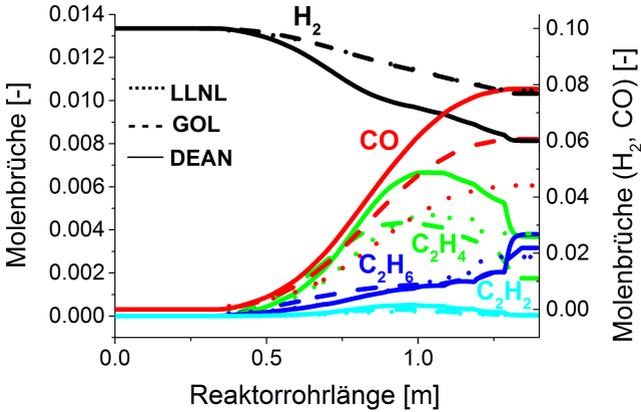


Abbildung 6.7: Simulierte Produktverteilung entlang des Leerreaktors.
Vergleich der drei verwendeten Gasphasenmechanismen.

Die Darstellung der Hauptprecursoren entlang des Reaktorrohrs verdeutlicht den Reaktionsweg der Kohlenstoffvorläufer in der Gasphase (Abbildung 6.8). Aus Methan über Pyrolyse und anschließenden Kupplungsreaktionen werden signifikante Mengen an C3-C4 Olefinen (1,2 Propadien; Propen; Propin; n-Buten; Isobuten; 1-3-Butadien) gebildet. Ungefähr zum gleichen Zeitpunkt entstehen Acetylen-Moleküle, vermutlich aus Ethylen durch H₂-Abspaltung. Erst weiter hinten im Rohr wird Benzol (C₆H₆) über weitere Kupplungsprozesse gebildet, zum Beispiel über eine Dimerisierung von Acetylen und Vinylacetylen [133]. Zudem führen Reaktionen zwischen Olefinen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen bis hin zu polycyclischen Aromaten, wie Naph-

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

talen, Anthracen und Pyren, welche die wirksamsten Vorläufer der Kohlenstoffbildung und -abscheidung sind.

Der Reaktionsweg zur Abscheidung von Kohlenstoff wird außerdem von den Modellen von Becker und Hüttinger [144] sowie von Li [134] bestätigt; letzteres ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Auch Norinaga und Deutschmann [133], die die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen detailliert untersuchten, prognostizierten die Precursoren als die Hauptprodukte des Pyrolyseprozesses. Es wird gezeigt, dass hohe Temperaturen, Druck und lange Verweilzeiten die H-Abscheidung begünstigen und somit die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Acetylen, C₃-C₄-Olefinen und Benzol, fördern. Es ist offensichtlich, dass eine Mindesttemperatur für die thermische Dehydrierung von Methan notwendig ist.

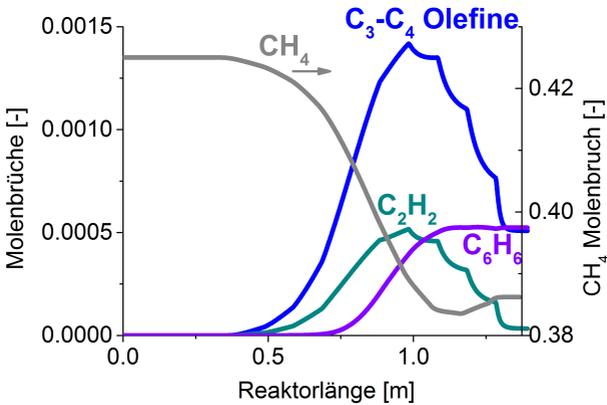


Abbildung 6.8: Simulierte Produktverteilung der Hauptprecursoren entlang des Leerreaktors; LLNL.

6.2.1 Variiertes CH_4/CO_2 -Verhältnis

Bei der Simulation der Gasphasenreaktionen unter Trockenreformierungsbedingungen wurde der Einfluss unterschiedlicher Eduktverhältnisse untersucht. Die Wirkung des CH_4 -Gehalts im Eduktstrom auf die Precursorbildung ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Die Konzentration des wirkungsvollen aromatischen Precursors Benzol steigt mit zunehmender Methan-Eduktkonzentration. Die Ethylen- und Acetylen-Konzentrationen sinken dagegen leicht mit steigendem CH_4/CO_2 -Verhältnis. Kupplungsreaktionen der Spezies C_2H_4 und C_2H_2 führen vermutlich bei höherem CH_4 -Eduktgehalt zu mehr aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Bildung der Kohlenstoff-Precursoren und somit die Kohlenstoffablagerung im Reaktor hängt folglich nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem CH_4 -Gehalt ab.

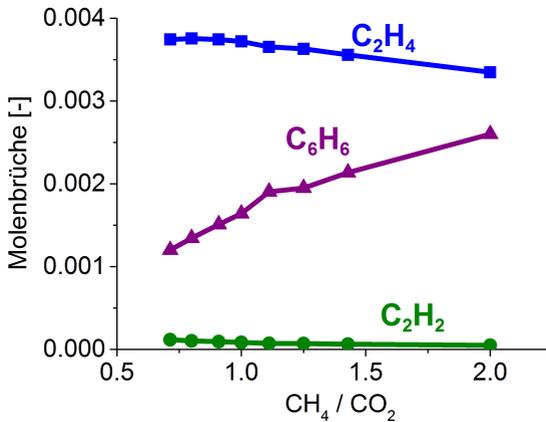


Abbildung 6.9: Simulation der Kohlenstoff-Precursoren bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen bei 1173 K am Ende des Leerreaktors.

6.2.2 Wasserstoff Einfluss

Die zuvor beschriebenen Experimente im Leerreaktor wurden zur Untersuchung des H_2 -Einflusses in Gasphasenreaktionen zusätzlich mit unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen bei unimolarem CH_4/CO_2 -Verhältnis im Eduktgasgemisch durchgeführt. Die Spezieskonzentration von Ethylen (C_2H_4) konnte am Reaktorende experimentell analysiert werden. Abbildung 6.10 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentell gemessenen Precursorkonzentrationen und den Simulationsergebnissen. Wie weiter vorne in Kapitel 6 diskutiert, wurden zur Beschreibung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen drei unterschiedliche Gasphasenmechanismen aus der Literatur verwendet. Die Simulationen differieren bei 1173 K (950 °C) zwischen den drei Gasphasenmechanismen leicht, können aber den Verlauf und den H_2 -Einfluss insgesamt gut wiedergeben. Es zeigt sich dabei, dass bei höherem H_2 -Partialdruck weniger C_2H_4 -Spezies gebildet werden. Wasserstoff gilt als Inhibitor für die Abscheidung von Kohlenstoff [145]. Die Dehydrierung von Methan wird durch H_2 bis zu einem gewissen Grad unterdrückt und somit die Bildung von Kohlenstoff-Precursoren und damit die Abscheidung von Kohlenstoff limitiert [146].

Die Inhibierung der Kohlenstoffablagerung ist neben dem Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnis (Anzahl der C-Atome der Kohlenwasserstoffe zu Anzahl der H-Atome gesamt) auch auf die molekulare Struktur der Kohlenwasserstoffe sensitiv. So wird die Kohlenstoffbildung von stark-ungesättigten, linearen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Acetylen, weniger unterdrückt als weniger ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Ethan [144]. Vor allem die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird durch Zufügen von H_2 beeinflusst [145] und dadurch die Ablagerung von Kohlenstoff im Reaktor unterdrückt.

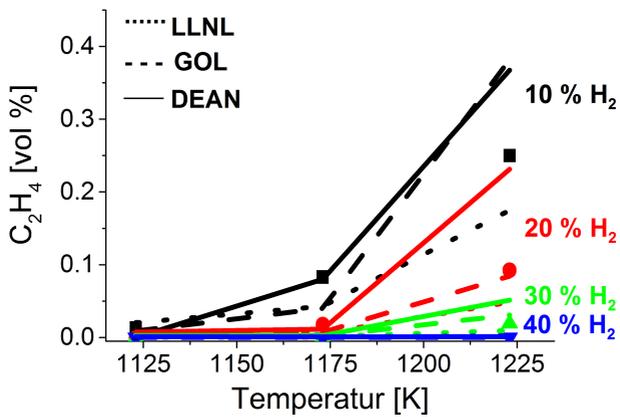


Abbildung 6.10: Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Ethylenkonzentration am Reaktorende in Abhängigkeit von der Temperatur.

6.2.3 Einfluss von H₂O

Wasser ist ebenfalls als Hemmstoff für die Ablagerung von Kohlenstoff bekannt. Bei Untersuchungen im Leerrohr mit unterschiedlichen H₂O-Konzentrationen, äquivalent zu den in Kapitel 6.2.2 beschreibenden H₂-Experimenten, konnte der Einfluss von H₂O untersucht werden. Eine Inhibierung der Kohlenstoffabscheidung ist in diesem Fall jedoch weniger stark ausgeprägt. Experimente bei 1223 K (950 °C) konnten aufgrund massiver Verkokung im Reaktor nicht durchgeführt werden. Sogar bei 1123 K (850 °C) wurden Kohlenstoffablagerungen im Rohr beobachtet. Die Simulation in Abbildung 6.11 zeigt den H₂O-Einfluss auf die Bildung der C₆H₆-Spezies bei unterschiedlichen Temperaturen. Es zeigt sich dabei, dass weniger C₆H₆-Precursoren bei höherem H₂O-Partialdruck gebildet werden. Die Benzolkonzentration bei 1223 K (950 °C) beträgt für 40 % H₂O-Zufuhr im Eduktstrom ungefähr 3000 ppm, für 10 % H₂O erhöht sich der Wert auf circa 7000 ppm. Bei 1173 K (900 °C) betragen die C₆H₆-Konzentrationen je nach H₂O-Gehalt 500 bis 2000 ppm. Die Simulationen zeigen, dass trotz der H₂O-Inhibierung eine Verkokung im Reaktor bei diesen hohen Precursoren-Konzentrationen unumgänglich ist.

Tabelle 6.1: Vergleich der experimentellen und berechneten CH₄- und CO₂-Umsätze bei 10 % H₂O-Gehalt.

	1123 K		1173 K	
	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
CH ₄ [%]	1	1	10	12
CO ₂ [%]	3.7	0	6	5

Der Vergleich zwischen den kohlenstoffhaltigen Edukten mit 10 % H₂-Gehalt und mit 10 % H₂O-Zufuhr bei 1223 K (950 °C) sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Einen Einfluss auf den CO₂-Umsatz ist nicht zu erkennen. Dagegen wird durch Wasserzufuhr viel mehr Methan umgesetzt. Sowohl die

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

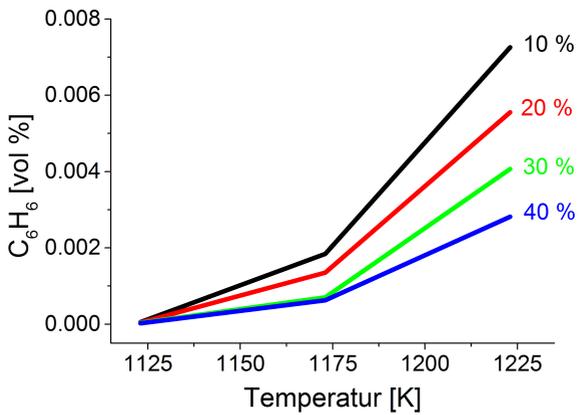


Abbildung 6.11: Simulation der C_6H_6 -Konzentration bei verschiedenen H_2O -Konzentrationen am Ende des Reaktorrohrs in Abhängigkeit von der Temperatur.

6 Effekt der Gasphasenkinetik auf katalytische Prozesse

experimentellen Daten als auch die Simulationsergebnisse zeigen die selben Umsätze am Reaktorrohrausgang, welche in Tabelle 6.1 angegeben sind.

Hinsichtlich der Anwesenheit des zusätzlichen Oxidationsmittel H_2O für die Pyrolyse von Methan werden aufgrund des höheren Umsatzes von Methan größere Mengen kohlenstoffhaltiger Precursoren in Experiment und Simulation gebildet. Der inhibierende Einfluss des Wassers auf die Precursorenbildung wird somit gehemmt. Das zeigt ebenfalls, dass die Crackingreaktionen von Methan die sensitivsten Reaktionen für die Kohlenstoffabscheidung im Reaktor sind.

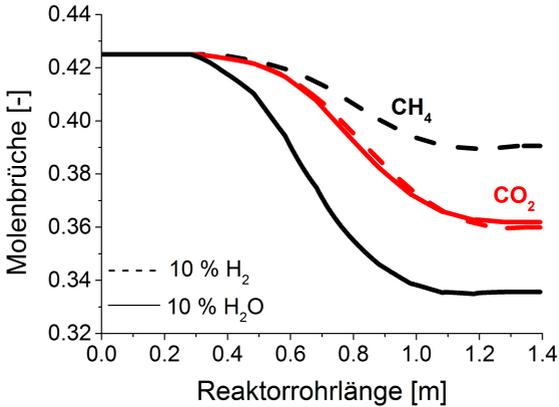


Abbildung 6.12: Vergleich des Einflusses von H_2O und H_2 auf den simulierten Umsatz der Edukte entlang der axialen Reaktorlänge.

6.2.4 Vergleich des Einflusses von H_2O und H_2

Die Simulation der Produktkonzentrationen entlang des Reaktorrohres in Abbildung 6.13 zeigt einen Vergleich zwischen dem Einfluss von H_2O und H_2 . Nach 30 cm Rohrlänge steigt die C_2H_4 -Konzentration im H_2O -Fall signifikant an und erreicht ein Maximum an der Stelle, an der die Katalysatorschüttung beispielhaft beginnt. Das selbe ist mit der C_2H_2 -Konzentration zu beobachten. Im katalytischen Fall würde hier somit eine große Menge an C_2 -Precursoren auf das Bett treffen und Kohlenstoff auf der Oberfläche erzeugen. Des Weiteren ist die Steigung der C_6H_6 -Konzentration bei zugeführtem H_2O stärker ausgeprägt. Es finden in diesem Fall augenscheinlich mehr Kopplungsreaktionen statt.

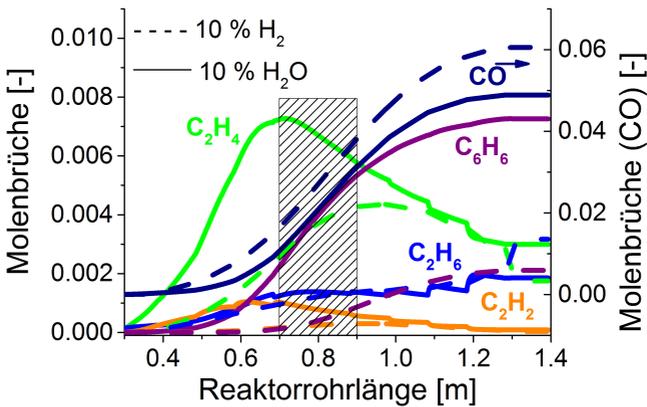


Abbildung 6.13: Simulierte Produktverteilung der kohlenstoffhaltigen Spezies entlang des Reaktorrohres, Vergleich H_2O und H_2 . Die Schattierung zeigt die Position des im katalytischen Fall vorhandenen Katalysatorbetts.

6.3 Fazit der Gasphasen-Ergebnisse

Durch experimentelle und numerische Untersuchungen von CH_4 -Reformierungsprozessen wurde festgestellt, dass Gasphasenreaktionen unter Dampf- und Trockenreformierungsbedingungen bei hohen Temperaturen und hohen Drücken berücksichtigt werden müssen. Verkokung im Reaktorrohr und am Beginn der Katalysatorschüttung im Experiment wiesen auf Kohlenstoffbildungsreaktionen in der Gasphase hin. Simulationen der Gasphase mit geeigneten Reaktionsmechanismen konnten die Bildung von Kohlenstoff-Precursoren über Methan-Dehydrierung und nachfolgenden Kopplungsreaktionen erläutern. Kohlenstoff-Precursoren sind die verantwortlichen Spezies für die Koksabscheidung. Anstiege in der Temperatur, Reaktorlänge - und somit Verweilzeit im Reaktor - sowie im CH_4 -Gehalt im Eduktstrom zeigten sowohl im Experiment als auch in der Simulation eine Zunahme der Kohlenwasserstoffe im Produktgas auf. Inhibierende Effekte auf die Precursorenbildung durch H_2 und H_2O konnten ebenfalls gezeigt werden, wobei H_2 als der bessere Inhibitor erkannt wurde.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die Umsetzung von H_2 , CO und CH_4 durch Oxidation und Reformierung auf Platin spielt in vielen Bereichen der Katalyse eine bedeutende Rolle. Die Reaktionen finden in der Abgasbehandlung von Kraftfahrzeugen sowie in der Verbrennung, Reformierung und Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen zur Produktion von Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) und Olefinen primär statt. Des Weiteren erfolgen die Reaktionspfade ebenfalls in der Umsetzung höherer Kohlenwasserstoffgemische wie Biomasse zu Alkoholen und weiteren wichtigen chemischen Grundstoffen. Die simulationsgestützte Voraussage des Reaktorverhaltens ist vor dem Hintergrund stetiger Bemühungen zu mehr Kosteneinsparung und Prozesseffizienz unverzichtbar. Dabei ist es notwendig, die jeweiligen Reaktoren physikalisch und chemisch korrekt zu beschreiben. Ein detailliertes Verständnis der chemischen Reaktionen ist dafür voraussetzend. Durch die Verwendung der aus verschiedenen Studien bestimmten kinetischen Parameter wurde im Rahmen dieser Arbeit ein elementarer Reaktionsmechanismus erstellt. Indem der Mechanismus für eine Vielzahl von Reaktionsbedingungen, Gaszusammensetzungen und Reaktorkonfigurationen validiert wurde, konnte die Kinetik des betrachteten Systems unter realistischen Bedingungen beschrieben werden. Die Aussagekraft wurde zudem erhöht, da verschiedene Prozesse gleichzeitig von einem System dargestellt werden konnten. Die detaillierte Modellierung der Reaktoren stellt Zusammenhänge zwischen den globalen Vorgängen, wie sie im Experiment beobachtet werden, und den physikalisch-chemischen Reaktionen her. Dies ermöglicht es, die beobachteten Phänomene, wie das Umsatzverhalten bei

7 Zusammenfassung und Ausblick

verschiedenen Temperaturen sowie das Auftreten von Verkokung, qualitativ durch numerische Simulation zu erklären.

In dieser Arbeit wurde ein elementarkinetischer Reaktionsmechanismus über Platin vorgestellt, der die chemische Umsetzung des Systems $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ beschreibt. Die Entwicklung erfolgte zunächst über eine ausführliche Literaturrecherche von publizierten Oberflächenstudien auf Platin zur Generierung eines Startmechanismus. Zuerst wurde jeweils ein Submechanismus für die Systeme H_2/O_2 und CO/O_2 aufgebaut und überprüft. Durch Zusammenfügen dieser Mechanismen und sukzessiver Erweiterung der Elementarschritte für die Reaktionen zwischen CO und H_2O bis hin zu CH_4 mit O_2 , H_2O und CO_2 wurde ein einheitlicher Reaktionsmechanismus aufgebaut, der nach Überprüfung durch numerische Simulation den Reaktorprozess des ganzen Systems wiedergab. Thermodynamische Konsistenz aller Elementarreaktionen im neu entwickelten Mechanismus wurde erreicht, indem die freie Enthalpie für jede Spezies im Mechanismus angegeben werden konnte. Dies konnte durch nur minimale Änderungen der Arrhenius Geschwindigkeitskonstanten und bedeckungsabhängigen Aktivierungsenergien sichergestellt werden.

Der neu entwickelte detaillierte Reaktionsmechanismus enthält 48 Elementarreaktionen und sieben Gasphasen- sowie elf Oberflächenspezies. Er beinhaltet neben der dissoziativen Adsorption und assoziativen Desorption von O_2 , H_2 und CH_4 ebenfalls die molekulare Ad- sowie Desorption von CO, H_2O , CO_2 und OH. Weiterhin sind die Reaktionsschritte zur Oxidation von H_2 , CO und CH_4 sowie die Wassergas-Shift und Reformierungsreaktionen, die auf Platin stattfinden können, enthalten.

Die reaktionskinetischen Untersuchungen wurden für ausgewählte Systeme an mit katalytischen Monolithen bestückten technischen Strömungsreaktoren selbstständig durchgeführt. Dabei wurden die Systeme H_2 -Oxidation, CO-Oxidation, Wassergas-Shift Reaktion und CH_4 -Partialoxidation bei verschiedenen Gaszusammensetzungen und variierender isothermer Reaktions-

7 Zusammenfassung und Ausblick

führung betrachtet.

Für weitere Experimente wurde von Mitarbeitern der hte AG in Heidelberg ein Festbettreaktor eingesetzt, welcher speziell für die Untersuchung von CH_4 -Reformierungsprozessen im Rahmen des BMWI-Projektes DRYREF aufgebaut wurde. Neben den Untersuchungen zur Dampf- und Trockenreformierung auf Platin bei einem Druck von 20 bar und Temperaturen zwischen 1073 und 1273 K wurden weitere Untersuchungen zur katalytischen und nicht-katalytischen Trockenreformierung mit H_2O -Zusatz und im nicht-katalytischen Fall außerdem mit H_2 -Zusatz durchgeführt.

Zusätzlich zu den eigenen Untersuchungen wurden zahlreiche Literaturexperimente zur Verifizierung des kinetischen Modells simuliert, um ein breites Feld an Reaktionsbedingungen und Gaszusammensetzungen abzudecken. Dadurch wurde gewährleistet, dass der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Reaktionsmechanismus die Reaktionskinetik der betrachteten Systeme korrekt beschreibt. Für die Simulation wurde die Programmsoftware DETCHEM verwendet, die den detaillierten Reaktionsmechanismus mit verschiedenen Reaktormodellen koppeln kann. Entsprechend der experimentell verwendeten Reaktorkonfiguration wurde auf das passende DETCHEM-Programm zurückgegriffen.

Mit Hilfe der Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalyse konnten Einblicke auf die Reaktionskinetik gewonnen werden. Die sensitiven Reaktionen geben die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte im Mechanismus an. Über die Reaktionsflussanalyse konnten die Reaktionswege auf der Oberfläche gezeigt werden. Darüber hinaus konnte durch numerische Simulation die Oberflächenbedeckung dargestellt werden.

Für die H_2 -Oxidation konnte durch die oben erwähnten Analysemethoden ein unterschiedliches Verhalten bei Variation des H/O-Verhältnisses qualitativ erklärt werden. Der monotone Anstieg der Zündtemperatur mit steigender H_2 -Konzentration entsteht durch den zunehmenden Mangel an reaktionsfähigen Sauerstoffadsorbaten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die sogenannte CO-Vergiftung bei kleinen CO-Konzentrationen im Gasgemisch konnte für die CO-Oxidation durch den Mechanismus bestätigt werden. Der Anstieg der Zündtemperatur mit steigender CO-Konzentration bei der CO-Oxidation ist mit der später eintretenden CO-Desorption erklärbar. Für die Wassergas-Shift Reaktion konnte gezeigt werden, dass die Reaktion über einen indirekten Mechanismus verläuft und nicht nur über einen Redoxmechanismus. Anhand der Reaktionsflussanalyse wurde verdeutlicht, dass die Reaktion hauptsächlich über das Formiat-Intermediat verläuft. Zwischen 700 und 850 K erfolgte des Weiteren die reverse Wasserdampfreformierung. Die CH_4 -Partialoxidation verläuft ebenfalls über zwei Schritte. Zuerst startet der Prozess mit der Totaloxidation und anschließend finden die Reformierungsreaktionen statt. Der Anstieg der CO_2 -Konzentration entsteht weiterhin über die Wassergas-Shift Reaktion.

Ein unterschiedliches Verhalten durch Variationen des C/O-Verhältnisses in der CH_4 -Oxidation konnte ebenfalls erklärt werden. Sinkenden Zündtemperaturen mit steigender CH_4 -Konzentration kommen durch die von Beginn an bereitgestellten Sauerstoffadsorbate auf der Pt-Oberfläche zustande.

Für die Dampfreformierung wurde die Kinetik über einen zweiphasigen Reaktionsmechanismus analysiert. Kohlenstoffmonoxid wird hierbei indirekt im zweiten Schritt aus CO_2 über die reverse Wassergas-Shift Reaktion gebildet.

Für die Trockenreformierung von Methan konnte das erreichte H_2/CO -Verhältnis durch das Auftreten der reversen Wassergas-Shift Reaktion erklärt werden. Über die Analyse der Oberflächenbedeckung wurde die experimentell beobachtete Kohlenstoffabscheidung bestätigt. Der aufgrund von H_2O -Zufuhr entstehende Effekt auf die Kohlenstoffbildung konnte durch die Analysemethoden ebenfalls erklärt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch der Effekt von Gasphasenreaktionen auf die Reformierung von Methan untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen und hohen Drücken berücksichtigt werden müssen, da sie einen signifikanten Einfluss auf den Umsatz

7 Zusammenfassung und Ausblick

und die Selektivität im Reaktor sowie die Katalysatordeaktivierung haben. Die experimentell beobachtete Verkokung im Reaktorrohr und am Katalysatorbettbeginn konnte auf Gasphasenreaktionen zurückgeführt werden. Begünstigende Effekte durch H_2 und H_2O auf die Verminderung der Verkokung konnten ebenfalls durch die Simulationen bestätigt werden, wobei sowohl experimentell als auch numerisch H_2 als der bessere Inhibitor für die Precursorbildung erkannt wurde.

Aus diesen Erkenntnissen kann abgeleitet werden, dass die Verweilzeit des Gemisches in der nicht-katalytischen Phase während der Trockenreformierung von Methan bei hohen Temperaturen so kurz gehalten werden sollte, dass das Auftreten von Umsätzen in der Gasphase minimiert werden kann. Es empfiehlt sich eine Katalysatorschüttung ab Beginn des Reaktorrohrs einzubauen, in dessen Bereich Temperaturen unter 1000 K herrschen. Koksbildung im Reaktor unter Trockenreformierungsbedingungen lässt sich demzufolge primär durch kurze nicht-katalytische Verweilzeiten, niedrige Temperaturen und dem Einsatz von Katalysatoren vermeiden. Oxidative Katalysatoren könnten des Weiteren helfen, Kohlenstoffprecursoren zu oxidieren und dadurch ihre Abscheidung und somit die Kohlenstoffbildung zu vermindern.

7.2 Kritische Würdigung

Die Grenzen des Modells werden durch die Formulierung des Mechanismus durch die Annahme der sogenannten *mean-field*-Näherung gesetzt. Hierbei wird die Oberfläche als einheitlich angesehen und von Fehlstellen, wie Stufen, Terrassen oder Ecken und Kanten, abgesehen. Des Weiteren wird angenommen, dass alle Adsorbate beliebig auf der Oberfläche verteilt sind. Die Fähigkeit bestimmte Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen in real auftretenden Korrelationen, z.B. in Form von Inselbildungen, zu beschreiben, besitzt das Modell nicht.

Effekte durch das Trägermaterial werden des Weiteren nicht im Modell betrachtet. Die kinetische Kopplung zwischen Träger und Edelmetalloberflä-

che findet unter anderem Vorzüge in der Katalysatorentwicklung für die Wassergas-Shift Reaktion. Die aktivierende Wirkung von CeO_2 auf Platin-katalysierte Prozesse besitzt vor allem technisch einen großen Stellenwert, wird jedoch nicht von dem hier entwickelten Reaktionsmechanismus berücksichtigt.

Eine weitere Einschränkung im Modell liegt in der Beschreibung von Kohlenstoffablagerungen auf die katalytisch aktive Oberfläche. Das Modell macht die Annahme, dass alle Spezies nur bis zu einer Monolage adsorbieren können. Die Bildung von mehreren Kohlenstoffschichten oder Kohlenstoffnanoröhren ist durch das Modell nicht gegeben.

Trotz der Grenzen des Modells wurde in der vorliegenden Arbeit ein Reaktionsmechanismus vorgestellt, der die Umsetzung von H_2 , CO und CH_4 auf Platinkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien sowie für einem breiten Spektrum an Reaktionsbedingungen beschreibt.

7.3 Ausblick

Die Entwicklung eines komplexen Reaktionsmechanismus mit zugehöriger Kinetik für ein aus vielen Spezies bestehenden Systems ist nie abgeschlossen. Fortschreitende Erkenntnisse aus der Oberflächenforschung ermöglichen es, dass der Mechanismus darauf aufbauend angepasst werden kann. Durch neue Resultate aus *in-situ*-Experimenten werden weitere Einblicke in die Oberflächenvorgänge gewonnen. Aufgrund steigender Rechenleistung nehmen theoretische Berechnungen eine immer zentralere Rolle in kinetischen Studien ein. Detailliertere Simulationsmodelle, wie z.B. das Monte-Carlo-Modell, werden schneller und sind zur Beschreibung struktursensitiver Reaktionssschritte von Bedeutung. Dadurch werden mögliche neue Reaktionspfade und ihre kinetischen Parameter aufgeklärt, die in den Reaktionsmechanismen berücksichtigt werden müssen.

Der Mechanismus, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, bietet nun die Möglichkeit die untersuchten Prozesse vom Labormaßstab auf die Großanlage zu übertragen. Eine Optimierung der Reaktorkonfiguration für

7 Zusammenfassung und Ausblick

die Oxidation und Reformierung von H_2 , CO und CH_4 lässt sich mittels Gasphasenkinetik und durch diesen Mechanismus durchführen.

Für die Weiterführung der Arbeit bietet sich die Erweiterung eines Modells zur Beschreibung von Effekten des Trägermaterials an. Außerdem kann der Mechanismus zur Partial- und Totaloxidation von höheren Kohlenwasserstoffen, wie Ethan und Propan, ausgebaut werden.

Kohlenstoffablagerungen im Reaktor führen zur Deaktivierung des Katalysators und müssen im katalytischen Prozess berücksichtigt werden. Wünschenswert wäre des Weiteren eine Korrelation mit einem Modell zur Kohlenstoffabscheidung auf katalytisch aktivem Metall während der Trockenreformierung bei hohen Temperaturen und hohen Drücken.

Literaturverzeichnis

- [1] NIBBELKE, R. H.: *Development of a transient kinetic model for the CO oxidation by O₂ over a Pt/Rh/CeO₂/γ-Al₂O₃ three-way catalyst.* Applied Catalysis B-Environmental, 19:245–259, 1998.
- [2] PANDYA, A., J. MMBAGA, R. E. HAYES, W. HAUPTMANN und M. VOTSMEIER: *Global Kinetic Model and Parameter Optimization for a Diesel Oxidation Catalyst.* Topics in Catalysis, 52:1929–1933, 2009.
- [3] AASBERG-PETERSEN, K., I. DYBKJÆR, C.V. OVESEN, N.C. SCHJØDT, J. SEHESTED und S.G. THOMSEN: *Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 3:423–459, 2011.
- [4] FISCHER, F. und H. TROPSCH: *Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck.* Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B, 59:830–831, 1926.
- [5] RINALDI, R. und F. SCHÜTH: *Design of solid catalysts for the conversion of biomass.* Energy & Environmental Science, 2(6):610–626, 2009.
- [6] DEUTSCHMANN, O.: *High Temperature Catalysis: Efficient Way for Chemical Conversion of Logistic Fuels.* Chemie Ingenieur Technik, 83(11):1954–1964, 2011.
- [7] STOLTZE, P.: *Microkinetic simulation of catalytic reactions.* Progress in Surface Science, 65(3-4):65–150, 2000.

Literaturverzeichnis

- [8] HANSEN, A. G., W. J. M. VAN WELL und P. STOLTZE: *Microkinetic modeling as a tool in catalyst discovery*. Topics in Catalysis, 45(1-4):219–222, 2007.
- [9] DUMESIC, J. A., D.F. RUDD, L.M. APARICIO, J.E. REKOSKE und A.A. TREVINO: *The Microkinetic of Heterogeneous Catalysis*. ACS Professional Reference Book, 1993.
- [10] BROADBELT, L. J. und R. Q. SNURR: *Applications of molecular modeling in heterogeneous catalysis research*. Applied Catalysis a-General, 200(1-2):23–46, 2000.
- [11] SALCICCIOLI, M., M. STAMATAKIS, S. CARATZOULAS und D. G. VLACHOS: *A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior*. Chemical Engineering Science, 66(19):4319–4355, 2011.
- [12] DEUTSCHMANN, O., H. KNÖZINGER, K. KOCHLOEFL und K. TUREK: *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*. Wiley-VCH, 7. Auflage, 2009.
- [13] DEUTSCHMANN, O., F. BEHRENDT und J. WARNATZ: *Modeling and Simulation of Heterogeneous Oxidation of Methane on a Platinum Foil*. Catalysis Today, 21(2-3):461–470, 1994.
- [14] MHADESHWAR, A. B. und D. G. VLACHOS: *A catalytic reaction mechanism for methane partial oxidation at short contact times, reforming, and combustion, and for oxygenate decomposition and oxidation on platinum*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(16):5310–5324, 2007.
- [15] KEE, R.J., P. GLARBORG und M.E. COLTRIN: *Chemical Reacting Flow*. Wiley Interscience, 2003.

Literaturverzeichnis

- [16] WARNATZ, JÜRGEN, ULRICH MAAS und ROBERT W. DIBBLE: *Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. Springer Verlag, Berlin, 4. Auflage, 2006.
- [17] DEUTSCHMANN, O.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Kapitel : Computational Fluid Dynamics Simulation of Catalytic Reactors, Seiten 1811–1828. Wiley-VCH, 2. Auflage, 2008. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth und J. Weitkamp (Eds.).
- [18] DEUTSCHMANN, O.: *Catalysis*, Kapitel : High temperature catalysis: role of heterogeneous, homogeneous, and radical chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011. Beller, Renken und van Santen (Eds.).
- [19] KUNZ, L., L. MAIER, S. TISCHER und O. DEUTSCHMANN: *Modeling of Heterogeneous Catalytic Reactions: From the molecular process to the technical system*, Kapitel : Modeling the Rate of Heterogeneous Reactions. Wiley-VCH, Weinheim, 2011. O. Deutschmann (Ed.).
- [20] TISCHER, S. und O. DEUTSCHMANN. in Vorbereitung.
- [21] DEUTSCHMANN, O., S. TISCHER, S. KLEDITZSCH, V. M. JANARDHANAN, C. CORREA, D. CHATTERJEE, N. MLADENOV und H. D. MINH: *DETCHEMTM software package*, 2008.
- [22] DEUTSCHMANN, O.: *Modellierung von Reaktionen an Oberfläche und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [23] JOOS, F.: *Technische Verbrennung*. Springer Verlag, 2007.
- [24] OERTEL, H., M. BÖHLE und T. REVIOL: *Strömungsmechanik : Grundlagen - Grundgleichungen - Lösungsmethoden - Softwarebeispiele*. Vieweg+Teubner Verlag, 2011.

Literaturverzeichnis

- [25] HERTWIG, K. und L. MARTENS: *Chemische Verfahrenstechnik*, Band 2. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [26] TISCHER, S.: *Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierte Modelle für Chemie und Transport*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2004.
- [27] MLADENOV, N.: *Modellierung von Autoabgaskatalysatoren*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [28] BOLL, W.: *Korrelation zwischen Umsatzverhalten und katalytischer Oberfläche von Dieseloxidationskatalysatoren unter Variation von Beladung und Alterungszustand*. Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2011.
- [29] ESSMANN, C.: *Untersuchung der Verkokung von Rhodiumkatalysatoren während der Wasserdampfpreformierung von Erdgas*. Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2011.
- [30] KARADENIZ, H., C. KARAKAYSA, S. TISCHER und O. DEUTSCHMANN: *Numerical Modeling of Stagnation Flow Reactor with the Inclusion of Internal Mass Transfer Limitation Effects: CO Oxidation Kinetics over Rh/Al₂O₃ Catalyst*. publication in preparation.
- [31] KAHLE, L.C.S., T. ROUSIERE, L. MAIER, K. H. DELGADO, G. WASERSCHAFF, S.A. SCHUNK und O. DEUTSCHMANN: *Methane Dry Reforming at High Temperature and Elevated Pressure: Impact of Gas-Phase Reactions*. Industrial & Engineering Chemistry Research. publication in preparation.
- [32] HARTMANN, M., S. LICHTENBERG, N. HEBBEN, D. ZHANG und O. DEUTSCHMANN: *Experimentelle Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von Modellkraftstoffen unter definierten Randbedingungen*. Chemie Ingenieur Technik, 81:909–919, 2009.

Literaturverzeichnis

- [33] HARTMANN, M.: *Erzeugung von Wasserstoff mittels katalytischer Partialoxidation höherer Kohlenwasserstoffe an Rhodium*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [34] DIEHM, C.: *Katalytische Partialoxidation von ethanolhaltigen Kraftstoffen an Rhodium*. Diplomarbeit, ITCP, Karlsruhe Institut für Technologie, 2010.
- [35] BOLL, W., S. TISCHER und O. DEUTSCHMANN: *Loading and Aging Effects in Exhaust Gas After-Treatment Catalysts with Pt As Active Component*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49:10303–10310, 2010.
- [36] SCHWAB, E., A. MILANOV, S. A. SCHUNK, T. ROUSSIÈRE, G. WASSERSCHAFF, N. SCHÖDEL, A. BEHRENS, O. DEUTSCHMANN, L. KAHLE, K. HERRERA, R. GLÄSER, B. STOLZE, J. TITUS, J. A. LERCHER, A. JENTYS und L. SCHULZ: *Dry Reforming of CH₄ with CO₂ at Elevated Pressures*. In: *International Congress on Catalysis, München, Deutschland*, 2012.
- [37] ROUSSIÈRE, T., S. A. SCHUNK, E. WASSERSCHAFF, G. SCHWAB, A. MILANOV, N. SCHÖDEL, A. BEHRENS, O. DEUTSCHMANN, L. KAHLE, K. HERRERA, R. GLÄSER, B. STOLZE, J. TITUS, J. A. LERCHER, A. JENTYS und L. SCHULZ: *DRYREF: Dry Reforming of CO₂ at Elevated Pressures (Poster)*. In: *45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland*, 2012.
- [38] BEHRENDT, F.: *Experimentelle und numerische Beschreibung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse*. Habilitation, 1999.
- [39] ANTON, A. B. und D. C. CADOGAN: *Kinetics of Water Formation on Pt(111)*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 9(3):1890–1897, 1991.

Literaturverzeichnis

- [40] PARK, Y. K., P. AGHALAYAM und D. G. VLACHOS: *A generalized approach for predicting coverage-dependent reaction parameters of complex surface reactions: Application to H_2 oxidation over platinum.* Journal of Physical Chemistry A, 103(40):8101–8107, 1999.
- [41] FORSTH, M.: *Sensitivity analysis of the reaction mechanism for gas-phase chemistry of $H_2 + O_2$ mixtures induced by a hot Pt surface.* Combustion and Flame, 130(3):241–260, 2002.
- [42] JACOB, T.: *The mechanism of forming H_2O from H_2 and O_2 over a Pt catalyst via direct oxygen reduction.* Fuel Cells, 6(3-4):159–181, 2006.
- [43] MICHAELIDES, A. und P. HU: *Catalytic water formation on platinum: A first-principles study.* Journal of the American Chemical Society, 123(18):4235–4242, 2001.
- [44] NAM, C. H. und H. D. SHIN: *Kinetic model of the H_2 - O_2 surface reaction on platinum at high partial pressure.* Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 80(1):13–20, 2003.
- [45] DEUTSCHMANN, O., R. SCHMIDT und F. BERENDT: *Interaction of transport and chemical kinetics in catalytic combustion of H_2/O_2 mixtures on Pt.* Transport Phenomena in Combustion, Proceedings of the International Symposium on Transport Phenomena in Combustion 8th, 1:166–175, 1996.
- [46] ZHDANOV, V. P. und B. KASEMO: *Kinetic phase transition in simple reactions on solid surfaces.* Surface Science Reports, 20:111–189, 1994.
- [47] HELLSING, B., B. KASEMO, S. LJUNGSTRÖM, A. ROSEN und T. WAHNSTRÖM: *Kinetic Model and Experimental Results for H_2O and OH Production Rates on Pt.* Surface Science, 189/190:851, 1987.

Literaturverzeichnis

- [48] LJUNGSTRÖM, S., B. KASEMO, A. ROSEN, T. WAHNSTRÖM und E. FRIDELL: *An Experimental Study of the Kinetics of OH and H₂O Formation on Pt in the H₂+O₂ Reaction*. Surface Science, 216:63, 1989.
- [49] RINNEMO, M., O. DEUTSCHMANN, F. BEHRENDT und B. KASEMO: *Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum*. Combustion and Flame, 111(4):312–326, 1997. I.
- [50] FRIDELL, E., A.-P. ELG, A. ROSEN und B. KASEMO: *A Laser-Induced Fluorescence Study of OH Desorption from Pt(111) during oxidation of hydrogen in O₂ and decomposition of water*. Journal of Chemical Physics, 102(14):5827–5835, 1995.
- [51] MARKS, C. M. und L. D. SCHMIDT: *Hydroxyl Radical Desorption in Catalytic Combustion*. Chemical Physics Letters, 178(4):358–362, 1991.
- [52] GERMER, T. A. und W. HO: *Correct Characterization of the Hydroxyl Intermediate during Reduction of Oxygen on Pt(111) with Time Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 163(6):449–454, 1989.
- [53] WAHNSTRÖM, T., S. LJUNGSTRÖM, A. ROSEN und B. KASEMO: *Laser-Induced Fluorescence Studies of Rotational State Populations of OH Desorbed in the Oxidation of Hydrogen on Pt*. Surface Science, 234(3):439–451, 1990.
- [54] CHRISTMANN, K., G. ERTL und T. PIGNET: *Adsorption of Hydrogen on a Pt(111) Surface*. Surface Science, 54:365–392, 1976.
- [55] SEEBAUER, E. G., A. C. F. KONG und L. D. SCHMIDT: *Adsorption and Desorption of NO, CO nad H₂ on Pt(111): Laser-induced Thermal Desorption Studies*. Surface Science, 176:134–156, 1986.

Literaturverzeichnis

- [56] LU, K. E. und R. R. RYE: *Flash Desorption and Equilibration of H_2 and D_2 on Single Crystal Surfaces of Platinum*. Surface Science, 45:677–695, 1974.
- [57] GRUBB, S. G., A. M. DE SANTOLO und R. B. HALL: *Optical second-harmonic generation studies of molecular adsorption on platinum (111) and nickel (111)*. Journal of Physical Chemistry, 92(6):1419–1425, 1988.
- [58] POELSEMA, B., G. MECHTERSHEIMER und G. COMSA: *The Interaction of Hydrogen with Platinum(S)-9(111)x(111) Studied with Helium Beam Diffraction*. Surface Science, 111:(L728), 519–544, 1981.
- [59] POELSEMA, B., K. LENZ und G. COMSA: *The dissociative adsorption of hydrogen on defect-free Pt(111)*. Journal of physics: condensed matter, 22:304006/1–304006/10, 2010.
- [60] BEUTL, M., M. RIEDLER und K.D. RENDULIC: *Adsorption dynamics for para- and n-hydrogen on Pt(110) rotational state resolved sticking coefficients*. Chemical Physics Letters, 256:33–36, 1996.
- [61] SOMORJAI, G. A. und Y. LI: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley & Sons, 1994.
- [62] MADIX, R. J., G. ERTL und K. CHRISTMANN: *Preexponential Factors for Hydrogen Desorption from Single Crystal Metal Surfaces*. Chemical Physics Letters, 61(1):38–41, 1979.
- [63] POELSEMA, B., L. K. VERHEIJ und G. COMSA: *Temperature dependency of the initial sticking probability of molecular hydrogen and carbon monoxide on platinum(111)*. Surface Science, 152-153(1):496–504, 1985.
- [64] PARKER, D. H., M. E. BARTRAM und B. KOEL: *Study of High Coverages of Atomic Oxygen on the Pt(111) Surface*. Surface Science, 217(3):489–510, 1989.

Literaturverzeichnis

- [65] CAMPBELL, C. T., G. ERTL, H. KUIPERS und J. SEGNER: *A Molecular Beam Investigation of the Interactions of CO with a Pt(111) Surface*. Surface Science, 107(1):207–219, 1981.
- [66] OLSSON, L., B. WESTERBERG, H. PERSSON, E. FRIDELL, M. SKOGLUNDH und B. ANDERSSON: *A kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Physical Chemistry B, 103(47):10433–10439, 1999.
- [67] HICKMAN, D. A. und L. D. SCHMIDT: *Steps in methane oxidation on platinum and rhodium surfaces. High-temperature reactor simulations*. AIChE Journal, 39(7):1164–77, 1993.
- [68] HOLMGREN, A., D. DUPREZ und B. ANDERSSON: *A model of oxygen transport in Pt/ceria catalysts from isotope exchange*. Journal of Catalysis, 182(2):441–448, 1999.
- [69] FISHER, G. B. und JOHN L. GLAND: *The Interaction of Water with the Pt(111) Surface*. Surface Science, 94(2-3):446–455, 1980.
- [70] ZEIGARNIK, A. V., C. CALLAGHAN, R. DATTA, I. FISHTIK und E. SHUSTOROVICH: *Prediction of comparative catalytic activity in the series of single crystalline surfaces in a water-gas shift reaction*. Kinetics and Catalysis, 46(4):509–515, 2005.
- [71] FRIDELL, E., A. ROSEN und B. KASEMO: *A Laser-Induced Fluorescence Study of OH Desorption from Pt in H₂O/O₂ and H₂O/H₂ Mixtures*. Langmuir, 10(3):699–708, 1994.
- [72] MELO, A. V., W. E. OGRADY, G. S. CHOTTINER und R. W. HOFFMAN: *Study of Hydroxyl Formation on Pt(111) Surface by EELS and Low-Temperature Reaction Quenching*. Applied Surface Science, 21(1-4):160–167, 1985.
- [73] FUJIMOTO, G. T., G. S. SELWYN, J. T. KEISER und M. C. LIN: *Temperature effect on the removal of hydroxyl radicals by a polycrystalline*

Literaturverzeichnis

- platinum surface*. Journal of Physical Chemistry, 87(11):1906–1910, 1983.
- [74] ENGEL, T. und G. ERTL: *Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals*. Advances in Catalysis, 28:1–78, 1979.
- [75] KASEMO, B. und E. TÖRNQUIST: *Weighing fractions of monolayers: application to the adsorption and catalytic reactions of molecular hydrogen, carbon monoxide, and molecular oxygen on platinum*. Physical Review Letters, 44(23):1555–1558, 1980.
- [76] ZAFIRIS, G. S. und R. J. GORTE: *CO Oxidation on Pt/ α -Al₂O₃(0001): Evidence for Structure Sensitivity*. Journal of Catalysis, 140(2):418–423, 1993.
- [77] SCHUBERT, M. M., M. J. KAHLICH, H. A. GASTEIGER und R. J. BEHM: *Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃: an in-situ DRIFTS study*. Journal of Power Sources, 84(2):175–182, 1999.
- [78] COLLINS, D. M., J. B. LEE und W. E. SPICER: *A Photoemission and Thermal Desorption Study of Carbon Monoxide and Oxygen adsorbed on Platinum*. Surface Science, 55:389–402, 1976.
- [79] EHSASI, M., S. REZAI-SEREJ, J. H. BLOCK und K. CHRISTMANN: *Reaction rate oscillation of CO oxidation on Pt(210)*. Journal of Chemical Physics, 92(12):7596–7609, 1990.
- [80] PACIA, N., A. CASSUTO, A. PENTENERO und B. WEBER: *Molecular-Beam Study of Mechanism of Carbon-Monoxide Oxidation on Platinum and Isolation of Elementary Steps*. Journal of Catalysis, 41(3):455–465, 1976.

Literaturverzeichnis

- [81] DEUTSCHMANN, O., L. I. MAIER, U. RIEDEL, A. H. STROEMMAN und R. W. DIBBLE: *Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum*. Catalysis Today, 59:141–150, 2000.
- [82] WOLF, M.: *Simulation der katalytischen Methangaskonversion an Platin*. Doktorarbeit, Ruprecht - Karls - Universtität Heidelberg, 2000.
- [83] NIBBELKE, R. H., M. A. J. CAMPMAN, J. H. B. J. HOEBINK und G. B. MARIN: *Kinetic study of the CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Pt/Rh/CeO₂/ γ -Al₂O₃ in the presence of H₂O and CO₂*. Journal of Catalysis, 171(2):358–373, 1997.
- [84] TREVINO, C., J. C. PRINCE und J. TEJERO: *Catalytic ignition of dry carbon monoxide in a stagnation-point flow*. Combustion and Flame, 119(4):505–512, 1999.
- [85] YEO, Y. Y., L. VATTUONE und D. A. KING: *Energetics and kinetics of CO and NO adsorption on Pt100: Restructuring and lateral interactions*. Journal of Chemical Physics, 104(10):3810–3821, 1996.
- [86] ZERKLE, D. K., M. D. ALLENDORF, M. WOLF und O. DEUTSCHMANN: *Understanding homogeneous and heterogeneous contributions to the platinum-catalyzed partial oxidation of ethane in a short-contact-time reactor*. Journal of Catalysis, 196(1):18–39, 2000.
- [87] GAVRIL, D. und G. KARAIKAKIS: *Study of the sorption of carbon monoxide, oxygen and carbon dioxide on platinum-rhodium alloy catalysts by a new gas chromatographic methodology*. Journal of Chromatography A, 845(1-2):67–83, 1999.
- [88] VIGNATTI, C., M. S. AVILA, C. R. APESTEGUIA und T. F. GARETTO: *Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 35(14):7302–7312, 2010.

Literaturverzeichnis

- [89] TANAKA, K., M. SHOU, H. HE, X. Y. SHI und X. L. ZHANG: *Dynamic Characterization of the Intermediates for Low-Temperature PROX Reaction of CO in H₂-Oxidation of CO with OH via HCOO Intermediate*. Journal of Physical Chemistry C, 113(28):12427–12433, 2009.
- [90] MEUNIER, F. C., A. GOGUET, C. HARDACRE, R. BURCH und D. THOMPSETT: *Quantitative DRIFTS investigation of possible reaction mechanisms for the water-gas shift reaction on high-activity Pt- and Au-based catalysts*. Journal of Catalysis, 252(1):18–22, 2007.
- [91] JACOBS, G., L. WILLIAMS, U. GRAHAM, D. SPARKS und B. H. DAVIS: *Low-temperature water-gas shift: In-situ DRIFTS - Reaction study of a Pt/CeO₂ catalyst for fuel cell reformer applications*. Journal of Physical Chemistry B, 107(38):10398–10404, 2003.
- [92] JACOBS, G., U. M. GRAHAM, E. CHENU, P. M. PATTERSON, A. DOZIER und B. H. DAVIS: *Low-temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design*. Journal of Catalysis, 229(2):499–512, 2005.
- [93] TIBILETTI, D., A. GOGUET, D. REID, F. C. MEUNIER und R. BURCH: *On the need to use steady-state or operando techniques to investigate reaction mechanisms: An in situ DRIFTS and SSITKA-based study example*. Catalysis Today, 113(1-2):94–101, 2006.
- [94] GRABOW, L. C., A. A. GOKHALE, S. T. EVANS, J. A. DUMESIC und M. MAVRIKAKIS: *Mechanism of the water gas shift reaction on Pt: First principles, experiments, and microkinetic modeling*. Journal of Physical Chemistry C, 112(12):4608–4617, 2008.
- [95] MHADESHWAR, A. B. und D. G. VLACHOS: *Microkinetic modeling for water-promoted CO oxidation, water-gas shift, and preferential oxidation of CO on Pt*. Journal of Physical Chemistry B, 108(39):15246–15258, 2004.

Literaturverzeichnis

- [96] KINCH, R. T., C. R. CABRERA und Y. ISHIKAWA: *A Density-Functional Theory Study of the Water-Gas Shift Mechanism on Pt/Ceria(111)*. Journal of Physical Chemistry C, 113(21):9239–9250, 2009.
- [97] QUICENO, R., J. PEREZ-RAMIREZ, J. WARNATZ und O. DEUTSCHMANN: *Modeling the high-temperature catalytic partial oxidation of methane over platinum gauze: Detailed gas-phase and surface chemistries coupled with 3D flow field simulations*. Applied Catalysis a-General, 303(2):166–176, 2006.
- [98] KORUP, O., C. F. GOLDSMITH, G. WEINBERG, M. GESKE, T. KANDEMIR, R. SCHLÖGL und R. HORN: *Catalytic partial oxidation of methane on platinum investigated by spatialreactor profiles, spatially resolved spectroscopy, and microkinetic modeling*. Journal of Catalysis, 297:1–16, 2013.
- [99] KOOP, J. und O. DEUTSCHMANN: *Detailed surface reaction mechanism for Pt-catalyzed abatement of automotive exhaust gases*. Appl. Catal.B: Environmental, 91:47–58, 2009.
- [100] SOUZA, M. M. V. M. und M. SCHMAL: *Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis a-General, 281(1-2):19–24, 2005.
- [101] YORK, A. P. E., T. C. XIAO und M. L. H. GREEN: *Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas*. Topics in Catalysis, 22(3-4):345–358, 2003.
- [102] WOLF, D., M. HOHENBERGER und M. BAERNS: *External mass and heat transfer limitations of the partial oxidation of methane over a Pt/MgO catalyst-consequences for adiabatic reactor operation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(8):3345–3353, 1997.
- [103] SCHOofs, G. R., C. R. ARUMAINAYAGAM, M. C. MCMASTER und R. J. MADIX: *Dissociative Chemisorption of Methane on Pt(111)*. Surface Science, 215(1-2):1–28, 1989.

Literaturverzeichnis

- [104] LUNTZ, A. C., J. GRIMBLOT und D. E. FOWLER: *Sequential Precursors in Dissociative Chemisorption - O₂ on Pt(111)*. Physical Review B, 39(17):12903–12906, 1989.
- [105] UKRAINTSEV, V. A. und I. HARRISON: *A Statistical-Model for Activated Dissociative Adsorption - Application to Methane Dissociation on Pt(111)*. Journal of Chemical Physics, 101(2):1564–1581, 1994.
- [106] WALKER, A. V. und D. A. KING: *Dynamics of the dissociative adsorption of methane on Pt110(1 x 2)*. Physical Review Letters, 82(25):5156–5159, 1999.
- [107] WOLF, M., O. DEUTSCHMANN, F. BEHRENDT und J. WARNATZ: *Kinetic model of an oxygen-free methane conversion on a platinum catalyst*. Catalysis Letters, 61(1-2):15–25, 1999.
- [108] FASSIHI, M., V. P. ZHDANOV, M. RINNEMO, K.-E. KECK und B. KASEMO: *A Theoretical and Experimental Study of Catalytic Ignition in the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum*. Journal of Catalysis, 141:438–452, 1993.
- [109] IKEDA, H., J. SATO und F. A. WILLIAMS: *Surface Kinetics for Catalytic Combustion of Hydrogen-Air Mixtures on Platinum at Atmospheric-Pressure in Stagnation Flows*. Surface Science, 326(1-2):11–26, 1995.
- [110] KARAKAYA, C.: *A Novel, Hierarchically Developed Surface Kinetics for Oxidation and Reforming of Methane and Propane over Rh/Al₂O₃*. Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [111] IKEDA, H., P. A. LIBBY, F. A. WILLIAMS und J. SATO: *Catalytic Combustion of Hydrogen - Air Mixtures in Stagnation Flows*. Combustion and Flame, 93(1-2):138–148, 1993.

Literaturverzeichnis

- [112] SALOMONS, S., M. VOTSMEIER, R. E. HAYES, A. DROCHNER, H. VOGEL und J. GIESHOF: *CO and H₂ oxidation on a platinum monolith diesel oxidation catalyst*. Catalysis Today, 117(4):491–497, 2006.
- [113] SUN, M. Y., E. B. CROISET, R. R. HUDGINS, P. L. SILVESTON und M. MENZINGER: *Steady-state multiplicity and superadiabatic extinction waves in the oxidation of CO/H₂ mixtures over a Pt/Al₂O₃-coated monolith*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(1):37–45, 2003.
- [114] WHEELER, C., A. JHALANI, E. J. KLEIN, S. TUMMALA und L. D. SCHMIDT: *The water-gas-shift reaction at short contact times*. Journal of Catalysis, 223(1):191–199, 2004.
- [115] OTTERSTÄTTER, R.: *Untersuchung der Wassergas-Shift-Reaktion über Pt- und Rh-Katalysatoren*. Diplomarbeit, ITCP, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [116] SALOMONS, S., R. E. HAYES und M. VOTSMEIER: *The promotion of carbon monoxide oxidation by hydrogen on supported platinum catalyst*. Applied Catalysis A, 352:27–34, 2009.
- [117] HORN, R., K. A. WILLIAMS, N. J. DEGENSTEIN, A. BITSCH-LARSEN, D. D. NOGARE, S. A. TUPY und L. D. SCHMIDT: *Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium*. Journal of Catalysis, 249(2):380–393, 2007.
- [118] HEGARTY, M. E. S., A. M. O’CONNOR und J. R. H. ROSS: *Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals*. Catalysis Today, 42(3):225–232, 1998.
- [119] HETTEL, M., C. DIEHM, B. TORKASHVAND und O. DEUTSCHMANN: *Critical Evaluation of in situ Probe Techniques for Catalytic Honeycomb Monoliths*. Catalysis Today. publication in preparation.

Literaturverzeichnis

- [120] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: *Production of Synthesis Gas*. Catalysis Today, 18(4):305–324, 1993.
- [121] ZHU, T., P.A. VAN GROOTEL, I.A.W. FILO, S. SUN und R.A. VAN SANTEN: *Microkinetics of steam methane reforming on platinum and rhodium metal surfaces*. Journal of Catalysis, 297:227–235, 2013.
- [122] BRADFORD, M. C. J. und M. A. VANNICE: *CO₂ reforming of CH₄*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 41(1):1–42, 1999.
- [123] ROSS, J. R. H., A. N. J. VAN KEULEN, M. E. S. HEGARTY und K. SESHAN: *The catalytic conversion of natural gas to useful products*. Catalysis Today, 30(1-3):193–199, 1996.
- [124] BITTER, J. H., K. SESHAN und J. A. LERCHER: *The state of zirconia supported platinum catalysts for CO₂/CH₄ reforming*. Journal of Catalysis, 171(1):279–286, 1997.
- [125] SOUZA, M. M. V. M., D. A. G. ARANDA und M. SCHMAL: *Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 204(2):498–511, 2001.
- [126] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. und J. H. B. HANSEN: *CO₂-Reforming of Methane over Transition-Metals*. Journal of Catalysis, 144(1):38–49, 1993.
- [127] GUSTAFSON, B.L. und J.V. WALDEN: *Conversion of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide*, US Patent Nr. 5, 068, 057, 1991.
- [128] PAN, W. und C. S. SONG: *Using tapered element oscillating microbalance for in situ monitoring of carbon deposition on nickel catalyst during CO₂ reforming of methane*. Catalysis Today, 148(3-4):232–242, 2009.
- [129] TRIMM, D. L.: *Formation and Removal of Coke from Nickel-Catalyst*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 16(2):155–189, 1977.

Literaturverzeichnis

- [130] HOLMEN, A., O. OLSVIK und O. A. ROKSTAD: *Pyrolysis of Natural-Gas - Chemistry and Process Concepts*. Fuel Processing Technology, 42(2-3):249–267, 1995.
- [131] BOBROVA, I. I., N. N. BOBROV, V. V. CHESNOKOV und V. N. PARMON: *Catalytic steam reforming of methane: New data on the contribution of homogeneous radical reactions in the gas phase: II. A ruthenium catalyst*. Kinetics and Catalysis, 42(6):805–812, 2001.
- [132] MIGONE, R. A., S. K. AGARWAL und G. MARCELIN: *Differences in Catalytic and Gas-Phase Reactions in Methane Coupling*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 3(3):223–225, 1990.
- [133] NORINAGA, K. und O. DEUTSCHMANN: *Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(11):3547–3557, 2007.
- [134] LI, A. J. und O. DEUTSCHMANN: *Transient modeling of chemical vapor infiltration of methane using multi-step reaction and deposition models*. Chemical Engineering Science, 62(18-20):4976–4982, 2007.
- [135] NAYDENOVA, I., M. NULLMEIER, J. WARNATZ und P. A. VLASOV: *Detailed kinetic modeling of soot formation during shock-tube pyrolysis of C₆H₆: Direct comparison with the results of time-resolved laser-induced incandescence (LII) and CW-laser extinction measurements*. Combustion Science and Technology, 176(10):1667–1703, 2004.
- [136] CAVA, A. L. und D. L. TRIMM: *Growth of Carbon Particles during Pyrolysis*. Carbon, 16(6):505–506, 1978.
- [137] CURRAN, H. J., P. GAFFURI, W. J. PITZ und C. K. WESTBROOK: *A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation*. Combustion and Flame, 129(3):253–280, 2002.
- [138] WESTBROOK, C. K.: <https://www-pls.llnl.gov>, März 2013.

Literaturverzeichnis

- [139] DAGAUT, P., G. PENGLOAN und A. RISTORI: *Oxidation, ignition and combustion of toluene: Experimental and detailed chemical kinetic modeling*. Physical Chemistry Chemical Physics, 4(10):1846–1854, 2002.
- [140] ANDRAE, J., D. JOHANSSON, P. BJORNBOOM, P. RISBERG und G. KALGHATGI: *CO-oxidation in the auto-ignition of primary reference fuels and n-heptane/toluene blends*. Combustion and Flame, 140(4):267–286, 2005.
- [141] GOLOVITCHEV, F. T. V. I. und L. CHOMIAL: *SAE paper 1999-01-3552*, 1999.
- [142] MIMS, C. A., R. MAUTI, A. M. DEAN und K. D. ROSE: *Radical Chemistry in Methane Oxidative Coupling - Tracing of Ethylene Secondary Reactions with Computer-Models and Isotopes*. Journal of Physical Chemistry, 98(50):13357–13372, 1994.
- [143] WALTERS, K. M., A. M. DEAN, H. Y. ZHU und R. J. KEE: *Homogeneous kinetics and equilibrium predictions of coking propensity in the anode channels of direct oxidation solid-oxide fuel cells using dry natural gas*. Journal of Power Sources, 123(2):182–189, 2003.
- [144] BECKER, A. und K. J. HÜTTINGER: *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon - IV - Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime*. Carbon, 36(3):213–224, 1998.
- [145] BECKER, A., Z. HU und K. J. HÜTTINGER: *A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons*. Fuel, 79(13):1573–1580, 2000.
- [146] LI, A., K. NORINAGA, W. G. ZHANG und O. DEUTSCHMANN: *Modeling and simulation of materials synthesis: Chemical vapor deposition and infiltration of pyrolytic carbon*. Composites Science and Technology, 68(5):1097–1104, 2008.

Anhang

Entwickelter

Platin-Oberflächenreaktionsmechanismus

Reaktion	A [mol,m,s]/ S^0 [·]*	β	E_a [kJ/mol]	ϵ_i [kJ/mol]
$H_2 + 2(Pt) \longrightarrow 2H(Pt)$	0.0745*	0	4.0	
$2H(Pt) \longrightarrow H_2 + 2(Pt)$	1.024e+18	0.122	80.8	$H(Pt)$ 6.9
$O_2 + 2(Pt) \longrightarrow 2O(Pt)$	0.0187*	0	4.1	
$2O(Pt) \longrightarrow O_2 + 2(Pt)$	6.273e+17	-0.085	216.15	$O(Pt)$ 88.2
$H_2O + (Pt) \longrightarrow H_2O(Pt)$	0.63*	0	0	
$H_2O(Pt) \longrightarrow H_2O + (Pt)$	2.170e+13	-0.202	50.8	
$OH + (Pt) \longrightarrow OH(Pt)$	0.822*	-0.066	0	
$OH(Pt) \longrightarrow OH + (Pt)$	6.033e+13	0.141	241.1	
$H(Pt) + O(Pt) \longrightarrow OH(Pt) + (Pt)$	2.013e+17	0.179	14.0	$H(Pt)$ 3.5 $O(Pt)$ 44.1
$OH(Pt) + (Pt) \longrightarrow H(Pt) + O(Pt)$	1.530e+15	0.544	70.9	
$OH(Pt) + H(Pt) \longrightarrow H_2O(Pt) + (Pt)$	7.926e+18	0	9.6	$H(Pt)$ 3.5
$H_2O(Pt) + (Pt) \longrightarrow OH(Pt) + H(Pt)$	2.616e+17	0.023	60.6	
$2OH(Pt) \longrightarrow H_2O(Pt) + O(Pt)$	1.680e+18	-0.186	47.0	$O(Pt)$ -44.1
$H_2O(Pt) + O(Pt) \longrightarrow 2OH(Pt)$	7.295e+18	-0.528	41.1	
$CO + (Pt) \longrightarrow CO(Pt)$	0.516*	0	0	
$CO(Pt) \longrightarrow CO + (Pt)$	1.210e+15	-0.054	148.2	$CO(Pt)$ 29.3
$CO_2 + (Pt) \longrightarrow CO_2(Pt)$	0.00342*	-0.049	2.4	
$CO_2(Pt) \longrightarrow CO_2 + (Pt)$	1.446e+10	0.278	12.9	
$CO(Pt) + O(Pt) \longrightarrow CO_2(Pt) + (Pt)$	8.601e+15	0	110.5	$CO(Pt)$ 29.3
$CO_2(Pt) + (Pt) \longrightarrow CO(Pt) + O(Pt)$	7.774e+15	-0.062	151.6	$O(Pt)$ -44.1
$C(Pt) + O(Pt) \longrightarrow (Pt) + CO(Pt)$	2.042e+15	0	0	$O(Pt)$ 44.1 $C(Pt)$ 66.0
$(Pt) + CO(Pt) \longrightarrow O(Pt) + C(Pt)$	7.231e+15	0.227	246.2	$CO(Pt)$ 29.3

Anhang

Reaktion	A [mol,m,s]/ S^0 [-]*	β	E_a [kJ/mol]	ϵ_i [kJ/mol]
CO(Pt) + CO(Pt) \longrightarrow CO ₂ (Pt) + C(Pt)	7.264e+11	0.144	217.3	CO(Pt) 58.7
CO ₂ (Pt) + C(Pt) \longrightarrow CO(Pt) + CO(Pt)	1.855e+11	-0.144	12.1	C(Pt) 66.0
CO(Pt) + OH(Pt) \longrightarrow HCOO(Pt) + (Pt)	8.050e+17	0.073	88.8	CO(Pt) 29.3
HCOO(Pt) + (Pt) \longrightarrow CO(Pt) + OH(Pt)	2.435e+18	0	0	
HCOO(Pt) + O(Pt) \longrightarrow CO ₂ (Pt) + OH(Pt)	6.174e+18	-0.006	12.7	
CO ₂ (Pt) + OH(Pt) \longrightarrow HCOO(Pt) + O(Pt)	1.845e+18	0.006	142.6	
CO ₂ (Pt) + H(Pt) \longrightarrow HCOO(Pt) + (Pt)	3.038e+17	-0.177	82.8	H(Pt) 3.5
HCOO(Pt) + (Pt) \longrightarrow CO ₂ (Pt) + H(Pt)	7.724e+15	0.177	9.8	
CO(Pt) + OH(Pt) \longrightarrow CO ₂ (Pt) + H(Pt)	9.168e+13	0.213	39.8	
CO ₂ (Pt) + H(Pt) \longrightarrow CO(Pt) + OH(Pt)	1.091e+16	-0.213	23.9	H(Pt) 3.5 CO(Pt) -29.3
CH ₄ + 2 (Pt) \longrightarrow CH ₃ (Pt) + H(Pt)	0.115*	0.132	32.9	
CH ₃ (Pt) + H(Pt) \longrightarrow CH ₄ + 2 (Pt)	1.440e+18	-0.277	20.2	H(Pt) 3.5
(Pt) + CH ₃ (Pt) \longrightarrow H(Pt) + CH ₂ (Pt)	1.282e+17	0.268	26.3	
H(Pt) + CH ₂ (Pt) \longrightarrow (Pt) + CH ₃ (Pt)	4.195e+18	0	0	H(Pt) 2.5
(Pt) + CH ₂ (Pt) \longrightarrow H(Pt) + CH(Pt)	5.074e+17	0	0	
H(Pt) + CH(Pt) \longrightarrow (Pt) + CH ₂ (Pt)	6.378e+19	-0.066	23.7	H(Pt) 4.5
(Pt) + CH(Pt) \longrightarrow H(Pt) + C(Pt)	2.809e+16	0.130	78.4	
H(Pt) + C(Pt) \longrightarrow (Pt) + CH(Pt)	1.646e+18	-0.130	79.6	H(Pt) 3.5 C(Pt) 66.0
O(Pt) + CH ₃ (Pt) \longrightarrow OH(Pt) + CH ₂ (Pt)	7.380e+15	-0.048	63.0	O(Pt) 44.1 H(Pt) 1.0
OH(Pt) + CH ₂ (Pt) \longrightarrow O(Pt) + CH ₃ (Pt)	1.835e+15	0.048	93.6	
O(Pt) + CH ₂ (Pt) \longrightarrow OH(Pt) + CH(Pt)	1.190e+15	-0.15	53.3	O(Pt) 44.1
OH(Pt) + CH(Pt) \longrightarrow O(Pt) + CH ₂ (Pt)	1.137e+15	0.15	133.9	H(Pt) 1.0
O(Pt) + CH(Pt) \longrightarrow OH(Pt) + C(Pt)	1.741e+15	-0.053	86.5	O(Pt) 44.1
OH(Pt) + C(Pt) \longrightarrow O(Pt) + CH(Pt)	7.754e+15	0.053	144.6	C(Pt) 66.0
C(Pt) + OH(Pt) \longrightarrow H(Pt) + CO(Pt)	8.886e+15	0	0	C(Pt) 66.0
H(Pt) + CO(Pt) \longrightarrow OH(Pt) + C(Pt)	4.140e+18	-0.138	189.3	CO(Pt) 29.3 H(Pt) 3.5

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	(mol,m,s)	Präexponentieller Faktor
A_c	[m ²]	Querschnittsfläche des Kanals
A_{cat}	[m ²]	katalytisch aktive Oberfläche
A_{geo}	[m ²]	geometrische Oberfläche
a_{BET}	[m ² /kg]	spezifische BET-Oberfläche
a_v	[m ² /m ³]	katalytische Fläche zu Volumen Verhältnis
c	[mol/m ³]	Konzentration
D	[%]	Edelmetalldispersion
d_{Kanal}	[m]	Durchmesser Monolithkanal
d_p	[m]	Porendurchmesser
E_a	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
$F_{\text{cat/geo}}$	[-]	Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche
$F_{c/p}$	[-]	Umrechnungsfaktor der Gleichgewichtskonstanten
$\Delta_{\text{R}}G^0$	[J/mol]	freie molare Standardreaktionsenthalpie
$G(T)$	[J/mol]	Gibbs-Energie
h	[Jmol ⁻¹]	spezifische Enthalpie
K_c	[-]	Gleichgewichtskonstante (Konzentration)
K_g	[-]	Gesamtzahl der Elementarreaktionen in der Gasphase
K_p	[-]	Gleichgewichtskonstante (Druck)

Anhang

K_s	[-]	Gesamtzahl der Elementarreaktionen auf der Oberfläche
k	(mol,m,s)	Geschwindigkeitskonstante
k^{ads}	(mol,m,s)	Geschwindigkeitskonstante für Adsorptionsreaktionen
\bar{M}	[g/mol]	mittlere molare Masse
M	[g/mol]	Molmasse
m^{total}	[mol]	Gesamtmasse
N_g	[-]	Anzahl der Gasphasenspezies
N_s	[-]	Anzahl der Oberflächenspezies
p	[Pa]	Druck
p^0	[Pa]	Sättigungsdampfdruck
R	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	universelle Gaskonstante
r	[m]	radiale Koordinate
S	[-]	Haftkoeffizient
S^0	[-]	anfänglicher Haftkoeffizient
\dot{s}	[mol · m ⁻² · s ⁻¹]	Oberflächen-Bildungsgeschwindigkeit
T	[K]	Temperatur
T_{50}	[K]	Temperatur bei 50% Umsatz (Light-Off)
t	[s]	Zeit
U	[-]	Wärmeaustauschkoeffizient
u	[m/s]	axiale Geschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
v	[m/s]	radiale Geschwindigkeit
X	[-]	Molenbruch
Y	[-]	Massenbruch
z	[m]	axiale Koordinate

Anhang

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	[-]	H ₂ /O ₂ -Gaszusammensetzung
β_k	[-]	Temperaturkoeffizient
Γ	[mol · m ⁻²]	Oberflächenplatzdichte
γ	[-]	CH ₄ /O ₂ -Gaszusammensetzung
ϵ	[J · m ⁻²]	bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie
ε	[-]	Porosität
θ	[-]	Bedeckungsgrad der Oberfläche
Θ	[-]	Bedeckungsabhängigkeit
λ	[W · m ⁻¹ · K ⁻¹]	thermische Leitfähigkeit
Λ	[]	Impulseigenwert
μ	[-]	Änderung der Reaktionsordnung
ν'	[-]	stöchiometrischer Koeffizient der Edukte
ν''	[-]	stöchiometrischer Koeffizient der Produkte
ρ	[kg · m ⁻²]	Dichte
σ	[-]	Koordinationszahl
χ_i	[-]	Teilchensymbol
[χ]	[mol · m ⁻³]	Gasphasenkonzentration
$\dot{\omega}$	[mol · m ⁻³ · s ⁻¹]	Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit

Indizes

Abkürzung	Bedeutung
f	Hinreaktion
i	Spezies
j	Spezies
k	Reaktion
r	Rückreaktion
z	axiale Komponente

Abkürzungsverzeichnis

BMWI	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
cpsi	channels per square inch
DETCHEM	..	Detailed Chemistry
DFT	Density Functional Theory
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DR	Trockenreformierung (<i>Dry Reforming</i>)
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
FT-IR	Fourier Transform - InfraRed
GC	GasChromatographie
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LIF	Laser Induzierte Fluoreszenz
LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory
MFC	Massendurchflussregler
PAH	Polyaromaten
POX	PartialOxidation
SR	Dampfreformierung (<i>Steam Reforming</i>)
STP	Standardbedingungen (<i>Standard Temperature and Pressure</i>)
TEM	Transmission Electron Microscopy
TOX	TotalOxidation
UBI-QEP	Unity Bond Index - Quadratic Exponential Potential
WGS	Wassergas-Shift

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Lea Carmen Sigrid Kahle, geb. Burger
Geburtstag	29. Februar 1984
Geburtsort	Mainz
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet

Schulbildung

08 / 1990 - 07 / 1994	Grundschule Mainz-Laubenheim
08 / 1994 - 03 / 2003	Frauenlobgymnasium Mainz

Studium

10 / 2003 - 05 / 2009	Studium der Chemie Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH) Diplomarbeit: Physikalische Chemie Spektroskopische Untersuchungen zur Trennung und Herstellung doppelwandiger Kohlenstoffnanoröhren
10 / 2007 - 12 / 2007	Auslandsaufenthalt an der University of Oxford, England. Vertieferpraktikum; Arbeitsgruppe Prof. M.L.H. Green. Synthese und Charakterisierung von gefüllten Kohlenstoffnanoröhren

Berufliche Tätigkeit

seit 07 / 2009	Wissenschaftliche Angestellte Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
----------------	---

05 / 2012 - 12 / 2012	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Beratertätigkeit für Technologietransfer Steinbeis GmbH & Co. KG
08 / 2007 - 09 / 2007	Praktikantin bei der Firma Kautex, Textron Company, Bonn
08 / 2005 - 10 / 2006	Studentische Hilfskraft am Forschungszentrum Karlsruhe

Ehrenamtliche Erfahrung

12 / 2010 - 12 / 2012	Erste Vorsitzende des Uni Tanzorchester Karlsruhe e.V.
10 / 2008 - 12 / 2010	Stellvertretende Vorsitzende des Uni Tanzorchester Karlsruhe e.V.
seit 07 / 2008	Übungsleiterin für Trampolin im Hochschulsport des Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Publikationen

Veröffentlichungen

- [1] L.C.S. Kahle, T. Roussière, L. Maier, K. Herrera Delgado, G. Wasserschaff, S.A. Schunk, O. Deutschmann *Methane Dry Reforming at High Temperature and Elevated Pressure: Impact of Gas-Phase Reactions*, Industrial & Engineering Chemistry Research, to be submitted
- [2] L.C.S. Kahle, S. Tischer, L. Maier, O. Deutschmann *Kinetic modeling study of the oxidation of hydrogen, carbon monoxide, and the watergas shift reaction over platinum catalysts*, Journal of Catalysis, in Vorbereitung

Tagungsvorträge

- [1] E. Schwab, A. Milanov, T. Roussière, S. Schunk, G. Wasserschaff, A. Behrens, N. Schödel, L. Burger, O. Deutschmann, K. Herrera, R. Gläser, J. Titus, B. Stolze, A. Jentys, J. Lercher, L. Schulz
Dry Reforming of CH_4 with CO_2 at Elevated Pressures
15th International Congress on Catalysis **2012** München, Deutschland

Posterbeiträge

- [1] L. Burger, L. Maier, O. Deutschmann
Oxidation and reforming of light hydrocarbons over platinum catalysts: Development of a unified surface reaction mechanism
15th International Congress on Catalysis **2012** München, Deutschland

- [2] L. Burger, L. Maier, O. Deutschmann
Oxidation and reforming of light hydrocarbons over platinum catalysts: Development of a unified surface reaction mechanism
45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker **2012** Weimar, Deutschland
- [3] T. Roussière, S. Schunk, G. Wasserschaff, A. Milanov, E. Schwab, A. Behrens, N. Schödel, L. Burger, O. Deutschmann, K. Herrera, R. Gläser, J. Peters, B. Stolze, A. Jentys, J. Lercher, L. Schulz
DRYREF: Dry Reforming of CO₂ at Elevated Pressures
45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker **2012**
- [4] A. Zellner, L. Burger, T. Kaltschmitt, O. Deutschmann
Oxidation of H₂ - NO mixtures over platinum catalysts
45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker **2012** Weimar, Deutschland
- [5] L. Burger, L. Maier, O. Deutschmann
Development of an unified surface reaction mechanism of oxidation and reforming reactions of light hydrocarbons over platinum
EUROPACAT X **2011** Glasgow, Schottland
- [6] L. Burger, L. Maier, O. Deutschmann
Development of an unified surface reaction mechanism of oxidation and reforming reactions of light hydrocarbons over platinum
44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik **2011** Weimar, Deutschland

Danksagung

Für das Gelingen dieser Arbeit bedanke ich mich im Besonderen bei

Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Aufgabenstellung und Betreuung der Arbeit. Besonders hervorheben möchte ich dabei das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten bei der Durchführung der wissenschaftlichen Arbeit.

Dr. Stephan Schunk, Thomas Roussière und Guido Wasserschaff der Firma hte für die experimentelle Untersuchung der katalytischen und nicht-katalytischen CH₄-Reformierung und die anregende Diskussionen im Rahmen des DRYREF-Projekts.

den Teilnehmern des BMWI-Projektes DRYREF (FZK 0327856A), E. Schwab (BASF), A. Milanov (BASF), T. Roussière (hte AG), S. Schunk (hte AG), G. Wasserschaff (hte AG), J. Klein (hte AG), T. M urer (hte AG), A. Behrens (Linde AG), N. Sch del (Linde AG), R. Gläser (Uni Leipzig), J. Titus (Uni Leipzig), B. Stolze (Uni Leipzig), A. Jentys (TU München), J. Lercher (TU München), L. Schulz (TU München) für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen sowie dem BMWI, vertreten durch M. Gahr, für die finanzielle Unterstützung.

Dr. Luba Maier für ihre st ndige Hilfsbereitschaft und fachliche Beratung.

Dr. Steffen Tischer für die tatkräftige Unterstützung im Bereich der Simulation.

Robin Otterst tter für das WGS-Experiment bei unimolarem Verhältnis und Dr. Florian Schott für die experimentelle Untersuchung der CH₄-Totaloxidation auf Pt/CeO₂ im Rahmen ihrer Arbeiten.

Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die Übernahme des Korreferats.

Dr. Katrin Bickel, Christoph Kahle, Claudia Diehm, Denise Chan und Yvonne Dedecek für das intensive Korrekturlesen der Arbeit.

Ich möchte mich weiterhin bei allen Kollegen für das freundliche Arbeitsklima, die fruchtbaren Diskussionen und zahlreiche schöne Stunden im Institut in aller Form bedanken. Ausdrücklich möchte ich meiner Bürokollegin Karla Herrera Delgado für die Freundschaft bei den vielen gemeinsamen Herausforderungen während der Doktorandenzeit bedanken und ihr viel Erfolg und Glück für ihre Promotion wünschen. Ein besonders herzlicher Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und besonders meinem Mann, Christoph, für ihre Motivation und Unterstützung in jeder Lebenslage.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht, und die Satzung der Universität Karlsruhe (TH) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis beachtet habe.

Karlsruhe, den 6. März 2013