

Experimentelle und numerische Untersuchung der katalytischen partiellen Oxidation von Methan

R. Schwiedernoch^{1,2}, L. Maier¹, H.-R. Volpp², O. Deutschmann¹

¹Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR)

²Physikalisch-Chemisches Institut (PCI)
Universität Heidelberg

Im Neuenheimer Feld 368 • D-69120 Heidelberg
Tel.: +49 (6221) 54 8886 • Fax: +49 (6221) 54 8884
deutschmann@iwr.uni-heidelberg.de

Einführung - Zielsetzung

Die **katalytische Partialoxidation (CPO)** von niederen Alkanen bei kurzen Aufenthaltszeiten in mit Edelmetall beschichteten Monolithen stellt eine vielversprechende Alternative zu konventionellen Verfahren der Nutzung von Alkanen als chemischen Grundrohstoffen dar (L. D. Schmidt et al.). Von besonderem industriellen Interesse sind hierbei die CPO von Methan (als Hauptbestandteil des Erdgases) auf **Rhodium** zu **Synthesegas** (H_2 und CO) und die **Oxydehydrierung von Ethan** zu Ethen auf **Platin**. Diese Prozesse zeichnen sich durch hohe Produktausbeuten aus, die teilweise sogar über denen der konventionell angewandten Verfahren „steam reforming“ und „steam cracking“ liegen. Die kurzen Aufenthaltszeiten von wenigen Millisekunden und die autotherme Prozessführung garantieren hierbei hohe Umsätze bei geringem Energiebedarf und Verbrauch an Katalysatormaterial.

CPO ist durch ein komplexes Wechselspiel von **Massen- und Wärmetransport** sowie **heterogener und homogener Reaktionskinetik** in den Monolithkanälen gekennzeichnet. Das Verständnis und letztendlich die Optimierung der Verfahren erfordert daher eine detaillierte Betrachtung aller Teilprozesse und deren Kopplung. Das Ziel unserer Arbeit besteht darin, diese Teilprozesse und deren Wechselwirkung durch experimentelle wie numerische Untersuchungen aufzuklären. Dabei wird besonderer Wert auf eine möglichst exakte Übereinstimmung zwischen der experimentellen Apparatur einerseits und dem Modell bzw. der Simulation andererseits gelegt. Als Beispiel werden hier Untersuchungen zur partiellen Oxidation von Methan auf mit Rhodium beschichteten Monolithen vorgestellt. Analoge Untersuchungen liegen für die CPO von Methan und Ethan auf Platin vor.

Experiment

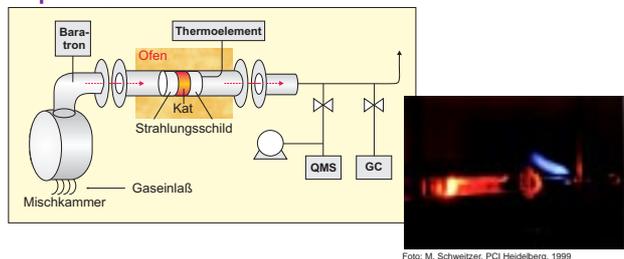
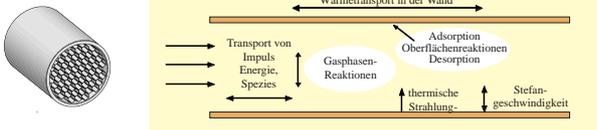


Foto: M. Schweitzer, PCI Heidelberg, 1999

Methan-Sauerstoff-Gemische, verdünnt mit Ar bzw. N_2 , strömen durch eine Quarzröhre mit einem mit Rhodium beschichteten Cordierit-Monolithen. Die Temperatur des Reaktors wird durch einen Rohröfen kontrolliert. Die Produktzusammensetzung wird mittels Quadrupol-Massenspektrometer und einem Gaschromatographen bestimmt.

Modellierung der Prozesse im Monolith



Modellansätze:

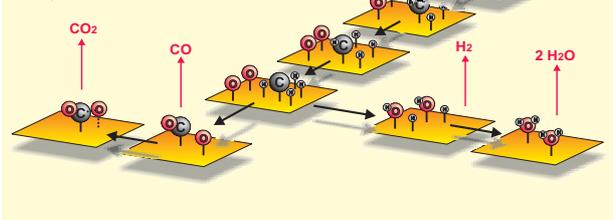
- Keine radialen Gradienten über dem Monolithen im Experiment beobachtbar
=> Verhalten aller Kanäle ist ähnlich => Analyse eines Einzelkanals genügt
- Verwendung von Pt oder Rh beschichteten Wabenkatalysatoren (kein wash coat)
=> Zweidimensionale achsensymmetrische Strömung für zylinderförmige Einzelkanäle
=> Dreidimensionales Strömungsfeld für quaderförmige Einzelkanäle
- Lösung der 2D bzw. 3D - Navier-Stokes-Gleichungen
- Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen, Berechnung von Oberflächenbedeckungen

Simulation:

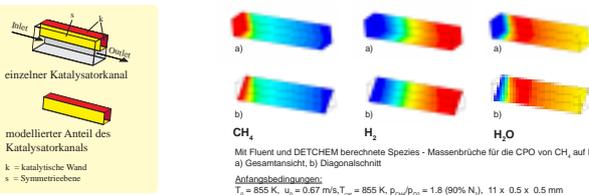
- Kopplung des CFD-Codes FLUENT mit dem Chemie-Modul DETCHEM

Modellierung der katalytischen Reaktionen

Ausschnitt aus dem Reaktionsmechanismus der Oxidation von Methan auf Platin und Rhodium. Es werden bis zu 127 Oberflächenreaktionen verwendet. Hinzu kommen, abhängig vom chemischen System, bis zu 414 Gasphasenreaktionen zwischen maximal 35 Spezies, die nur bei der 2D Simulationen berücksichtigt wurden.



3D - Simulation des Katalysatorkanals

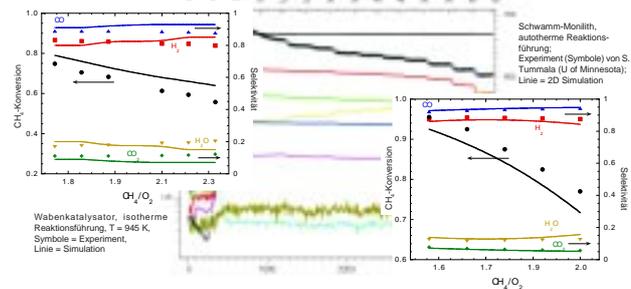


Die unerwünschte Oxidation von CH_4 zu CO_2 und H_2O findet nur am Eingang des Monolithen auf der katalytischen Oberfläche statt; Gasphasenreaktionen sind vernachlässigbar.

Dankagung:

Diese Arbeit wurde vom Bundesland Baden-Württemberg innerhalb des TECFLAM - Projektes finanziell unterstützt. Die Autoren danken D. K. Zerkle (Los Alamos National Laboratory), M. D. Allendorf (Sandia National Laboratories), S. Tummalala und L. D. Schmidt (University of Minnesota) sowie M. Wolf (Universität Heidelberg) für die ergebnis- und angenehme Zusammenarbeit bei der Entwicklung detaillierter Reaktionsmechanismen, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden. J. Warnatz und J. Wolfrum (Universität Heidelberg) wird für zahlreiche Diskussionen und ihre kontinuierliche Unterstützung unserer Arbeit herzlich gedankt.

Vergleich von Experiment und Simulation



Zur Validierung der Modelle werden in mehreren Forschungsgruppen durchgeführte Experimente mit variierenden Parametern simuliert.