

Bewertung von Reaktormodellen zur mathematischen Beschreibung
des katalytischen Abbaus von organischen
Kohlenwasserstoffverbindungen in industriellen
Rauchgasreinigungsanlagen

MASTERARBEIT

von

BSc. Karin Treschnitzer

Eingereicht am Institut für

Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
an der Technischen Universität Graz

In Zusammenarbeit mit der Firma

Chemische Thermische Prozesstechnik GmbH



Betreuer Universität: Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Susanne Lux

Betreuer CTP: Dipl.-Ing. Dr. techn. Kai Schulze

Graz, April 2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am.....(Date)(Signature)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....(Date)(Signature)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Ich danke der Geschäftsführung der CTP für die Überlassung der interessanten Themenstellung und das mir entgegengebrachte Vertrauen zur Durchführung dieser Arbeit.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Kai Schulze für die hervorragende Betreuung verpflichtet. Ohne seine fachliche Unterstützung, die Bereitschaft zu vielen Diskussionen und sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit wäre ein Ergebnis in diesem Sinne nicht möglich gewesen.

Weiteres möchte ich mich für die Betreuung seitens der Technischen Universität Graz bei Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Susanne Lux vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik sehr herzlich bedanken.

Ich danke auch dem gesamten Arbeitskreis in der Abteilung Forschung & Entwicklung der CTP für die Unterstützung im fachlichen Bereich, die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Vor allem Herrn Schweiger gilt Dank für die Hilfe im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Schlussendlich gilt ein großer Danke meiner Familie, besonders meinen Eltern, die mir in all den Jahren alles nur Denkbare ermöglicht haben und mich immer in allen Entscheidungen unterstützt haben.

Kurzfassung

Neben dem Verkehr stellen industrielle Emissionen eine signifikante Belastung für unsere Umwelt dar. Vor allem viele organische flüchtige Substanzen sind mitverantwortlich für den Treibhauseffekt sowie die Zerstörung des Ozons in der Atmosphäre und zeigen darüber hinaus auch negative gesundheitliche Auswirkungen auf den Menschen. Gesetzliche Richtlinien für Schadstoffgrenzwerte spielen deshalb eine wichtige Rolle, weshalb an effizienten und ökonomischen Verfahren gearbeitet wird, um die Freisetzung dieser schädlichen Verbindungen zu reduzieren.

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist die Beschreibung des katalytisch oxidativen Abbaus von organischen Kohlenwasserstoffverbindungen in Rauchgasreinigungsanlagen unter Verwendung passender mathematischer Modelle. Zu diesem Zweck zeigt eine detaillierte Literaturrecherche die wichtigsten Katalysatormodelle (im Besonderen für den Einsatz von Platin- und Palladiumkatalysatoren) auf. Die ausgewählten Katalysatormodelle werden anschließend dazu verwendet, die einzelnen Regimes (Kinetik, Porendiffusion, Äußerer Stofftransport), die bei heterogen katalytischen Reaktionen vorherrschen können, näher zu beschreiben. Diese Modellierung soll dazu dienen, eine Vorhersage über den Umsatz bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren zu liefern.

Zur Validierung und Bewertung der Katalysatormodelle werden im experimentellen Teil dieser Arbeit durch Versuche in einem Labor-Strömungsreaktor Messdaten zum Umsatz organischer Verbindungen (Oxidation von Methan) gesammelt. Anhand dieser Daten werden die mathematischen Modelle validiert, sie zeigen aber auch wichtige Einflussgrößen und Parameter auf, die charakteristisch für unterschiedliche Katalysatoren sind und diese beeinflussen und anschließend auf die Modellierung umgelegt werden können.

Die in der Arbeit bewerteten Modelle sollen zukünftig zum Einsatz kommen, um die katalytischen Prozesse in Abluftreinigungsanlagen detailliert abbilden zu können.

Abstract

Traffic as well as industrial emissions do have a significant impact on our environment. Especially many volatile organic compounds (VOCs) are co-responsible for the greenhouse effect as well as the loss of ozone in the earth's atmosphere and moreover cause an adverse impact on the health of humans. Legislative guidelines and regulations for emission limits play an important role and therefore efficient and economical processes need to be developed, to reduce the discharge of these harmful compounds.

The aim of this master thesis is to describe the catalytic oxidative reduction of organic hydrocarbons in flue gas cleaning systems by using suitable mathematical models. For that purpose a detailed literature research points out the most important models that describe a catalytic process (in particular for the application of a platinum and palladium catalyst). The selected catalyst models are used to describe the different regimes (kinetics, pore diffusion, external mass transfer) that define a catalyst. These models then provide a prediction of the conversion of different catalysts.

In the experimental part of this thesis there are made experiments on a laboratory flow reactor to obtain measurement data for the conversion of organic compounds (methane oxidation) that can be used for the validation and evaluation of the catalyst models. These data is used to evaluate the mathematic models but also point out important influences and parameters that are able to characterize the catalyst and have an influence on it and can then be implemented in the modeling.

The models evaluated in this work should be employed in the future to detailed describe the catalytic procedures in flue gas cleaning processes.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Danksagung | II |
| Kurzfassung | III |
| Abstract | IV |
| Inhaltsverzeichnis | V |
| Symbole und Abkürzungen | VII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 3 |
| 1.1. Katalyse | 3 |
| 1.2. Einteilung von Katalysatoren | 4 |
| 1.3. Katalysatoren in der Abgasreinigung | 5 |
| 1.4. Heterogene Katalyse | 8 |
| 1.5. Mikrokinetik | 10 |
| 1.6. Makrokinetik | 21 |
| 1.7. Wichtige dimensionslose Kennzahlen der Reaktionstechnik | 29 |
| 1.8. Zusammenfassung | 30 |
| 1.9. Deaktivierung von Katalysatoren | 32 |
| 3 Modellierung | 36 |
| Beschreibung der heterogenen Katalyse mittels mathematischer Modelle | 36 |
| 4 Fragestellungen der Modellierung | 54 |
| 5 Experimenteller Teil | 65 |
| 5.1. Versuchsgrundlagen | 65 |
| 5.2. Versuchsaufbau | 66 |
| 5.3. Versuchsmatrix | 71 |
| 5.4. Versuchsdurchführung | 73 |
| 6 Experimentelle Ergebnisse und Validierung der Modellierung | 75 |
| 6.1. Einfluss der Stützheizung | 75 |

| | | |
|----------------|--|-----|
| 6.2. | Einfluss der Belegung..... | 77 |
| 6.3. | Einfluss der Schüttgutform..... | 83 |
| 6.4. | Einfluss Porendiffusion | 93 |
| 6.5. | Einfluss der Raumgeschwindigkeit | 96 |
| 6.6. | Einfluss der Reaktionsprodukte..... | 106 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 122 |
| Anhang A | | 128 |
| | Herleitungen | 128 |
| | Gleichungen Stoffdaten | 130 |
| | Berechnung der Reaktionswärme | 131 |
| | Äquivalentdurchmesser | 132 |
| | Katalysatorcharakteristik | 132 |
| | Sherwood Korrelationen..... | 134 |
| Anhang B..... | | 137 |
| | Literaturverzeichnis | 137 |
| | Abbildungsverzeichnis | 140 |
| | Tabellenverzeichnis | 145 |

Symbole und Abkürzungen

| | | |
|-----------------------|---|--------------------------------|
| A | Molekül A aus der Gasphase, das mit einem freien Platz des Katalysators auf der Oberfläche reagiert | $[-]$ |
| A | Stoßfaktor, Aktionskonstante, Frequenzfaktor, Häufigkeitsfaktor (für $n = 1$) | $\left[\frac{1}{s}\right]$ |
| a | Empirische Konstanten | $[-]$ |
| a_i | Aktivität | $[-]$ |
| A_p | Äußere Oberfläche des Katalysators / Oberfläche des Katalysatorkorns | $[m^2]$ |
| b | Empirische Konstanten | $[-]$ |
| c | Molare Konzentration | $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ |
| c_A | Tatsächliche Konzentration | $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ |
| c_A | Konzentration des adsorbierten Gases | $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ |
| $c_{A,s}$ | Oberflächenkonzentration | $\left[\frac{mol}{m^2}\right]$ |
| C_{fm} | Konzentration im Bulk der Gasphase | $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ |
| cp | Mittlere spezifische Wärmekapazität | $\left[\frac{kJ}{kgK}\right]$ |
| c_X | Konzentration der Reaktionspartner | $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ |
| \bar{C}_s | Konzentration Fluid-Washcoat Grenzschicht | $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ |
| $\langle C_w \rangle$ | Konzentration im Washcoat | $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ |
| Δc | Differenz der Konzentration im Strömungskern c_{1g} und an der Oberfläche c_{1s} | $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ |
| D_{12} | Molekularer Diffusionskoeffizient eines binären Gasgemisches | $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ |

| | | |
|-----------------|---|---|
| D_{ax} | Axialer Dispersionskoeffizient | $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ |
| D_{eff} | Effektiver Diffusionskoeffizient | $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ |
| D_f | Molekularer Diffusionskoeffizient des Gasstroms | $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ |
| d_h | Hydraulischer Durchmesser | $[m]$ |
| d_m | Moleküldurchmesser | $[m]$ |
| dp | Durchmesser einer Kugel mit der gleichen Oberfläche wie das nicht kugelförmige Teilchen | $[m]$ |
| dp | Partikeldurchmesser des Katalysatorkorns | $[m]$ |
| dp | Durchmesser Pore | $[m]$ |
| d^* | Äquivalentdurchmesser der Kanäle als Ersatzsystem für Schüttung | $[m]$ |
| E | Effectivness Factor | $[-]$ |
| E_A | Aktivierungsenergie nach Arrhenius | $\left[\frac{J}{mol}\right]$ |
| f_ε | Formfaktor der Schüttung | $[-]$ |
| ΔG^0 | Gibbs Energie unter Standardbedingungen | $\left[\frac{J}{mol}\right]$ |
| ΔH^0 | Standardenthalpie | $\left[\frac{J}{mol}\right]$ |
| ΔH_B | Bildungswärme der Produkte und Edukte | $\left[\frac{J}{mol}\right]$ |
| k | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf Gasvolumen (hier $n = 1$) | $\left[\frac{1}{s}\right]$ |
| $k^{+,-}$ | Reaktionsgleichgewichtskonstante der Hin- und Rückreaktion ($n = 1$) | $\left[\frac{1}{s}\right]$ |
| k' | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf Katalysatormasse ($n = 1$) | $\left[\frac{m^3_{Gasphase}}{s \cdot kg_{Katalysator}}\right]$ |
| k'' | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf Oberfläche des Katalysators ($n = 1$) | $\left[\frac{m^3_{Gasphase}}{s \cdot m^2_{Katalysator}}\right]$ |

| | | |
|-------------------------|---|---|
| k''' | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf Katalysatorvolumen (n = 1) | $\left[\frac{m^3_{Gasphase}}{s \cdot m^3_{Katalysator}} \right]$ |
| k'''' | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf Reaktorvolumen (n = 1) | $\left[\frac{m^3_{Gasphase}}{s \cdot m^3_{Reaktor}} \right]$ |
| K_A | Adsorptionsgleichgewichtskonstante | $[-]$ |
| k_{ges} | Gesamter Stofftransportkoeffizient des Prozesses | $\left[\frac{m}{s} \right]$ |
| k_{me} | Äußerer Stofftransportkoeffizient (von der Gasphase bis zur Grenzfläche) | $\left[\frac{m}{s} \right]$ |
| k_{mi} | Innerer Stofftransportkoeffizient (von Washcoat - Fluid Grenzfläche bis zur Washcoat Innenfläche) | $\left[\frac{m}{s} \right]$ |
| k_r | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (für n = 1) | $\left[\frac{1}{s} \right]$ |
| L | Länge des Monolith-Kanals | $[m]$ |
| L' | Charakteristische Länge | $[m]$ |
| MG | Molekulargewicht der Gasmischung | $\left[\frac{g}{mol} \right]$ |
| $m_{Katalysatorkörner}$ | Masse aller Katalysatorteilchen in der Schüttung | $[kg]$ |
| M_x | Molekulargewicht der im Gasstrom enthaltenen Komponente x | $\left[\frac{g}{mol} \right]$ |
| n | Anzahl der Katalysatorkörner | $[-]$ |
| n | Ordnung der Reaktion | $[-]$ |
| n_{belegt} | Anzahl der durch adsorbierten Moleküle belegten Adsorptionsplätze | $[-]$ |
| n_{ges} | Anzahl aller vorhandenen Adsorptionsplätze | $[-]$ |
| N_A | Avogadrokonstante ($6,02 \cdot 10^{23}$) | $\left[\frac{1}{mol} \right]$ |
| p | Druck | $[bar]$ |
| p_A | Partialdruck des adsorbierten Gases unter Gleichgewichtsbedingung | $[bar]$ |

| | | |
|-------------------------|---|----------------------------------|
| R | Allgemeine Gaskonstante (8,314) | $\left[\frac{J}{mol K} \right]$ |
| R_e | Widerstand des äußeren Stofftransportes | $\left[\frac{s}{m} \right]$ |
| RG | Raumgeschwindigkeit | $\left[\frac{1}{h} \right]$ |
| R_{ges} | Gesamter Widerstand des Prozesses | $\left[\frac{s}{m} \right]$ |
| R_i | Widerstand des inneren Stofftransportes | $\left[\frac{s}{m} \right]$ |
| R_r | Widerstand der chemischen Reaktion an der Oberfläche | $\left[\frac{s}{m} \right]$ |
| $S_{Katalysatorkörner}$ | Oberfläche aller Katalysatorteilchen in der Schüttung | $[m^2]$ |
| ΔS^0 | Standardentropie | $\left[\frac{J}{mol K} \right]$ |
| T | Absolute Temperatur | $[K]$ |
| t | Strömungsmechanische Verweilzeit | $[s]$ |
| u | mittlere effektive Strömungsgeschwindigkeit | $\left[\frac{m}{s} \right]$ |
| \dot{V}_{gas} | Gasvolumenstrom | $\left[\frac{Nm^3}{h} \right]$ |
| V_{ges} | Gesamtvolumen des Reaktors (der Schüttung) | $[m^3]$ |
| $V_{Katalysatorkörner}$ | Feststoffvolumen der Katalysatorkörper | $[m^3]$ |
| V_{Kat} | Volumen Katalysator | $[m^3]$ |
| v_{Leer} | Leerrohrgeschwindigkeit des Reaktors ohne Schüttung | $\left[\frac{m}{s} \right]$ |
| $V_{Lücke}$ | Lückenvolumen (Hohlraumvolumen) der Schüttung | $[m^3]$ |
| V_{molar} | Molares Volumen (22,414) | $\left[\frac{l}{mol} \right]$ |
| \dot{V}_{Norm,CH_4} | Normvolumenstrom von Methan | $\left[\frac{Nm^3}{h} \right]$ |

| | | |
|----------------------|---|--------------------------------|
| V_p | Volumen eines Katalysatorkorns | $[m^3]$ |
| w_{eff} | Effektive Gasgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Porosität | $\left[\frac{m}{s}\right]$ |
| $X_{Abschnitt}$ | Umsatz in jedem Abschnitt | $[-]$ |
| α | empirische Konstante | $[-]$ |
| β_{gas} | Stoffübergangskoeffizient in der Gasphase | $\left[\frac{m}{s}\right]$ |
| Γ_{cat} | Oberflächenplatzdichte der katalytischen Komponente | $\left[\frac{mol}{m^2}\right]$ |
| ε | Porosität/ Lückengrad | $[-]$ |
| ϵ_{jk} | Änderung der Aktivierungsenergie durch Bedeckung mit Spezies j | $[-]$ |
| θ_x | Bedeckungsgrad der Katalysatorfläche an aktiven Zentren | $[-]$ |
| ϑ_{aus} | Austrittstemperatur | $[^{\circ}C]$ |
| ϑ_{ein} | Eintrittstemperatur | $[^{\circ}C]$ |
| ϑ_0 | Oberflächentemperatur der Partikel | $[^{\circ}C]$ |
| μ_{jk} | Änderung der Reaktionsordnung durch Bedeckung mit Spezies j | $[-]$ |
| ν_x | Stöchiometrischer Koeffizient | $[-]$ |
| ν_f | kinematische Zähigkeit | $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ |
| ρ_{ges} | Dichte der gesamten Schüttung (Schüttdichte) | $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ |
| $\rho_{Katalysator}$ | Dichte des Katalysatormaterials | $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ |
| σ_i | Anzahl der durch Spezies i belegten Adsorptionsplätze | $[-]$ |
| τ | Tortuosität (experimentell bestimmbar; liegt meist zwischen 2 und 10) | $[-]$ |

| | | |
|---------------------------------------|---|-------------------|
| τ | Chemische Reaktionszeit | [s] |
| $\Phi = ml$ | Thiele Modulus | [-] |
| $\Omega_1 (\Omega_2)$ | Querschnittsfläche der Fluidphase | [m ²] |
| $\partial\Omega_1 (\partial\Omega_2)$ | Grenzbereich Fluid-Washcoat | [m ²] |
| Δ_{v1} | Diffusionsvolumina aus Strukturgruppenbeiträgen | [-] |
| * | Adsorbierter Zustand | [-] |

1 Einleitung

Umweltfreundliche Technologien stellen weltweit ein wichtiges Anliegen dar. Negative Auswirkungen auf die Umwelt, Abfallprodukte oder schädliche Zwischenprodukte, sind in allen Bereichen der chemischen Industrie so gering wie nur möglich zu halten. Nichts desto trotz können Umweltschadstoffe nicht zur Gänze vermieden werden. In solchen Fällen sollen Reinigungsprozesse zum Einsatz kommen und ihren Beitrag zur Erhaltung einer bestmöglichen Lebensqualität leisten. Vor allem in der Luftreinhaltung sind solche Maßnahmen unerlässlich.

Der Verkehr und die Industrie sind Hauptverursacher der heutigen chemischen Abgase in der westlichen Welt. In den 1940er Jahren wurden bereits katalytisch oxidative Abgasreinigungsverfahren in den USA eingesetzt, mit Einführung von Gesetzen der Autoabgasemissionen in den USA (1975) und später in Westeuropa (1985) haben Abgasreinigungsverfahren sowohl in der Automobilindustrie, als auch in industriellen Anlagen immer mehr an Bedeutung gewonnen. [1, 2]

Schädliche Abgase in der Abluft können negativen Einfluss auf die Qualität der Luft ausüben. Prinzipiell unterscheidet man partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe, wobei gasförmige Schadstoffe wiederum in organische und anorganische Substanzen eingeteilt werden können. Luftschadstoffe wie Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxide (NO_x), Schwefeloxide (SO_x), Halogenwasserstoffsäuren und alle Sorten von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs – Volatile organic compounds) stellen eine starke Umweltbelastung dar. Derartige Schadstoffe sind mitverantwortlich für den Treibhauseffekt und die Zerstörung des Ozons in der Atmosphäre. Für den Menschen stellt vor allem die Langzeitwirkung in geringen Mengen dieser Schadstoffe eine Gesundheitsbelastung dar.

Aus diesem Grund wird Emissionsminderung ein immer bedeutenderes Anliegen und Schadstoffgrenzwerte und gesetzliche Regulationen für Verkehr, aber auch für stationäre Anlagen der Industrie werden daher immer strenger, um den Rückgang dieser Emissionen zu erzielen.

Viele unerwünschte Komponenten können gezielt durch fortgeschrittene Abgasreinigungsverfahren in harmlose oder weniger schädliche Komponenten, wie etwa in

N_2 oder H_2O , umgewandelt werden, d.h. oxidiert oder reduziert werden, sodass die Umwelt, wie auch der Mensch geringstmöglich davon betroffen sind.

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Technologien der Abgasnachbehandlung, eine bedeutende Technologie in der industriellen Rauchgasreinigung stellt die katalytische Abgasreinigung dar. Bei Verwendung des richtigen Katalysatorsystems können mit geringem Energieaufwand große Mengen an schädlichen Komponenten in Abgasen verringert werden oder diese zu umweltfreundlichem Abgas umgewandelt werden.

Aus diesem Grund ist die Forschung und Entwicklung rund um die Thematik der katalytischen Abgasbehandlung von besonderer Bedeutung. Die Entwicklung von Katalysatoren für die Abgasreinigung ist ein komplexer Prozess, der von vielerlei Parametern beeinflusst werden kann. Bisher wurden für die Auslegungen vieler katalytischer Abgasreinigungsprozesse empirische Daten herangezogen, da diese aus Experimenten oft sehr einfach ermittelt werden konnten. Mit neuen sehr komplexen Anforderungen an diese Systeme können Experimente sehr zeitaufwendig werden. Die Modellierung dieser Abläufe ist somit ein wichtiger Schritt, um zeitsparend Einsicht in den Prozess zu erhalten, um schlussendlich eine Optimierung erzielen zu können. Aus diesem Grund erfährt die Zahl der wissenschaftlichen Artikel zu diesem Thema einen enormen Anstieg, wodurch immer komplexere Prozesse berücksichtigt werden sollen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung und Modellierung des katalytisch oxidativen Abbaus von organischen Kohlenwasserstoffverbindungen in Rauchgasreinigungsanlagen unter Verwendung passender mathematischer Modelle. Zu diesem Zweck zeigt eine detaillierte Literaturrecherche die wichtigsten Katalysatormodelle im Bereich der Abgasreinigung auf. Diese sollen anschließend dazu genutzt werden, um die heterogene Katalyse an Waben- und Schüttgutkatalysatoren zu modellieren.

Im Anschluss sollen Experimente mehr Einsicht in die zu Grunde liegenden Prozesse gewähren. Die experimentellen Daten werden dazu genutzt, die Modellierung zu validieren und den Gültigkeitsbereich der Simulation einzugrenzen. Auch sollen die Experimente mehr Einsicht in unterschiedliche Versuchsbedingungen und Parameter liefern, die den Prozess signifikant beeinflussen können. Schlussendlich soll eine umfassende Diskussion des Themas und der Erkenntnisse Möglichkeiten einer Optimierung der momentanen Abgaskatalysatoren aufzeigen.

2 Theoretische Grundlagen

1.1. Katalyse

Katalysierte Prozesse bilden den Kern vieler chemischer Abläufe und Reaktionen. In etwa 90% aller in der chemischen Industrie erzeugten Produkte kommen unterschiedliche Arten von Katalysatoren zum Einsatz. Die Produktion von Treibstoffen in der Erdölindustrie, sowie die Produktion von Basis- und Feinchemikalien sind nur einige wenige Beispiele, in denen Katalysatoren unverzichtbare Aufgaben übernehmen. Vor allem aber sind Katalysatoren im Umweltschutz zur Abluftreinigung von flüchtigen organischen Verbindungen nicht mehr wegzudenken. [3]

Die Katalyse selbst pflegt eine lange Geschichte. 1894 stellte der Chemiker Wilhelm Ostwald die folgende These auf: *„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern“*. [31] Diese Beschreibung besitzt auch noch zur heutigen Zeit seine Gültigkeit.

Der ökonomische Wert eines Katalysators liegt sehr hoch, da Katalysatoren in der Lage sind, die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses zu verbessern. Ein Katalysator beschleunigt also eine Reaktion, indem das Gleichgewicht der Gesamtreaktion schneller erreicht wird und er die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Aktivität erhöht, und senkt die Aktivierungsenergie der Reaktion, ohne dabei selbst verbraucht zu werden.

Ein Katalysator hat somit Einfluss auf die Kinetik einer Reaktion, nicht aber auf das Gleichgewicht der Gesamtreaktion. Der Katalysator ist in der Lage andere Reaktionswege in Form von neuen Elementarreaktionen zu schaffen, die bei der nicht katalysierten Gesamtreaktion nicht stattgefunden hätten. An diesen neuen Elementarreaktionen nimmt der Katalysator selbst teil. [32]

Aus diesem Grund hat ein Katalysator auch Einfluss auf die Selektivität. Mit Hilfe eines Katalysators kann eine Reaktion in eine bestimmte Richtung gelenkt werden, somit können mit unterschiedlichen Katalysatoren und daraus folgend unterschiedlichen Elementarreaktionen auch selektiv unterschiedliche Produkte erzeugt werden.

Eine katalysierte Reaktion kann damit unter technisch einfacher realisierbaren Bedingungen von Druck und Temperatur ablaufen, was einen geringeren Energieaufwand zu Folge hat und damit der gesamte Prozess eine höhere Wirtschaftlichkeit erhält.

1.2. Einteilung von Katalysatoren

Katalysatoren können auf sehr unterschiedliche Weise eingeteilt werden. Chemische Reaktionen können unterschieden werden anhand der Anzahl und Art der beteiligten Phasen, nämlich in homogene und heterogene Systeme. Bei einer homogenen Katalyse liegen alle Komponenten der Reaktion in einer Phase vor, während bei der heterogenen Katalyse mindestens zwei Phasen an der Reaktion beteiligt sind. Katalysatoren können prinzipiell in gasförmiger, flüssiger oder fester Form vorliegen, wobei bei heterogenen Reaktionen der Katalysator in den meisten Fällen in fester Form vorliegt und die Edukte gasförmig oder flüssig sind.

Eine Vielzahl von Einflussgrößen ist in der Lage eine katalysierte Reaktion zu bestimmen. Während in der homogenen Katalyse Einflüsse wie die Temperatur, der Druck, oder die Zusammensetzung der Edukte eine wichtige Rolle spielen, laufen bei der heterogenen Katalyse viel komplexere Vorgänge ab, da Masse von einer Phase zur anderen transportiert werden muss. [5]

Während bei heterogenen Katalysatoren nur die Oberflächenatome aktiv sind, kann bei homogenen Katalysatoren aufgrund der hohen Dispersion jedes einzelne Atom katalytisch wirksam sein. Aus diesem Grund zeigen homogene Katalysatoren auch in vielen Fällen eine größere Aktivität als heterogene und geringere Katalysatormengen sind für die Reaktion notwendig und sie können auch größere Selektivität aufweisen. [2]

Der große Vorteil heterogener gegenüber homogener Katalysatoren ist jedoch die einfache mechanische Trennbarkeit (automatisch oder durch Filtrieren oder Zentrifugieren) der Reaktionsprodukte vom Katalysator. Bei homogener Katalyse ist die Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten viel schwieriger, da beide in der gleichen Phase vorliegen, weshalb hierbei auf Prozesse wie Destillation oder Flüssig-Flüssig Extraktion zurückgegriffen werden muss, die einen größeren Material- und auch Kostenaufwand zur Folge haben können. [2] Als Beispiele für den Einsatz von Edelmetall-Katalysatoren für die homogene Katalyse können die Hydroformylierung oder die Metathese angeführt werden.

Aufgrund der hohen Kosten wird hierbei der Katalysator durch Adsorption- oder Destillationsprozesse vom Produkt abgetrennt. [33]

Heterogene Reaktionen zeigen prinzipiell eine größere technische Komplexität, da der Reaktionsort an der Oberfläche des Katalysators liegt. Aus diesem Grund wird bei heterogenen Reaktionen in den meisten Fällen eine große (äußere und innere) Oberfläche angestrebt.

Die Katalyse in der Abgasreinigung stellt eine heterogene Reaktion an einem Feststoff-Katalysator dar. Der katalytische Feststoff wird vom gasförmigen Abgasstrom durch- oder umströmt und setzt dann die Schadstoffe, abhängig von den Reaktionsbedingungen, mit einem gewissen Umsatz um.

1.3. Katalysatoren in der Abgasreinigung

In der modernen Abgasreinigung der heterogenen Katalyse werden zum heutigen Stand der Technik je nach Anwendungsgebiet hauptsächlich Feststoffkatalysatoren eingesetzt, deren Aktivität sich auf die aktive Oberfläche beschränkt.

Prinzipiell können unterschiedliche Arten von Katalysatoren unterschieden werden, wie etwa Zeolithe, Schwämme, Monolithe, Schüttgutkatalysatoren, wobei die vorliegende Arbeit sich hauptsächlich mit den beiden Gruppen der Monolithe und der Schüttgutkatalysatoren beschäftigt.

Bei Monolithen ist der eigentliche Katalysatorkörper durch eine Vielzahl von parallel angeordneten Kanälen, einem Wabenkörper, gekennzeichnet, die vom Abgas durchströmt werden. Diese Kanäle können unterschiedliche Querschnittsformen aufweisen. Durch die Geometrie dieser Kanäle kann sich eine große geometrische Oberfläche für die Reaktion ergeben. Der Trägerkörper ist in den meisten Fällen ein Keramikträger (z.B. Aluminiumoxid), der keine katalytische Wirkung aufweist. Ein Monolith zeigt erst dann katalytische Wirkung, wenn die katalytische Substanz (Edelmetall) auf den Keramikträger aufgebracht wird. Um eine größere Oberfläche zu erhalten, wird jedoch nicht direkt der Träger mit der katalytischen Substanz beschichtet. Die einzelnen Kanäle des Wabenkörpers werden zuvor noch von einer sehr dünnen Schicht an „Washcoat“ (sehr feine Partikel) überzogen. Der Washcoat stellt eine poröse Struktur am Trägerkörper dar und somit eine Vergrößerung der inneren Oberfläche. Schlussendlich wird die katalytische Substanz in fein verteilter Form auf den Washcoat,

beispielsweise durch Tränkung oder Besprühen des Wabenkörpers, aufgetragen und es entsteht ein poröser Körper in dem katalytische Edelmetallzentren eingelagert sind. Trifft dann eine organische Komponente des Rauchgasstroms auf ein solches katalytisches Zentrum, dann findet eine Reaktion statt und die Komponente wird abhängig von den Reaktionsbedingungen bis zu einem bestimmten Maße umgesetzt. [1,11]

In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau eines Monolithen zur Abgasbehandlung ersichtlich. Das Rohgas, in der die abzureinigende Komponente enthalten ist, durchströmt die einzelnen Kanäle und tritt nach der katalytischen Reaktion mit einer verringerten Konzentration an organischer Komponente wieder aus. Der vergrößerte Ausschnitt in der Abbildung zeigt einen Kanal des Keramikträgers mit der porösen Washcoat-Schicht, die mit Edelmetallzentren belegt ist, an denen die chemische Reaktion bei geringeren Aktivierungsenergien als im Gasstrom stattfinden kann. Die einzelnen Schritte, die bei einer heterogenen Reaktion ablaufen, werden im Abschnitt der heterogenen Katalyse näher erläutert.

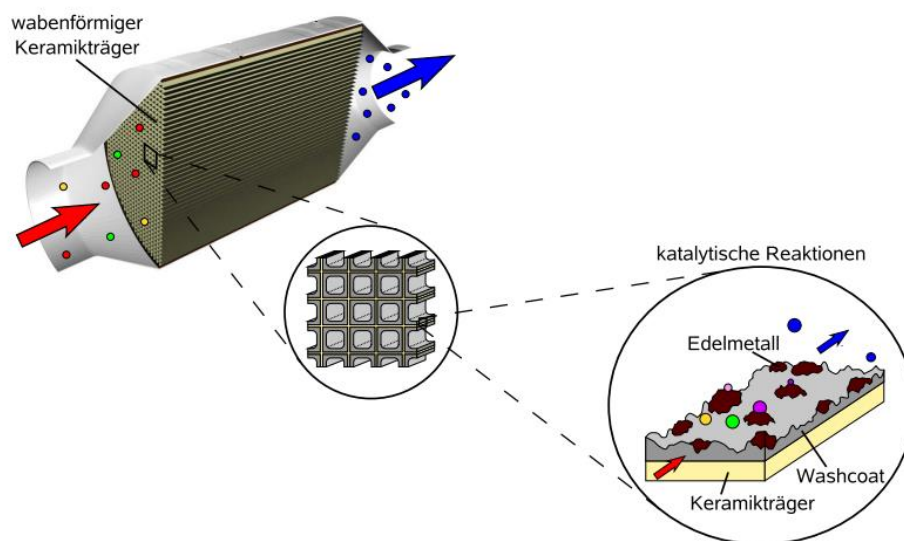


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Monolithen [11]

In der SCR-Entstickung werden hauptsächlich Katalysatoren aus Metalloxiden wie TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 eingesetzt, auf die anschließend Substanzen wie V_2O_5 , WO_3 , Mo, Cr, Cu, Co, Mn als aktive Zentren aufgebracht werden. Andere Abgaskatalysatoren weisen einen nicht aktiven Trägerkörper aus Blech, Keramik oder Metalloxyd auf, der dann eine Beschichtung mit Edelmetallen wie Platin, Rhodium und Palladium als aktive Komponente erhält. In manchen Fällen werden auch Vollkontakt-Katalysatoren angewandt, bei denen der

gesamte Katalysatorkörper aus der aktiven Substanz aufgebaut ist. Als Beispiele hierfür können Platinnetze, Aktivkohle oder Aktivkoks angeführt werden. [34] In der vorliegenden Arbeit werden hauptsächlich Pt/Pd – beschichtete Al_2O_3 -Keramikträger als Katalysatoren betrachtet, die in der katalytischen Nachverbrennung oder Abgasnachoxidationen angewandt werden.

Neben dem Washcoat, kann die spezifische Oberfläche auch durch eine höhere Kanaldichte erreicht werden, was aber durch eine begrenzte Realisierbarkeit gekennzeichnet ist. Eine höhere Kanaldichte verursacht nämlich wiederum eine Erhöhung des Strömungswiderstandes. Nach dem heutigen Stand der Technik weisen Katalysatoren eine Kanaldichte zwischen 200 und 1200 cpsi (cells per square inch) auf. Auch die Dicke der Kanalwand stellt eine Limitierung dar, da durch dünnere Kanalwände der Katalysator nicht mehr eine so hohe thermische und mechanische Beständigkeit aufweist. [11]

Auch Katalysatorschüttungen werden sehr häufig in der Abgasreinigung eingesetzt. Katalysatorschüttungen können unterschiedliche Formen (Kugel, Zylinder, Ringe, oder viel komplexere Formen), Größen, Porositäten und Schüttdichten aufweisen und zeigen deshalb je nach Keramikträger unterschiedliche äußere Oberflächen. In Abbildung 2 sind unterschiedliche geometrische Formen dargestellt, die sehr häufig in der Abgasnachbehandlung eingesetzt werden.



Abbildung 2: Unterschiedliche Katalysator-Keramikträger für Katalysatorschüttungen [25]

Die Formkörper werden in einen Käfig eingebracht und weisen je nach Form eine unterschiedliche Schüttdichte auf, wobei idealerweise relativ gleichmäßige Katalysatorschüttungen anzustreben sind. Diese Schüttung wird anschließend von einem Gasstrom durchströmt, um die unerwünschte Komponente abzureinigen.

Katalysatorschüttungen weisen eine große Oberfläche auf, zeigen jedoch einen höheren Strömungswiderstand, als das bei Monolithen der Fall ist. Dadurch erhöht sich der Druckverlust und in Folge dessen die Energiekosten. Aus diesem Grund wird bei großen Abgasströmen eine Katalysatorschüttung eher vermieden.

Um die Katalyse modellieren zu können, ist es nun wichtig, die im Reaktor ablaufenden Schritte einer heterogenen Reaktion näher zu erläutern.

1.4. Heterogene Katalyse

Im Vergleich zu homogenen Reaktionen sind heterogen katalytische Reaktionen um einiges komplexer zu modellieren. Bei der heterogenen Katalyse treten Wechselwirkungen der chemischen Reaktion mit Stoff- und Wärmetransportvorgängen innerhalb der Phasen und durch die Phasengrenzflächen auf. Deshalb ist es notwendig bei der genauen Darstellung dieser Reaktionssysteme für jede Phase Wärme- und Stoffbilanzen der Komponenten aufzustellen, die über Geschwindigkeitsgleichungen gekoppelt sind. Diese Geschwindigkeitsgleichungen besitzen Geschwindigkeitskonstanten, die von unterschiedlichen Einflüssen abhängen. [4]

Die Funktionsweise eines Katalysators in der heterogenen Katalyse kann in mehrere Teilschritte unterteilt werden. Dazu betrachte man einen Katalysator, dessen Wabenkörper von einem Abgasstrom durchströmt wird. Der Katalysator weist eine poröse Oberfläche auf, an der die katalytische Substanz, die als aktive Zentren bezeichnet werden, aufgebracht ist. Die aktiven Zentren werden von dem Gasstrom umströmt. Der durchströmte Wabenkatalysator weist in erster Linie eine Filmdiffusionsschicht mit Grenzschicht auf, die im Kanal vom Gasstrom bis hin zur äußeren Oberfläche des Katalysators reicht. An diesen äußeren Oberflächen können die gasförmigen Komponenten des Gasstroms katalytisch reagieren. Aufgrund der idealen großen Oberfläche, die durch große Porosität erreicht wird, besitzt der Katalysator aber auch viele Poren. In diese Poren, die sogenannte innere Oberfläche, kann das Gas weiter hinein diffundieren. Die gasförmige Komponente, die den Katalysator umströmt, muss dann vom Kern der Strömung zu dieser inneren Oberfläche gelangen, um reagieren zu können, da auch dort aktive Zentren liegen können. Damit also die heterogene Katalyse ablaufen kann, müssen die Reaktionspartner zu den aktiven Zentren des Katalysators transportiert werden. Hierbei laufen unterschiedliche Teilschritte ab, wobei Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge eine wichtige Rolle spielen. [2, 4]

Die einzelnen Teilschritte einer heterogenen Katalyse sind in Abbildung 3 dargestellt.

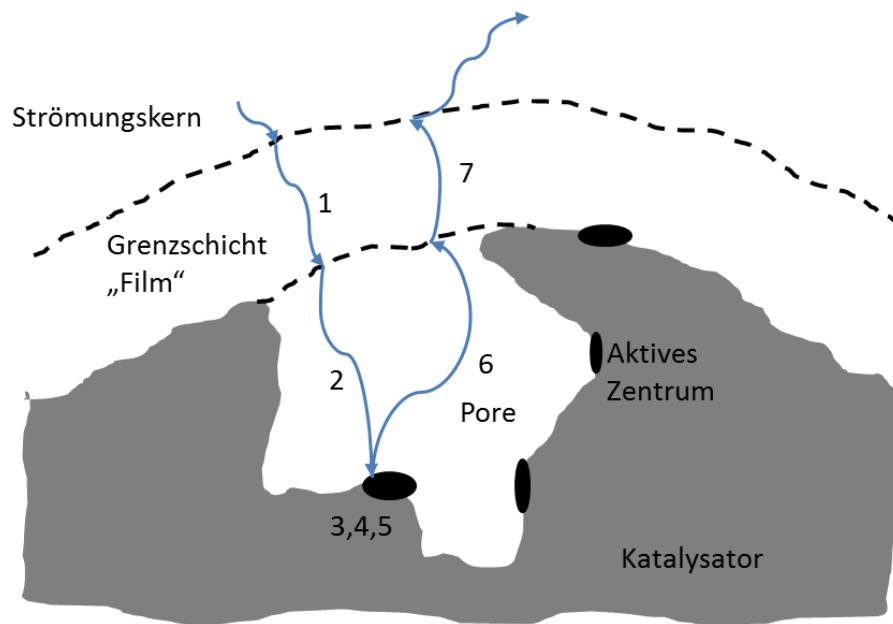


Abbildung 3: Teilschritte der heterogenen Katalyse [4]

Es laufen folgende Teilschritte ab:

- 1.) *Filmdiffusion der Komponente*: Die zu reagierende Komponente gelangt vom Zentrum des Strömungskerns durch die Grenzschicht zur äußeren Oberfläche des Katalysators. Liegt dort bereits ein aktives Zentrum, kann es dort reagieren.
- 2.) *Porendiffusion*: Liegt an der äußeren Oberfläche des Katalysators an einer bestimmten Stelle kein aktives Zentrum, oder ist dieses Zentrum schon von Molekülen besetzt, und sind die Reaktionsbedingungen nicht gegeben, dass die Reaktion bereits in der Grenzschicht erfolgen kann, so muss die zu reagierende Komponente weiter ins Innere des Katalysators gelangen. Der Transport von der äußeren Oberfläche hinein in die Poren erfolgt durch Diffusion, da hier die Strömung vollkommen fehlt.
- 3.) *Adsorption*: Die reaktive Komponente wird je nach Wechselwirkung zwischen aktiven Zentrum (z.B. Edelmetall) und Gaskomponente stärker oder weniger stark an das aktive Zentrum adsorbiert.
- 4.) *Oberflächenreaktion*: Wenn das Molekül adsorbiert ist, findet an den aktiven Zentren des Katalysators die Oberflächenreaktion statt.
- 5.) *Desorption*: Nach der Reaktion müssen die entstandenen Produkte von der inneren Katalysatoroberfläche d.h. den aktiven Zentren desorbiert werden.

6.) *Porendiffusion*: Die Produkte gelangen über Diffusion wieder aus dem Poreninneren nach außen.

7.) *Filmdiffusion*: Nun erfolgt der Abtransport der Produkte von der Grenzschicht in den Gasraum/ Strömungskern, wo sie anschließend aus dem Katalysator durch die Strömung hinaus transportiert werden.

Die Teilschritte 3,4,5 können nicht getrennt voneinander betrachtet werden, diese stellen die Mikrokinetik dar. Spielen auch die anderen Teilschritte eine Rolle, so spricht man von der Makrokinetik. Die Schritte 1, 2, 6, 7 stellen physikalische Transportprozesse dar. [2]

Die Geschwindigkeiten dieser einzelnen Teilschritte sind sehr unterschiedlich und hängen von verschiedenen Parametern ab. Einfluss haben lokale Temperatur- und Konzentrationsverläufe, Strömungseigenschaften, sowie physikalische Eigenschaften des Katalysators. [4]

Der langsamste Teilschritt der heterogenen Katalyse ist der geschwindigkeitsbestimmende oder limitierende Schritt. Ist also bei einem Stoffaustausch-/Reaktionsprozess ein Teilwiderstand ausgeprägt, wird dieser langsamste Schritt den Gesamtprozess und somit die Geschwindigkeit des Prozesses bestimmen. [2]

Man unterscheidet prinzipiell zwischen dem Gebiet der Filmdiffusion (Stofftransportgebiet), der Porendiffusion (stellt die innere Oberfläche des Katalysators dar) und dem kinetischen Gebiet (Reaktion, sowie Adsorption und Desorptionsschritt). Um sich mit der Thematik der Reaktormodellierung näher befassen zu können, ist es wichtig die einzelnen Bereiche getrennt voneinander näher zu erläutern und sich mit den Teilgebieten der chemischen Reaktionstechnik sowie Stofftransportvorgängen näher zu befassen.

1.5. Mikrokinetik

Die Teilschritte 3, 4, 5 in Abbildung 3 (Adsorption, Reaktion, Desorption) können nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Diese stellen die Mikrokinetik dar.

1.5.1. Adsorption

Die Adsorption stellt die Vorstufe zur eigentlichen chemischen Reaktion am Katalysator dar. Prinzipiell unterscheidet man bei der Adsorption zwischen der Physisorption (durch Van der Waals Kräfte) und der Chemisorption (chemische Bindung zwischen Katalysator und Edukten), wobei die Chemisorption eine wichtigere Rolle in der heterogenen Katalyse spielt.

Bei der Physisorption wird das Gleichgewicht schon bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Für die Chemisorption ist eine höhere Aktivierungsenergie notwendig und bei höheren Temperaturen läuft sie schneller ab. Beide Arten sind stark druckabhängig. Weiteres spielt bei der Physisorption nur die Größe der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Die Chemisorption ist hingegen viel spezifischer, die unterschiedlichen Materialien nehmen Einfluss, aber auch die Art der Oberfläche ist entscheidend (Ecken, Kanten, Gitterdefekte). Da heterogene Reaktionen sehr komplex sind, kann nicht gefolgert werden, dass gute Adsorbenten auch gute Katalysatoren sind. [2]

Die nun folgenden Adsorptionsgesetze stellen die Grundlage für Geschwindigkeitsansätze heterogen katalysierter Reaktionen dar. Sorptionsisothermen werden zur Darstellung herangezogen, die die Sorption eines Stoffes an einer Oberfläche bei konstanter Temperatur beschreiben. [2]

Freundlich – Gleichung

Die Freundlich – Gleichung beschreibt die Beladung einer Sorptionsoberfläche. Aus Experimenten kann begründet werden, dass bei größerem Gesamtdruck mehr Gas von einem Feststoff adsorbiert werden kann. Dies zeigt die folgende Gleichung. [2]

$$c_A = \alpha \cdot p_A^n \quad (1)$$

| | |
|----------|---|
| c_A | Konzentration des adsorbierten Gases |
| p_A | Partialdruck des adsorbierten Gases unter Gleichgewichtsbedingung |
| α | empirische Konstante |
| n | Bruch zwischen 0 und 1 |

Langmuir – Gleichung

Langmuir stellt die Konzentration als Funktion des Druckes folgendermaßen dar: [2]

$$c_A = \frac{a \cdot b \cdot p_A}{1 + b \cdot p_A} \quad (2)$$

| | |
|--------|-----------------------|
| a, b | empirische Konstanten |
|--------|-----------------------|

Diese Adsorptionsisotherme steigt, bis zu einer bestimmten adsorbierten Menge an, bis zu einem Bereich monomolekularer Bedeckung (jedes aktive Zentrum kann nur ein Molekül binden). [2,4]

Langmuir - Isotherme

Im Folgenden wird nun die Langmuir – Gleichung auf Grundlage der Chemisorption an aktiven Zentren hergeleitet. Langmuir ging von der Annahme einer energetisch homogenen Katalysatoroberfläche aus, d.h. auf der Feststoffoberfläche befindet sich eine gleichbleibende Anzahl an aktiven Zentren, die chemisch und energetisch gleichwertig sind und stöchiometrische Reaktionen eingehen und jedes aktive Zentrum kann nur ein Molekül binden (monomolekulare Bedeckung). [2,4]

Prinzipiell kann zwischen drei unterschiedlichen Fällen von Adsorption unterschieden werden, der assoziativen, der dissoziativen und der konkurrierenden Adsorption. Während bei der assoziativen Adsorption alle Atombindungen im Adsorbatmolekül erhalten bleiben, werden bei der dissoziativen die Bindungen im Adsorbatmolekül gespalten und einzelne Fragmente nur an der Katalysatorfläche gebunden. Bei der konkurrierenden Adsorption konkurrieren zwei Spezies um ein aktives Zentrum. Für die einzelnen Fälle gelten unterschiedliche Gleichungen. Die exakte Herleitung kann im Anhang A nachgelesen werden. [3]

Assoziativ:



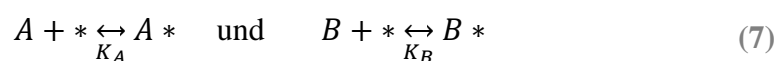
$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A} \quad (4)$$

Dissoziativ:



$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_{A_2} \cdot p_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot p_{A_2}}} \quad (6)$$

Konkurrierend:



$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad \text{und} \quad \theta_B = \frac{K_B \cdot p_B}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad (8)$$

| | |
|---------------------|--|
| K_A | Adsorptionsgleichgewichtskonstante ($K_A = k_{\text{adsorbiert}}/k_{\text{desorbiert}} = (k_A^+)/(k_A^-)$) |
| A | Molekül, das mit einem freien Platz an der Katalysatoroberfläche reagiert |
| θ_x | Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche mit Reaktand X ($\theta_x = n_{\text{belegt}}/n_{\text{ges}}$) |
| n_{belegt} | Anzahl der durch adsorbierten Moleküle belegten Adsorptionsplätze |
| n_{ges} | Anzahl aller vorhandenen Adsorptionsplätze |

Die Konstanten k^+ und k^- stellen eigentlich Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dar. In dem Falle der Adsorption stellt diese aber eine Elementarreaktion dar, d.h. die eigentliche Adsorption wird durch eine Reaktion ausgedrückt.

Abbildung 4 zeigt verschiedene Langmuir Adsorptionsisothermen für assoziative Adsorption bei unterschiedlichen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten. Es ist ersichtlich, dass bei höherem Partialdruck die Beladung gegen 1 (vollkommene Beladung) hin steigt. Auch bei größeren Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ist die Beladung höher, da dann die Moleküle stärker an die aktiven Zentren gebunden werden. [4]

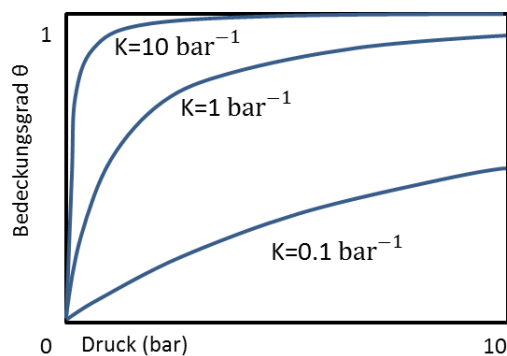


Abbildung 4: Langmuir Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten [3]

Diese Gleichungen für die Adsorption bilden die Basis für das Erstellen der Geschwindigkeitsansätze.

Nach der chemischen Reaktion muss sich das Produkt wieder vom Katalysator lösen und das aktive Zentrum freigeben. Dieser Schritt wird dann als Desorption bezeichnet. Die Desorption kann analog der Adsorption behandelt werden.

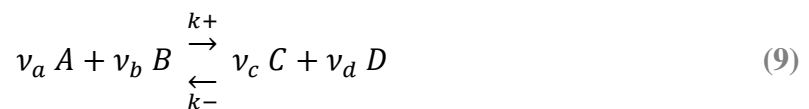
1.5.2. Reaktionskinetik und Oberflächenreaktion

In diesem Abschnitt wird die Kinetik der katalytischen Reaktion vereinfacht dargestellt. Der katalytische Prozess ist aufgebaut durch eine Folge von elementaren Schritten, die einen speziellen Zyklus formen. Eine Entscheidung zu treffen, welche Zwischenschritte

ausschlaggebend sind und deshalb berücksichtigt werden müssen, ist nicht immer möglich. Eine Berücksichtigung aller Elementarschritte einer Reaktion ist sehr komplex, weshalb eine exakte Modellierung der Reaktionskinetik in den meisten Fällen nicht möglich ist. [3]

Um die chemische Reaktion, die an einer Stelle am Katalysator abläuft, besser verstehen zu können, ist es wichtig die Reaktionskinetik zu erläutern. Die Kinetik bildet den Rahmen für eine nähere Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit und ermöglicht es somit den Umsatz einer Reaktion mit Reaktionsmechanismen zu verbinden, die erläutern sollen, wie Moleküle über Zwischenzustände zu den Endprodukten reagieren. [3] Unter dem Mechanismus einer chemischen Reaktion versteht man die elementaren Prozesse, die zur Umwandlung der Ausgangsprodukte in die Endprodukte führen. Die Untersuchung dieser Mechanismen befasst sich mit den Zwischenzuständen, die bei einer Reaktion durchlaufen werden. Die Reaktionskinetik beschäftigt sich dem zufolge mit dem Ablauf chemischer Reaktionen und untersucht Prozessparameter, die die Reaktion beeinflussen, wie beispielsweise Temperatur, Druck, Konzentration, Lösungsmittel, Zusatzstoffe oder die Struktur der Reaktanden. Aus diesen Einflussgrößen kann man Rückschlüsse auf den globalen Reaktionsmechanismus treffen. [1, 5]

Es ist nun von besonderer Wichtigkeit einige Begriffe in der Reaktionstechnik näher zu erläutern. Dazu betrachte man eine homogene Reaktion bei konstantem Volumen und isothermen Reaktionsbedingungen nach der folgenden Reaktionsgleichung [3]:



Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist definiert als die Änderung der Konzentration der Reaktionspartner mit der Zeit [3]:

$$r = -\frac{1}{v_a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{v_b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{v_c} \cdot \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{v_d} \cdot \frac{dc_D}{dt} \quad (10)$$

- v_x Stöchiometrische Koeffizienten
- c_x Konzentration der Reaktionspartner X

Wenn die Reaktion in der Gasphase stattfindet, kann die Konzentration durch den Partialdruck ($c_A \propto p_i/p^0$, wobei der Referenzdruck $p^0 = 1 \text{ bar}$ beträgt) ersetzt werden. In diesem Fall ergeben sich die folgenden Gleichungen: [3]

$$r \propto -\frac{1}{\nu_a \cdot p^0} \cdot \frac{dp_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_b \cdot p^0} \cdot \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{\nu_c \cdot p^0} \cdot \frac{dp_C}{dt} = \frac{1}{\nu_d \cdot p^0} \cdot \frac{dp_D}{dt} \quad (11)$$

Eine Elementarreaktion reagiert in einem Schritt, der nicht weiter in Unterschritte unterteilt werden kann. Die Reaktionsrate kann dann durch folgende Gleichung gegeben sein: [3]

$$r = k^+ \cdot c_A^{\nu_a} \cdot c_B^{\nu_b} - k^- \cdot c_C^{\nu_c} \cdot c_D^{\nu_d} = r^+ - r^- \quad (12)$$

$k^{+,-}$ Reaktionsgleichgewichtskonstante der Hin- und Rückreaktion

In vielen Fällen ist unbekannt, wie eine komplexe Reaktion im Detail abläuft, weshalb man oft auch einfache Potenzansätze als Funktion der Konzentration oder des Partialdrucks zur Beschreibung finden kann. [3]

$$-r = k \cdot c_A^{na} \cdot c_B^{nb} \cdot c_C^{nc} \cdot c_D^{nd} \quad (13)$$

$$-r = k \cdot p_A^{na} \cdot p_B^{nb} \cdot p_C^{nc} \cdot p_D^{nd} \quad (14)$$

Als Ordnung n der Reaktion wird die Summe der Exponenten aus dem Zeitgesetz (na, nb, \dots) bezeichnet. Die Reaktionsordnungen der einzelnen Komponenten können folgendermaßen berechnet werden: [3]

$$n_x = \frac{\partial(\ln(r))}{\partial(\ln(c_x))} \quad \text{oder} \quad n_x = p_x \frac{\partial(\ln(r))}{\partial(\ln(p_x))} \quad (15)$$

Die Konstante k wird Reaktionsgeschwindigkeitskonstante genannt. Je nachdem welche Reaktion vorliegt, kann sie unterschiedliche Einheiten aufweisen. Im Allgemeinen hat sie die Einheit [Konzentration $^{1-n}$ ·Zeit $^{-1}$], d.h. [mol $^{1-n}$ ·s $^{-1}$]. Für eine Reaktion erster Ordnung ergibt sich somit eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k von [1/s].

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erhält man meist über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Eine Erhöhung der

Temperatur hat meist die Beschleunigung einer Reaktion zur Folge. Zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wird die Gleichung von Arrhenius verwendet: [4]

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (16)$$

| | |
|-------|---|
| A | Stoßfaktor, Aktionskonstante, Frequenzfaktor, Häufigkeitsfaktor |
| E_A | Aktivierungsenergie nach Arrhenius |
| T | Absolute Temperatur |
| R | Allgemeine Gaskonstante |

Es ist auch üblich die Gleichung in ihrer linearen bzw. logarithmischen Form darzustellen:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (17)$$

Eine andere Darstellung erweitert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um einen Faktor, der die Belegung der Oberfläche des Katalysators berücksichtigt. Somit wird durch die Arrhenius-Beziehung wie in Gleichung (18) nicht nur die chemische Gasphasen-Reaktion, sondern die eigentliche Oberflächenreaktion berücksichtigt: [11]

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \cdot f_k(\theta) \quad (18)$$

Der Faktor $f_k(\theta)$ beschreibt die Änderung der Reaktionsrate durch den Einfluss der katalytischen Belegung und ist folgendermaßen definiert [11]:

$$f_k(\theta) = \prod_{j=1}^{Ns} \theta_j^{\mu_{jk}} \cdot e^{\frac{\epsilon_{jk} \cdot \theta_j}{R \cdot T}} \quad (19)$$

| | |
|-----------------|--|
| μ_{jk} | Änderung der Reaktionsordnung durch Bedeckung mit Spezies j |
| ϵ_{jk} | Änderung der Aktivierungsenergie durch Bedeckung mit Spezies j |

Die Bedeckung θ kann neben der Darstellung als Funktion des Partialdruckes und der Gleichgewichtskonstanten (Gleichung (4)) auch folgendermaßen definiert werden: [11]

$$\theta_i = \frac{c_{i,S} \cdot \sigma_i}{\Gamma_{cat}} \quad (20)$$

| | |
|----------------|---|
| $c_{i,S}$ | Oberflächenkonzentration |
| σ_i | Anzahl der durch Spezies i belegten Adsorptionsplätze |
| Γ_{cat} | Oberflächenplatzdichte der katalytischen Komponente |

Die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante können bei heterogenen Reaktionen auf unterschiedliche Bezugssysteme bezogen werden, die für die Modellierung eines Prozesses wichtig sind. [5]

Es gilt für die Annahme einer Reaktion erster Ordnung (n=1):

$$-r_A = -\frac{1}{V_{Gas}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k \cdot c_A \left[\frac{\text{mole A}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (21)$$

$$-r'_A = -\frac{1}{M_{Katalysator}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k' \cdot c_A \left[\frac{\text{mole A}}{\text{kg Katalysator} \cdot \text{s}} \right] \quad (22)$$

$$-r''_A = -\frac{1}{S_{Katalysator}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k'' \cdot c_A \left[\frac{\text{mole A}}{\text{m}^2 \text{ Katalysator} \cdot \text{s}} \right] \quad (23)$$

$$-r'''_A = -\frac{1}{V_{Katalysator}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k''' \cdot c_A \left[\frac{\text{mole A}}{\text{m}^3 \text{ Katalysator} \cdot \text{s}} \right] \quad (24)$$

$$r_A \cdot V_{Gas} = r'_A \cdot M_{Katalysator} = r''_A \cdot S_{Katalysator} = r'''_A \cdot V_{Katalysator} \quad (25)$$

$$k \cdot V_{Gas} = k' \cdot M_{Katalysator} = k'' \cdot S_{Katalysator} = k''' \cdot V_{Katalysator} \quad (26)$$

Zur Berechnung von k aus der Änderung der Konzentration mit der Zeit können die Geschwindigkeitsgleichungen integriert werden. [5]

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^n \quad (27)$$

Die integrierten Geschwindigkeitsgleichungen in Abhängigkeit von ihrer Ordnung mit der jeweiligen Dimension der Geschwindigkeitskonstante sind in Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1: Geschwindigkeitsgleichungen unterschiedlicher Ordnung [1]

| Ordnung n α β | Differentialgleichung | Integrierte Gleichung | Dimension von k |
|------------------|---|--|-------------------------------------|
| 0 0 0 | $-\left(\frac{1}{a}\right) \cdot \frac{dc_A}{dt} = k$ | $c_{A0} - c_A = a \cdot k \cdot t$ | $\frac{mol}{l \cdot s}$ |
| 1 1 0 | $-\left(\frac{1}{a}\right) \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$ | $\ln\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right) = a \cdot k \cdot t$ | $\frac{1}{s}$ |
| 2 2 0 | $-\left(\frac{1}{a}\right) \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2$ | $\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = a \cdot k \cdot t$ | $\frac{l}{mol \cdot s}$ |
| 2 1 1 | $-\left(\frac{1}{a}\right) \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$ | $\left(\frac{1}{a \cdot c_{B0} - b \cdot c_{A0}}\right) \cdot \ln\left(\frac{c_{A0} \cdot c_B}{c_{B0} \cdot c_A}\right) = k \cdot t$ | $\frac{l}{mol \cdot s}$ |
| n n 0 (n≠1) | $-\left(\frac{1}{a}\right) \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^n$ | $\frac{1}{n-1} \cdot \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}}\right) = a \cdot k \cdot t$ | $\frac{l^{n-1}}{mol^{n-1} \cdot s}$ |

Neben dieser einfachen Beschreibung der globalen Reaktionskinetik der chemischen Oberflächenreaktion existieren noch komplexere Mechanismen, die die einzelnen Elementarreaktionen näher betrachten. Es werden in dieser Arbeit jedoch nur die einfachsten Mechanismen betrachtet, zu denen der Langmuir-Hinshelwood und der Eley-Rideal Mechanismus zählen. Weitere detaillierter Mechanismen können in *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* von Chorkendorff und Niemantsverdriet [3] nachgelesen werden.

Für eine Oberflächenreaktion der Form $A + B \xrightarrow{\text{Katalysator}} C$ sollen nun die folgenden beiden Mechanismen näher erläutert werden:

1.5.2.1. Langmuir-Hinshelwood Mechanismus (1921)

Dieser Mechanismus ist einer der am häufigsten verwendeten Mechanismen und geht von der Annahme aus, dass beide Edukte an der Katalysatoroberfläche an aktiven Zentren adsorbiert werden, bevor die Reaktion zwischen benachbarten chemisorbierten Molekülen stattfindet. Die Reaktanden reagieren also im chemisorbierten Zustand an der Oberfläche, an der auch das Produkt adsorbiert wird, das anschließend wieder desorbiert werden muss. [2, 3] In der folgenden Reaktion sind A und B Reaktanden und C das Produkt. Der Index * beschreibt den adsorbierten Zustand. Schematisch sind die Schritte auch in der folgenden Abbildung ersichtlich:

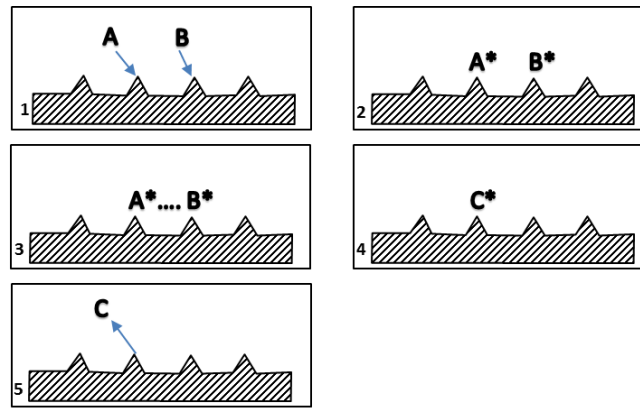
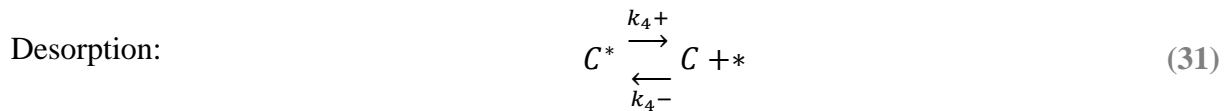
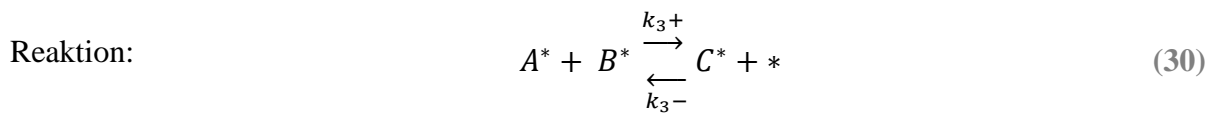
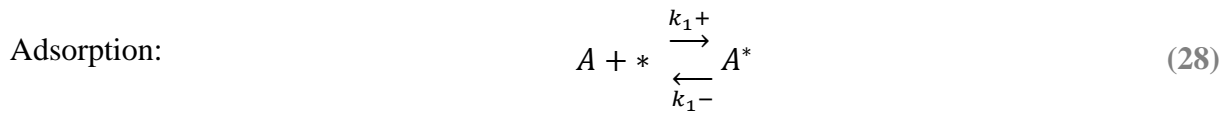


Abbildung 5: Langmuir-Hinshelwood Mechanismus [2]

Es ergeben sich die folgenden Reaktionsgleichungen: [3]



Für jeden dieser Schritte gibt es eine korrespondierende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung: [3]

$$r_1 = k_1^+ \cdot p_A \cdot \theta_* - k_1^- \cdot \theta_A \quad (32)$$

$$r_2 = k_2^+ \cdot p_B \cdot \theta_* - k_2^- \cdot \theta_B \quad (33)$$

$$r_3 = k_3^+ \cdot \theta_A \cdot \theta_B - k_3^- \cdot \theta_C \cdot \theta_* \quad (34)$$

$$r_4 = k_4^+ \cdot \theta_C - k_4^- \cdot p_C \cdot \theta_* \quad (35)$$

Die Anzahl der aktiven Zentren bleibt konstant: [3]

$$\theta_* + \theta_A + \theta_B + \theta_C = 1 \quad (36)$$

θ_x Bedeckungsgrad der Oberfläche der jeweiligen Komponente

θ_* stellt den Anteil der freien Oberflächenplätze am Katalysator dar, die eine katalytische Aktivität aufweisen. Je größer die Menge an aktiver Komponente auf einem Katalysator ist, desto mehr aktive Zentren (d.h. freie Oberflächenplätze) können von Molekülen belegt werden und desto größer ist die Aktivität des Katalysators. Es ist jedoch anzumerken, dass nicht unbegrenzt aktive Substanz auf eine Katalysatoroberfläche aufgebracht werden kann. Ab einem gewissen Zeitpunkt ergibt sich eine Sättigung der Katalysatoroberfläche und es können keine weiteren freien Plätze zur Verfügung gestellt werden.

Im Gleichgewicht ist die Reaktionsrate $r = 0$ (Steady-State-Assumption) und es kann aus der Gleichung (32) folgendes abgeleitet werden:

$$\frac{k_1^+}{k_1^-} = \frac{\theta_A}{p_A \cdot \theta_*} = K_1 \quad (37)$$

Die Gleichgewichtskonstante kann allgemein und als Funktion der Temperatur folgendermaßen definiert werden: [3,10]

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{R \cdot T}\right) = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \quad (38)$$

ΔG^0 Gibbs Energie unter Standardbedingungen

ΔS^0 Standardentropie

ΔH^0 Standardenthalpie

a_i Aktivität

Die Gibbs'sche Freie Energie unter Standardbedingungen kann unter Verwendung chemischer Potentiale μ_i^0 unter Standardbedingungen berechnet werden:

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i^0 \quad (39)$$

Die Aktivitäten können auch als Funktion des Druckes definiert werden, wenn ideale Gasmischungen betrachtet werden, oder der Konzentration im Falle von idealen Lösungen:[3]

$$K(T) = \frac{k^+}{k^-} = \frac{p_C^{v_c} \cdot p_D^{v_d}}{p_A^{v_a} \cdot p_B^{v_b}} (p^0)^{v_a+v_b-v_c-v_d} = \frac{c_{C,eq}^{v_c} \cdot c_{D,eq}^{v_d}}{c_{A,eq}^{v_a} \cdot c_{B,eq}^{v_b}} \quad (40)$$

1.5.2.2. Eley-Rideal Mechanismus (1943)

Eine andere Art von Mechanismus ist der Eley-Rideal Mechanismus. Hier reagiert einer der Reaktanden direkt aus der Gasphase mit einem bereits adsorbierten Reaktanden, ohne selbst adsorbiert worden zu sein. Das entstandene Produkt wird wieder von der Oberfläche desorbiert. Diese Art von Mechanismus kommt jedoch sehr selten vor. [3]

1.6. Makrokinetik

Spielen auch die Teilschritte 1, 2, 6, 7 in Abbildung 3 (Filmdiffusion und Porendiffusion) eine Rolle, so spricht man von der Makrokinetik.

1.6.1. Filmdiffusion (Äußerer Stofftransport)

Der Stofftransport im Film vom Inneren des Gasstroms zur äußeren Oberfläche des Katalysators kann den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Zur Modellierung des äußeren Stofftransportes werden die Grundlagen des Stofftransportes in Gasströmen herangezogen, das aus der Literatur bekannte Filmmodell.

Die pro Zeiteinheit durch den Film transportierte Stoffmenge $\dot{n}_{1,Film}$ der Komponente 1 kann im stationären Zustand folgendermaßen dargestellt werden [4]:

$$\dot{n}_{1,Film} = A_p \cdot r_{Film} \quad (41)$$

Wobei für die Reaktionsgeschwindigkeit r_{Film} gilt [4]:

$$r_{Film} = \beta_{gas} \cdot (c_{1g} - c_{1s}) \quad (42)$$

- A_p äußere Oberfläche des Katalysators
- β_{gas} Stoffübergangskoeffizient in der Gasphase
- Δc Differenz der Konzentration im Strömungskern c_{1g} und an der Oberfläche c_{1s}

Der Stoffübergangskoeffizient β_{gas} wird deutlich von den Strömungsbedingungen beeinflusst und wird aus der dimensionslosen Sherwood-Zahl (Sh) ermittelt. Diese wiederum kann aus unterschiedlichen Ansätzen aus der dimensionslosen Reynolds (Re) - und Schmidt-Zahl (Sc) errechnet werden. [4]

Sherwood:
$$Sh = \frac{\beta_{gas} \cdot d_h}{D_{12}} \quad (43)$$

d_h hydraulischer Durchmesser

D_{12} molekularer Diffusionskoeffizient eines binären Gasgemisches

Reynolds:
$$Re = \frac{u \cdot d_h}{\nu_f} \quad (44)$$

u mittlere effektive Strömungsgeschwindigkeit

ν_f kinematische Zähigkeit

Schmidt:
$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{12}} \quad (45)$$

Für die Berechnung der Sherwood-Zahl können zahlreiche Korrelationen in Abhängigkeit vom Strömungsregime (laminar, turbulent) oder der Art des Katalysators, der durchströmt wird (Schüttgutkatalysator, Wabenkatalysator) in der Literatur nachgelesen werden.

1.6.2. Porendiffusion (Innerer Stofftransport)

Einen Einfluss auf den Gesamtprozess kann auch die Porendiffusion bewirken. Dabei müssen die Reaktanden erst durch die Poren ins Innere des Katalysators hinein diffundieren, um dort adsorbiert zu werden und nach der darauf folgenden Desorption wieder aus dem Katalysator heraus diffundieren. Durch eine kleinere definierte Porenöffnung, vor allem aber Porenlänge kann diese Erscheinung zwar minimiert werden, jedoch kann sie nicht so weit verkleinert werden, dass die Porendiffusion zur Gänze verschwindet. [1, 4]

Der einphasige Stofftransport in porösen Systemen ist durch unterschiedliche Diffusionsphänomene gekennzeichnet. Es lassen sich aufgrund unterschiedlicher Porendurchmesser Mikro- (< 2 nm), Meso- und Makroporen (> 50 nm) unterscheiden. In Makroporen können sich mehrere zehntausend Moleküle befinden, weshalb diese sich in den

Poren wie die Bulksubstanz verhalten. Auch hat der Aufbau der Porenwand keinen besonderen Einfluss, da das Volumen im Verhältnis zur Oberfläche der Poren relativ klein ist. Mikroporen enthalten nur noch Cluster von Molekülen und somit spielt auch die Porenwand eine Rolle. Mesoporen liegen genau zwischen Mikro und Makroporen, weshalb Übergänge der Zustände gut zu erkennen sind. [7]

Die innere Oberfläche, die Porenform, sowie die Porosität des Washcoats im Falle eines Wabekatalysators oder der Katalysatorpartikel im Falle einer Schüttung spielen eine entscheidende Rolle bei der Gestaltung von Katalysatoren. Ist die Pore klein genug, dann kann der Stofftransport in der Pore durch unterschiedliche Mechanismen erfolgen, je nach Porengröße existiert etwa die laminare Strömung im Porenraum, die freie Gasdiffusion in Makroporen, die Knudsen-Diffusion in kleinen Poren oder die Oberflächendiffusion in Mikroporen. Besondere Bedeutung haben die Knudsen-Diffusion und die freie Gasdiffusion und werden daher näher betrachtet. [7]

Der Mechanismus einer Diffusion in einer Pore hängt von der freien Weglänge Λ der Moleküle ab. Als Entscheidungshilfe, welche Art der Diffusion vorliegt, wird die Knudsen-Zahl Kn definiert: [7]

Knudsen:
$$Kn = \frac{\Lambda}{d_p} \quad (46)$$

d_p Durchmesser Pore

Unter der mittleren freien Weglänge Λ versteht man die Strecke, die ein Gasteilchen im Mittel zurücklegt, bevor es mit einem anderen Teilchen zusammenstößt. [26]

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot d_m^2}} \cdot \frac{1}{c \cdot N_A} \quad (47)$$

d_m Moleküldurchmesser

c molare Konzentration

N_A Avogadrokonstante

Als Entscheidungskriterium gilt, ob die freie Weglänge der Moleküle größer oder kleiner als der Porendurchmesser ist. Im Fall $Kn < 1$ ist die freie Weglänge der Moleküle kleiner als

der Porendurchmesser, es findet freie Gasdiffusion statt und die Diffusion wird durch den molekularen Transport bestimmt. Es gilt das Fick'sche-Gesetz: [7]

$$\dot{n}_i = -D_{eff,G} \cdot \frac{dc_x}{dz} \quad (48)$$

$D_{eff,G}$ effektiver Diffusionskoeffizient

z Diffusionslänge

Für die Darstellung der Porendiffusion ist es wichtig den richtigen Diffusionskoeffizienten zu verwenden. So verwendet man statt dem molekularen Diffusionskoeffizienten den effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{eff,G}$ des umströmten Gases in der porösen Struktur. [5]

$$D_{eff,G} = \frac{\varepsilon \cdot D_{12}}{\tau} \quad (49)$$

D_{12} molekularer Diffusionskoeffizient des binären Gasgemisches

ε Porosität der inneren Oberfläche

τ Tortuosität (experimentell bestimmbar; liegt meist zwischen 2 und 10)

Bei sehr großen Poren nehmen ε und τ die Werte 1 an. Somit nähert sich für große Poren (innere Oberfläche kann dann als äußere Oberfläche des Katalysatorkorns verstanden werden) der Diffusionskoeffizient an den molekularen Diffusionskoeffizienten des binären Gasgemisches an.

Im Fall $Kn > 1$ findet Knudsen-Diffusion statt. Die Moleküle stoßen dann häufiger mit der Porenwand zusammen, als mit anderen Molekülen und dieser Zustand lässt sich dann mit der kinetischen Gastheorie beschreiben. Es ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten: [7]

$$D_{Kn} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{d_p}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot MG}} \quad (50)$$

MG Molekulargewicht der Gasmischung

Der Diffusionskoeffizient ist also vom Porendurchmesser abhängig, wodurch sich die Sachlage erschwert, wenn sich der Porendurchmesser während einer Reaktion in den Poren verändert, z.B. durch Anlagerung von unerwünschtem Material. Laufen im porösen Körper noch heterogene Reaktionen ab, kann die erzeugte Gasmenge so groß werden, dass sich im Inneren ein Gradient des Gesamtdruckes ergibt, der in den Poren eine Strömung hervorruft,

die sogenannte Darcy Strömung, es tritt Konvektion auf. Es ergibt sich der folgende Diffusionskoeffizient: [7]

$$D_{eff,Darcy} = \frac{d_p^2 \cdot p_i \cdot \varepsilon}{32 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta p_i} \quad (51)$$

1.6.3. Porendiffusion mit chemischer Reaktion

Zur näheren Anschauung der Porendiffusion betrachte man nun eine Reaktion erster Ordnung der Form $A \rightarrow \text{Produkt}$ für die der Geschwindigkeitsansatz $-r_A'' = -(1/S) \cdot (dN_A/dt) = k'' \cdot c_A$ gilt. Wie in der folgenden Abbildung ersichtlich, diffundiert der Reaktand A in die Pore, wobei die Reaktion an der Porenwand alleine abläuft. Durch die Reaktion an der Porenwand, nimmt mit fortschreitender Porenlänge die Konzentration in der Pore ab. [5]

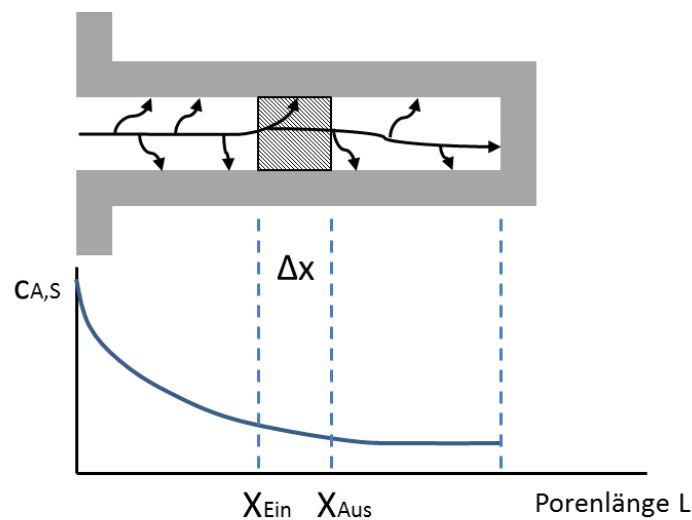
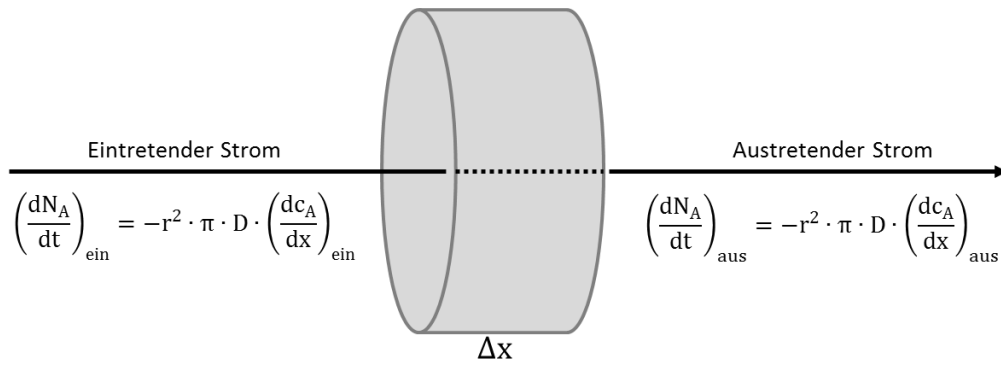


Abbildung 6: Konzentrationsabnahme in der Pore durch die Oberflächenreaktion [5]

Eine Massenbilanz über das Bilanzgebiet unter stationären Bedingungen ist gegeben als [5]:

$$\text{Eintrittsstrom} - \text{Austrittsstrom} - \text{Abnahme durch Reaktion} = 0 \quad (52)$$

In Abbildung 7 ist die Massenbilanz in einem gewissen Abschnitt der Pore noch einmal im Detail ersichtlich.



Reaktion von A an
der Oberfläche $-\left(\frac{1}{S}\right) \cdot \left(\frac{dN_A}{dt}\right) = k'' \cdot 2 \cdot r \cdot \pi \cdot \Delta x \cdot c_A$

Abbildung 7: Stoffbilanz in Katalysatorpore für Abschnitt Δx [5]

Aus der Stoffbilanz folgt: [5]

$$-r^2 \cdot \pi \cdot D \cdot \left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{\text{ein}} + r^2 \cdot \pi \cdot D \cdot \left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{\text{aus}} - k'' \cdot c_A \cdot (2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Delta x) = 0 \quad (53)$$

Nach Umformen und Kürzen folgt:

$$\frac{\left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{\text{aus}} - \left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{\text{ein}}}{\Delta x} - \frac{2 \cdot k''}{r \cdot D} \cdot c_A = 0 \quad (54)$$

Mit der Annahme, dass der Abschnitt Δx gegen Null geht, folgt:

$$\left(\frac{d^2c_A}{dx^2}\right) - \frac{2 \cdot k''}{r \cdot D} \cdot c_A = \left(\frac{d^2c_A}{dx^2}\right) - \frac{k}{D} \cdot c_A = 0 \quad (55)$$

Diese Gleichung stellt eine lineare Differentialgleichung mit der folgenden allgemeinen Lösung dar:

$$c_A = A \cdot e^{m \cdot x} + B \cdot e^{-m \cdot x} \quad (56)$$

Wobei:

$$m = \sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{2 \cdot k''}{r \cdot D}} \quad (57)$$

Um die beiden Konstante A und B bestimmen zu können, müssen für das vorliegende System Annahmen getroffen werden. Am Eingang der Pore bei $x = 0$ folgt für die Konzentration $c_A = c_{A,S}$. Es besteht auch kein Fluss am inneren Ende der Pore, weshalb angenommen werden kann, dass an der Stelle $x = L$ die Konzentrationsänderung $(dc_A)/dx = 0$ ist.

Für die beiden Konstanten gilt somit:

$$A = \frac{c_{A,S} \cdot e^{-m \cdot L}}{e^{m \cdot L} + e^{-m \cdot L}} \quad (58)$$

$$B = \frac{c_{A,S} \cdot e^{m \cdot L}}{e^{m \cdot L} + e^{-m \cdot L}} \quad (59)$$

Daraus folgt durch Umformen und Lösen der Gleichung die folgende Konzentrationsänderung von A in der Pore: [5]

$$\frac{c_A}{c_{A,S}} = \frac{e^{m \cdot (L-x)} + e^{-m \cdot (L-x)}}{e^{m \cdot L} + e^{-m \cdot L}} = \frac{\cosh(m \cdot (L-x))}{\cosh(m \cdot L)} \quad (60)$$

| | |
|-----------|---|
| c_A | tatsächliche Konzentration |
| $c_{A,S}$ | Oberflächenkonzentration |
| L | charakteristische Länge (hier Porenlänge) |

Der dimensionslose Parameter ϕ wird als Thiele - Modulus bezeichnet.

$$\phi = m \cdot L \quad (= L \cdot \sqrt{\frac{k'''}{D}} \text{ für Reaktion 1. Ordnung}) \quad (61)$$

Je größer der Thiele - Modulus, desto schneller erfolgt eine Konzentrationsabnahme in der Pore und die Reaktion wird diffusionskontrolliert. [5] Dies ist in Abbildung 8 ersichtlich.

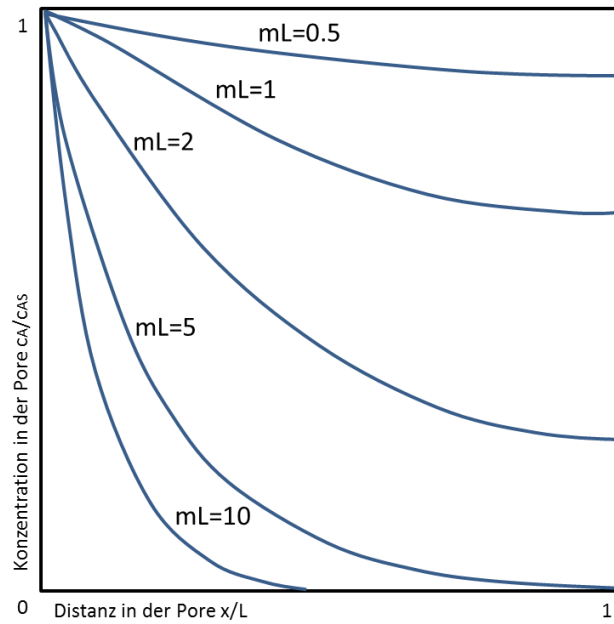


Abbildung 8: Abnahme der Reaktionskonzentration über die Porenlänge des Katalysators [5]

Auch mittels des Verhältnisses E [%] (Effectiveness factor) wird der Einfluss der Porendiffusion auf die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben. [5]

$$E = \frac{\text{tatsächliche mittlere Reaktionsgeschwindigkeit in der Pore } (r_{diff})}{\text{nicht diffusionsbehinderte Reaktionsgeschwindigkeit } (r)} \quad (62)$$

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt: [5]

$$E_{n=1} = \frac{c_A}{c_{A,S}} = \frac{\tanh(m \cdot L)}{m \cdot L} \quad (63)$$

Das Verhältnis E als Funktion des Thiele Moduls ist in Abbildung 9 dargestellt.

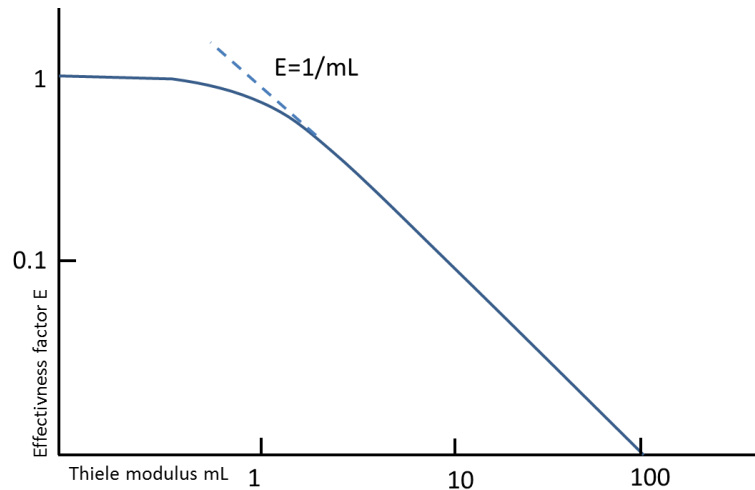


Abbildung 9: Faktor E als Funktion des Thiele Modulus für Ordnung $n=1$ [5]

Ist $mL < 0,4$, dann folgt für $E \sim 1$. Die Konzentration des Reaktanden nimmt kaum ab und deshalb ist Porendiffusion nicht der kontrollierende Faktor. Bei $mL > 4$ fällt die Konzentration schnell ab und Porendiffusion wird zum geschwindigkeitskontrollierenden Schritt.

1.7. Wichtige dimensionslose Kennzahlen der Reaktionstechnik

Die bereits erwähnten dimensionslosen Kennzahlen können durch zwei in der Reaktionstechnik wichtige Kennzahlen ergänzt werden. Dabei handelt es sich um die Damköhler – Zahl und die Bodenstein – Zahl.

Die Damköhler – Zahl erster Ordnung stellt eine dimensionslose Kennzahl der chemischen Reaktionstechnik dar. Sie ist folgendermaßen definiert: [9]

$$Da_1 = \frac{\text{Strömungsmechanische Verweilzeit}}{\text{Chemische Reaktionszeit}} = \frac{t}{\tau} \quad (64)$$

t Strömungsmechanische Verweilzeit

τ Chemische Reaktionszeit

Die Bodensteinzahl kommt ebenfalls aus der Reaktionstechnik, die als dimensionslose Kennzahl das Strömungsverhalten in einem Reaktor beschreibt. Dort kann es lokal zu Rück- und Quervermischungen der Volumenelemente kommen. Diese werden als Strömungsanomalien bezeichnet und verursachen verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten über den Querschnitt des Reaktors, die ähnlich einer Diffusion sind.

$$Bo = \frac{\text{Konvektionsstrom}}{\text{Dispersion}} = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad (65)$$

- u Strömungsgeschwindigkeit
- L Bezugslänge
- D_{ax} Axialer Dispersionskoeffizient

1.8. Zusammenfassung

Es kann zwischen dem Filmdiffusionsgebiet, dem Porendiffusionsgebiet und dem kinetischen Gebiet unterschieden werden, wobei in den dazwischenliegenden Bereichen ein Übergangsbereich herrscht. In der folgenden Abbildung sind Konzentrations- und Ortsverläufe dargestellt, die sich durch steigende Reaktionstemperatur ergeben.

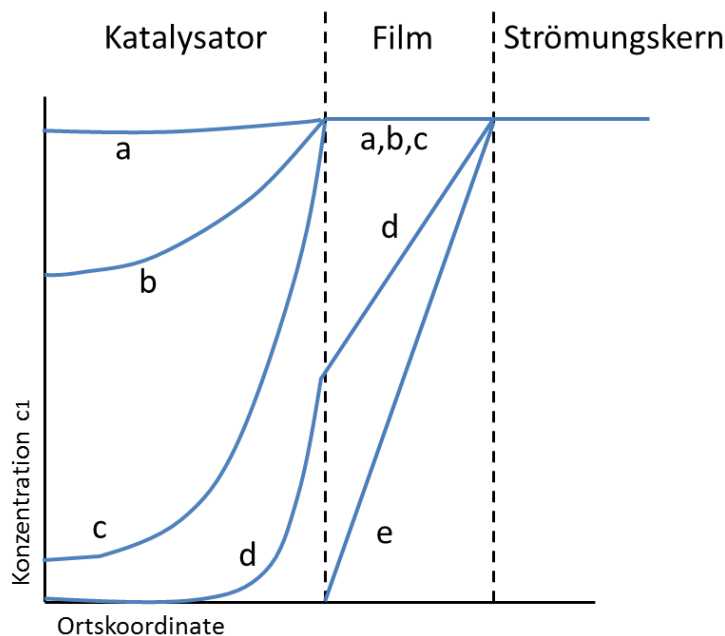


Abbildung 10: Ortsabhängige Konzentrationsprofile im Katalysator und im Film für steigende Reaktionstemperaturen von (a) bis (e) [4]

Die Reaktionstemperatur ist steigend in der Reihenfolge von (a) bis (e). Im kinetischen Bereich (a) herrscht eine niedrige Reaktionstemperatur. Die chemische Reaktion ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und ist langsam im Gegensatz zur Diffusion in den Poren und im Film. Deshalb ergibt sich nur im Katalysator ein schwacher Konzentrationsabfall, die Konzentration im Film ist mit der Konzentration in der Strömung gleich. Danach folgt der erste Übergangsbereich (b) bei höheren Reaktionstemperaturen, die eine Abnahme der Konzentration verursachen. Die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich und

gleichzeitig auch der Einfluss der Porendiffusion. Im Porendiffusionsbereich (c) ist Porendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Reaktion ist schnell, Filmdiffusion schneller und spielt keine Rolle. Die Porendiffusion hat einen starken Konzentrationsabfall zur Folge. Im zweiten Übergangsbereich (d) erfolgt die schnelle Reaktion in den äußeren Schichten des Katalysators, da auch die Porendiffusion sehr langsam ist. Bei höheren Temperaturen gelangt man schließlich in den Filmtransportbereich (e), wo die Reaktion schnell im Vergleich zur Diffusion in den Poren oder der Filmschicht ist. Die Reaktion läuft in diesem Fall nur mehr an der äußeren Oberfläche oder in der Gasphase ab, Porendiffusion fehlt total und der Transport durch den Film wird geschwindigkeitsbestimmend. [2,4]

Der Einfluss der Temperatur auf den Prozess ist auch in Abbildung 11 (a) und (b) ersichtlich.

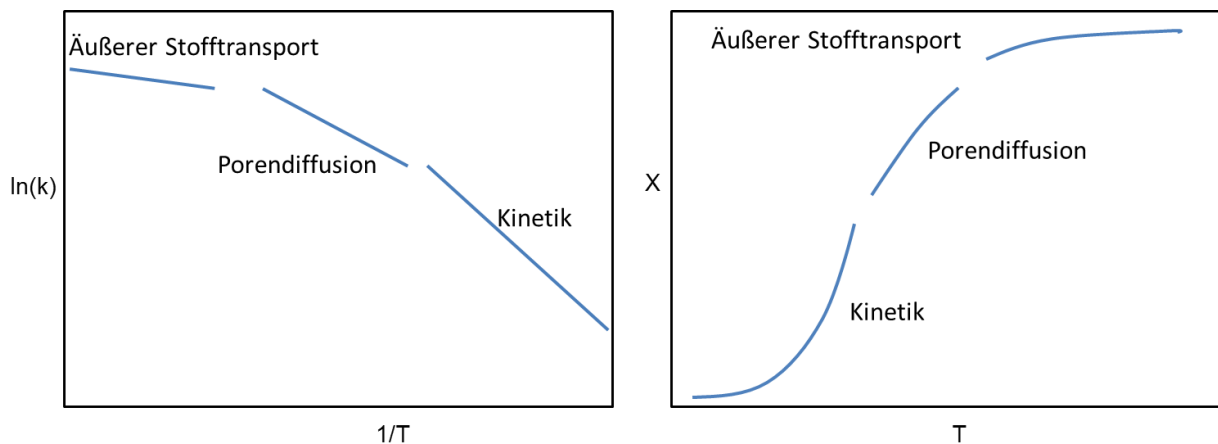


Abbildung 11: Unterschiedliche Regimes bei unterschiedlichen Temperaturen: (a) Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, (b) Umsatzkurve [6]

Im kinetischen Bereich steigt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit höherer Temperatur mit exponentiellem Verlauf nach Arrhenius an und auch im Bereich der Porendiffusion steigt die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls nach Arrhenius an. Im selben Zuge wird aber auch die Kurve des Konzentrationsverlaufes mit steigender Temperatur immer steiler, was zur Folge hat, dass weniger Katalysator wirken kann und deshalb die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich nicht so stark steigt, wie im kinetischen Bereich. Im Filmdiffusionsgebiet sieht man nur eine geringe Steigung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Erscheinung beruht auf der geringen Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in diesem Bereich, es kommt bereits an der äußeren Oberfläche des Katalysators zu einer vollen Umsetzung. [2]

Eine nähere Betrachtung der Übergänge der Regime ist auch in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Sie zeigt, wie in der Praxis ein Übergang der Regime erreicht werden kann.

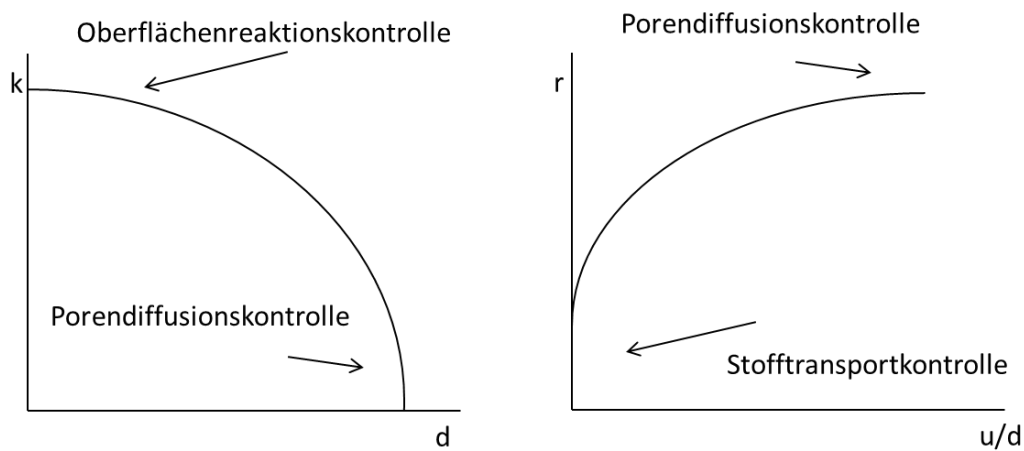


Abbildung 12: Übergang von Oberflächenreaktionskontrolle zu Porendiffusionskontrolle und von Stofftransportkontrolle zu Porendiffusionskontrolle [1]

Mit kleinerem Korndurchmesser wandert der Reaktionsort immer mehr zur Oberfläche aufgrund eines kürzeren Diffusionsweges. In diesem Fall werden Sorptionsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit zu den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten. Die Strömungsgeschwindigkeit hat keinen Einfluss mehr auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Erhöht man aber die Fluidphasengeschwindigkeit, so spielt der Stofftransport eine geringere Rolle und Porendiffusion kontrolliert die Reaktion. [1]

1.9. Deaktivierung von Katalysatoren

Katalysatoren weisen eine zeitabhängige Verminderung ihrer Aktivität auf, die je nach Katalysator und Prozessbedingungen unterschiedlichen Ursachen zugrunde liegen können, und als Katalysatoralterung oder Katalysatordeaktivierung bezeichnet wird. Aktivitätsminderung kann unterschiedliche Gründe haben, wie etwa Fouling (Verblockung durch Ansammlung unerwünschter Komponenten), thermische Belastung (Sintern), Vergiftung (chemische Veränderung oder Verbleib von unerwünschten chemischen Komponenten) oder Verlust (durch Abrasion oder mechanischen Abrieb). Ziel ist es, die Deaktivierung von Katalysatoren so gering wie möglich zu halten, oder sollte sie dennoch auftreten, eine bestmögliche Regeneration des Katalysators zu gewährleisten.

Eine der Hauptursachen für die Deaktivierung von Katalysatoren in der industriellen Abluftreinigung sind die Katalysatorvergiftung und hohe Betriebstemperaturen. Die

Katalysatorvergiftung hat chemische Ursachen, Katalysatorgifte sammeln sich an der Oberfläche an, sodass Gasmoleküle nicht an die aktiven Zentren gelangen können (z.B. H₂S, Pb, Hg, S, P). [2]

In Autoabgaskatalysatoren, bei denen oft Temperaturen von bis zu 1000°C herrschen, können die Auswirkungen hoher Temperaturen gravierend sein. Bei industriellen Abgaskatalysatoren, bei denen Temperaturen über 600°C eher seltener sind, können dennoch in gewissem Maße thermische Alterungseffekte auftreten, die eine Verminderung der Aktivität zur Folge haben und somit die gewünschten Umsätze nicht mehr erreicht werden können. [6]

Da im experimentellen Teil dieser Arbeit ein Augenmerk auf den Einfluss der thermisch verursachten Deaktivierung liegt, wird diese Thematik nun näher erläutert.

Thermische Alterung

Es ist erstrebenswert, dass die aktive Komponente am Träger bestmöglich dispers verteilt ist, sodass der Katalysator eine hohe Aktivität aufweist. Dieses Stadium ist jedoch bei hohen Temperaturen instabil und kann zu Kristallwachstum führen, sodass sich die dispers verteilte Oberfläche verschlechtert. Ein Sintervorgang in porösen Strukturen ist die Folge. Auch kann es bei höheren Temperaturen vorkommen, dass die aktive Komponente eine Reaktion mit dem Trägermaterial eingeht, was zum Verlust der inneren Oberfläche der porösen Struktur führen kann. [6]

Prinzipiell kann zwischen dem Sintern der aktiven Komponente und dem Sintern des Trägermaterials unterschieden werden. Eine hochdisperse katalytische Substanz strebt einen Zustand optimal definierter Kristalle an. Die einzelnen aktiven Zentren wachsen aufgrund thermischen Einflusses zusammen oder Kristallwachstum findet statt. Für beispielweise das Trägermaterial Al₂O₃ ist der Oberflächenverlust mit dem Wasserverlust bei höheren Temperaturen verbunden. Infolge dessen schwindet die innere Porenstruktur des Trägermaterials. Das Sintern lässt die Porenöffnung kleiner werden, weshalb Porendiffusion immer größeren Einfluss erhält, so lange bis die Poren völlig verschlossen sind und das aktive Material von den Gasmolekülen nicht mehr erreicht werden kann. Hohe Temperaturen können auch eine Reaktion der aktiven Komponente mit dem Trägermaterial verursachen. Somit kann ein Aktivitätsverlust die Folge sein. [6]

Die unterschiedlichen Arten der thermischen Alterung sind in Abbildung 13 ersichtlich. Die Abbildung links zeigt schematisch einen Monolithen auf dem aktive Pt-Zentren perfekt

dispers verteilt sind. Die Abbildung oben rechts stellt Sintern der katalytischen Komponente auf dem Katalysatorträger dar. In diesem Fall liegen viele nicht aktive Flächen am Katalysator vor, das aktive Material sammelt sich jedoch an bestimmten Orten an der Katalysatoroberfläche, bildet Cluster und weniger aktive Zentren können für die Oberflächenreaktion genutzt werden. In der Abbildung rechts unten ist das Sintern der Trägersubstanz dargestellt. Kanäle werden enger, sodass Moleküle gar nicht mehr in die Poren eindringen können.

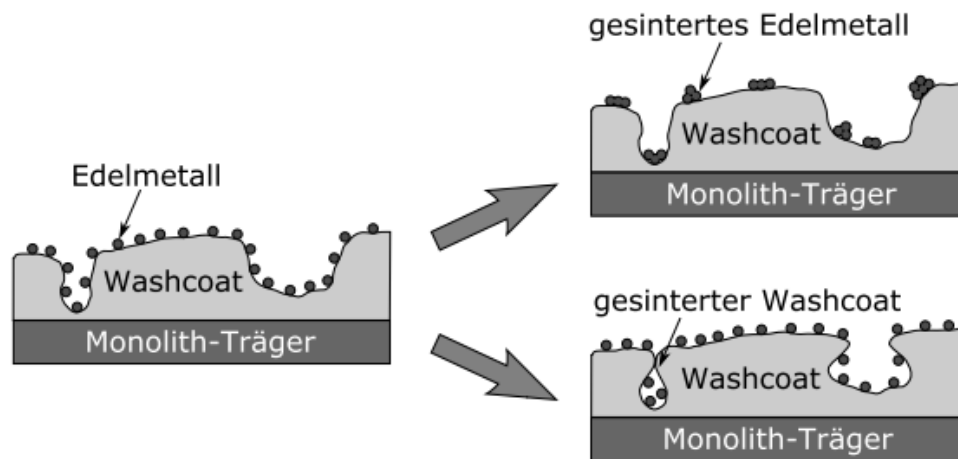


Abbildung 13: Thermische Alterung: Links: Ideal dispers verteilte aktive Substanz; Oben rechts: Sintern der aktiven Komponente; Unten rechts: Sintern der Trägersubstanz [35]

Der Einfluss der Alterung auf den Umsatz der Reaktion ist in der folgenden Temperatur-Umsatz - Kurve in Abbildung 14 ersichtlich.

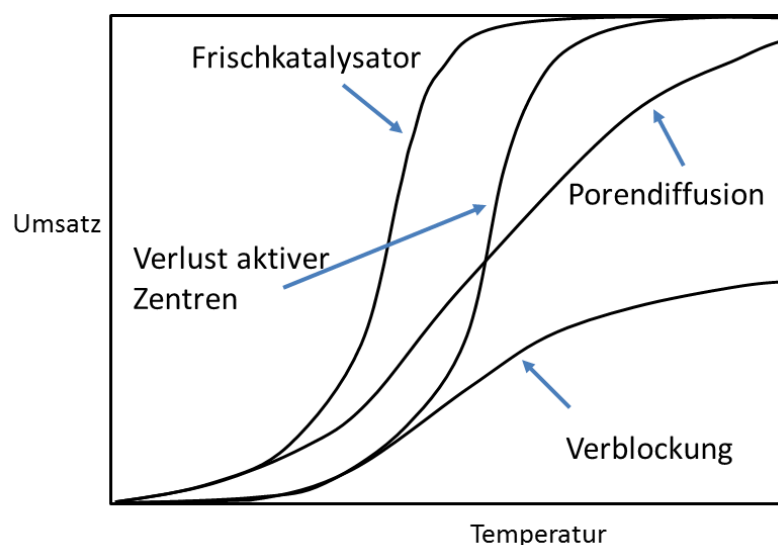


Abbildung 14: Änderung des Umsatzes für unterschiedliche Deaktivierungsvorgänge [6]

Sintern der aktiven Substanz kann zu einem Verlust der aktiven Zentren führen. Dadurch ändert sich der Verlauf der Kurve als ob die Belegung des Katalysators verringert werden würde (d.h. vor allem im kinetischen Bereich). Aufgrund von Sintern der aktiven Komponente und des Trägerkörpers können Poren enger werden und somit die Porendiffusion einen größeren Einfluss bekommen, wodurch die Kurve im mittleren Bereich aber auch in der Kinetik verringert wird. Werden Poren noch enger, dass sie im schlimmsten Fall sogar völlig verblockt sind und die aktiven Zentren nicht mehr wirksam sein können, dann sinkt der Umsatz enorm und vor allem die Kurve der Kinetik flacht stark ab.

3 Modellierung

Beschreibung der heterogenen Katalyse mittels mathematischer Modelle

Die nun folgende Modellierung soll die in der Theorie diskutierten Themen aufgreifen, um die einzelnen Regimes eines Katalysators abbilden zu können. Es ist sinnvoll die Teilschritte eines Prozesses von außen nach innen zu betrachten, d.h. zuerst die Filmdiffusion, dann die Porendiffusion und schlussendlich erst den kinetischen Bereich. Es ist auch vorteilhaft sich mit jenem Gebiet am intensivsten zu befassen, das den Bereich der Operation darstellt. In der Abgasreinigung sind vor allem hohe Umsätze ($> 90\%$), die bei hohen Temperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) ablaufen, interessant, da eine möglichst große Abtrennung der organischen Komponente aus dem Abgasstrom angestrebt wird. Man befindet sich dort dann meist in einem Zwischengebiet in dem Porendiffusion und äußerer Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend sind, aber auch der Einfluss der Kinetik ist in diesem Bereich nicht zu vernachlässigen.

Zur Reaktormodellierung werden der Wabenkatalysator und der Schüttgutkatalysator getrennt voneinander betrachtet.

3.1. Modellierung Wabenkatalysator

Katalytische Monolithe werden bevorzugt in der industriellen Abgasreinigung eingesetzt. Aufgrund ihres hohen Wärme- und Stofftransportes, ihrer hohen spezifischen Oberfläche und ihres leichten Scale-ups und geringen Druckverlustes zeigen sie Vorteile im Vergleich zu Schüttgutkatalysatoren. [20]

Es ist bekannt, dass bei katalytischen Monolith-Reaktoren unterschiedliche Regimes vorherrschen. Bei geringen Temperaturen spielt die Kinetik eine bedeutende Rolle, bei hohen Temperaturen ist die Reaktion vom äußeren Stofftransport in der Fluidschicht gekennzeichnet. Das dazwischen liegende Gebiet ist gekennzeichnet durch eine Washcoat-Diffusion. Der äußere Stofftransport definiert den höchsten Umsatz, der erreicht werden kann. [20] Das reine äußere Stofftransportregime kann unter normalen Bedingungen schwer erreicht werden, weshalb die meisten Abgaskatalysatoren in einem gekoppelten Regime arbeiten, in dem äußerer und innerer Stofftransportwiderstand die Reaktion signifikant beeinflussen. [24]

Die Temperaturen, bei denen die Übergänge der einzelnen Regimes stattfinden, sind von unterschiedlichen Bedingungen abhängig. Geometrische Eigenschaften des Monolithen spielen eine Rolle, aber auch Fließeigenschaften (Volumenstrom, Raumgeschwindigkeit), Kanaldurchmesser, die Katalysatorbeladung und Washcoat-Eigenschaften sind signifikante Parameter. [20]

In den meisten Laborversuchen herrscht am Eingang eine laminare Strömung vor, in der anlagentechnischen Anwendung liegt jedoch oft am Kanaleingang für eine gewisse Länge ein turbulentes Profil vor, das sich erst zu einer laminaren Strömung entwickeln muss. [20]

Das klassische Modell für heterogene Katalysatoren, das den äußeren Stofftransport mit dem Effectivness-Faktor koppelt, zeigt einige Limitationen und Schwierigkeiten. Erstens soll für dieses klassische Modell das exakte Diffusions-Reaktions-Problem im Washcoat bekannt sein. Des Weiteren ist es schwierig mit diesem Modell unregelmäßige Kanalgeometrien oder Washcoatgeometrien zu berücksichtigen. Vor allem aber ist es schwierig bei diesem Modell den äußeren Stofftransportwiderstand mit dem Effectivness-Faktor zu kombinieren, um den gesamten Stofftransportkoeffizienten zu beschreiben, um damit den Gesamtprozess beschreiben zu können. [24]

2008 wurden erstmals Publikationen von *S. Joshi, M. Harold* und *V. Balakotaiah* der University of Houston veröffentlicht, die ein Modell zur Beschreibung von Wabenkatalysatoren unterschiedlicher Kanalgeometrien vorstellen. In diesem Modell wird die Porendiffusion nicht wie üblich über den Effectivness –Faktor berechnet, sondern angenähert durch einen inneren Stofftransportkoeffizienten. Das Modell des inneren Stofftransportkoeffizienten soll das Problem der komplexen Diffusion und Reaktion im Washcoat erleichtern und diesen mit dem äußeren Widerstand kombinieren, um den gesamten Stofftransportkoeffizienten darstellen zu können. [24]

Das Modell (nach *S. Joshi, M. Harold* und *V. Balakotaiah*)

Man betrachte einen geraden Kanal von beliebiger Geometrie, wie das in Abbildung 15 der Fall ist. Für das System kann ein Kontrollvolumen angenommen werden, in dem die einzelnen Phasen zu erkennen sind. Ein solches Kontrollvolumen ist auch in der Abbildung ersichtlich, in der Ω_1 die Gasphase darstellt, das heißt die freie Fläche im Kanal die durchströmt wird, Ω_2 hingegen stellt die Querschnittsfläche des Washcoats dar, in dem die Porendiffusion stattfindet.

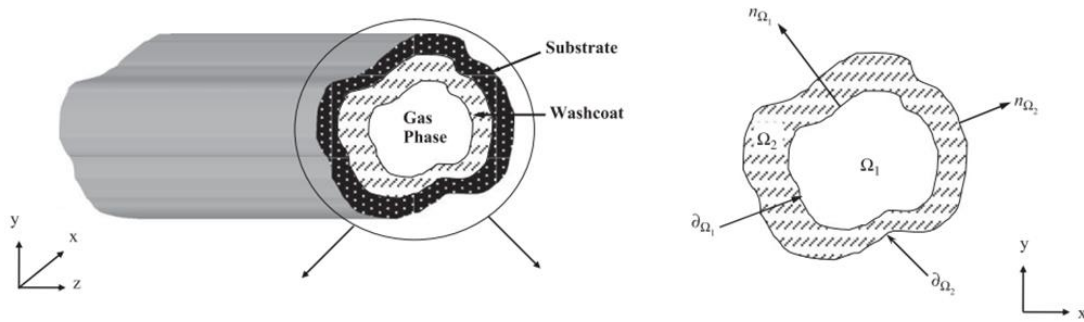


Abbildung 15: Darstellung eines Monolith Kanals von beliebiger Geometrie [24]

Abbildung 16 stellt nun den Gas-Feststofftransport mit chemischer Reaktion in radialer Richtung im Kanal in einem Kontrollvolumen dar.

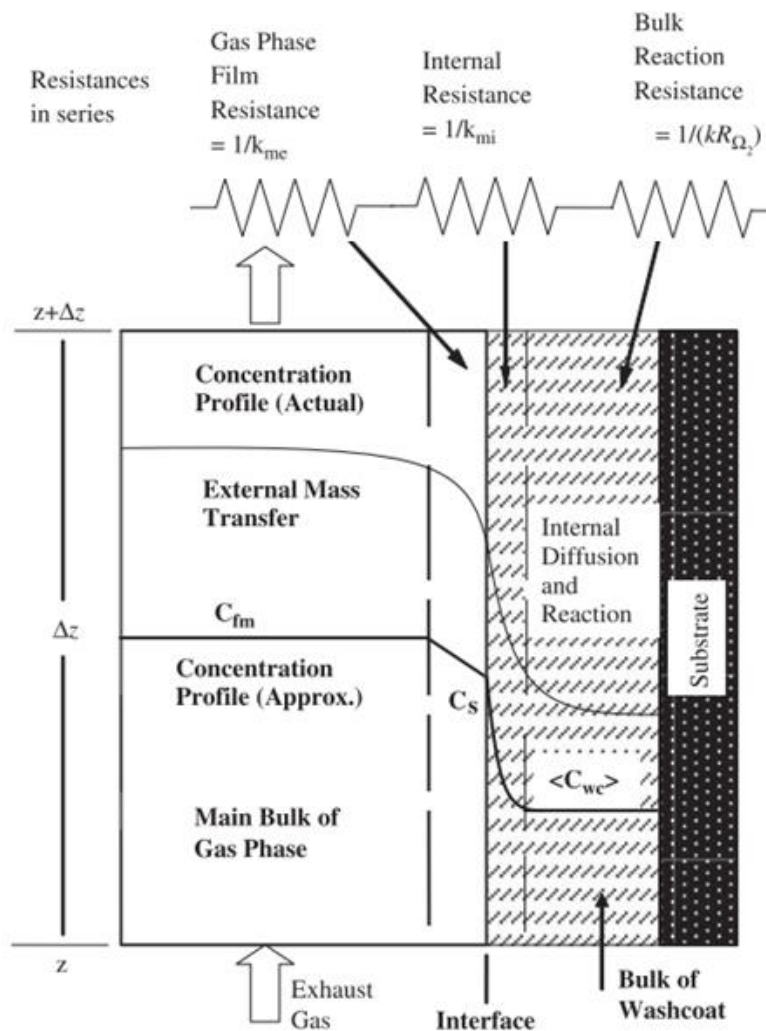


Abbildung 16: Konzentrationsverlauf in radialer Richtung des Katalysatorkanals bei äußerem Stofftransport und Reaktion im Washcoat [24]

Ein Molekül in der Gasphase diffundiert vom Inneren der Gasphase zur Grenzschicht der Gasphase und des Washcoats, diffundiert dann in den Washcoat und reagiert. Der Film in der Gasphase, in der die Konzentration von C_{fm} auf \bar{C}_s sinkt, stellt den äußeren Stofftransportwiderstand dar, der Washcoat, in dem die Konzentration von \bar{C}_s auf einen konstanten Wert $\langle C_{wc} \rangle$ fällt, den inneren Stofftransportwiderstand. Im Washcoat herrscht keinerlei Diffusions-Limitation, weshalb die Konzentration konstant ist. Die einzelnen Widerstände, d.h. der externe Widerstand (Gasphasen-Widerstand) $R_e = 1/k_{me}$, der interne Widerstand (Washcoat-Widerstand) $R_i = 1/k_{mi}$ und der Widerstand der chemischen Reaktion $R_r = 1/(k \cdot R_{\Omega 2})$ sind in Serie geschaltet. Summiert man diese Widerstände auf, so stellen sie den Gesamtwiderstand des Prozesses dar. Die drei Bereiche können also wiederum eingeteilt werden in den äußeren Stofftransport, den inneren Stofftransport und die Kinetik der Reaktion. Es können die folgenden Bilanzen in den einzelnen Abschnitten des Kontrollvolumen aufgestellt werden: [20]

$$\text{Gasphase:} \quad u \cdot \frac{dC_{fm}}{dz} = -\frac{1}{R_{\Omega 1}} \cdot k_{me} \cdot (C_{fm} - \bar{C}_s) \quad (66)$$

$$\text{Washcoat:} \quad k_{mi} \cdot (\bar{C}_s - \langle C_{wc} \rangle) = R_{\Omega 2} \cdot R(\langle C_{wc} \rangle) \quad (67)$$

Der Fluss von der Bulk Gasphase zur Grenzfläche ist gleich dem Fluss von der Grenzfläche zum Bulk Washcoat. [20]

$$\text{Grenzfläche:} \quad k_{me}(z) \cdot (C_{fm} - \bar{C}_s) = k_{mi} \cdot (\bar{C}_s - \langle C_{wc} \rangle) \quad (68)$$

In der Bilanzierung stellt k_{me} den äußeren Stofftransportkoeffizienten der Gasphase, k_{mi} den inneren Stofftransportkoeffizienten im Washcoat dar. Die einzelnen Widerstände müssen nun kombiniert werden. Dies gelingt durch die serielle Kombination der Widerstände (Parallelschaltung der Stofftransportkoeffizienten), da jedes Regime einen Widerstand für die Gesamtreaktion darstellt. Für eine Reaktion erster Ordnung (n=1) gilt somit:

$$R_{ges} = R_e + R_i + R_r \left[\frac{s}{m} \right] \quad (69)$$

$$\frac{1}{k_{ges}} = \frac{1}{k_{me}} + \frac{1}{k_{mi}} + \frac{1}{k_r \cdot R_{\Omega 2}} \left[\frac{s}{m} \right] \quad (70)$$

Wobei die Einheiten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nicht gleich sind.

$$k_{ges} = \frac{1}{R_{ges}} = k'' \left[\frac{m}{s} \right] \text{ oder } \left[\frac{m_{gas}^3}{m_{Katalysator}^2 \cdot s} \right] \quad (71)$$

$$k_r = \frac{1}{R_r \cdot R_{\Omega 2}} = k''' \left[\frac{1}{s} \right] \text{ oder } \left[\frac{m^3 \text{ Reaktorvolumen}}{m^3 \text{ Katalysator} \cdot s} \right] \quad (72)$$

$$k_{me} = \frac{1}{R_e} = k'' \left[\frac{m}{s} \right] \text{ oder } \left[\frac{m_{gas}^3}{m_{Katalysator}^2 \cdot s} \right] \quad (73)$$

$$k_{mi} = \frac{1}{R_i} = k'' \left[\frac{m}{s} \right] \text{ oder } \left[\frac{m_{gas}^3}{m_{Katalysator}^2 \cdot s} \right] \quad (74)$$

$R_{\Omega 1}$ und $R_{\Omega 2}$ sind charakteristische Längen für die Diffusion (in radialer Richtung) in der Gasphase und im Washcoat. Diese charakteristischen Längen können folgendermaßen hergeleitet werden:

Charakteristische Länge für die Fluidphase:

$$R_{\Omega 1} = \frac{V_{\Omega 1}}{O_{\Omega}} = \frac{\text{Volumen der Gasphase}}{\text{Fluid Washcoat Grenzflächenoberfläche}} = \frac{A_{\Omega 1} \cdot L}{P_{\Omega} \cdot L} = \quad (75)$$

$$\frac{A_{\Omega 1}}{P_{\Omega}} = \frac{\text{Querschnittsfläche der Gasphase}}{\text{Fluid Washcoat Grenzflächenumfang}}$$

Charakteristische Länge für den Washcoat:

$$R_{\Omega 2} = \frac{V_{\Omega 1}}{O_{\Omega}} = \frac{\text{Volumen des Washcoats}}{\text{Fluid Washcoat Grenzflächenoberfläche}} = \frac{A_{\Omega 2} \cdot L}{P_{\Omega} \cdot L} = \quad (76)$$

$$\frac{A_{\Omega 2}}{P_{\Omega}} = \frac{\text{Querschnittsfläche des Washcoats}}{\text{Fluid Washcoat Grenzflächenumfang}}$$

Für die effektiven Diffusionslängen unterschiedlicher Geometrien (kreisrunder Kanal und quadratischer Kanal mit abgerundeten Ecken), wie diese in Abbildung 17 dargestellt sind und die in dieser Arbeit betrachtet werden, gilt somit das Folgende: [24]

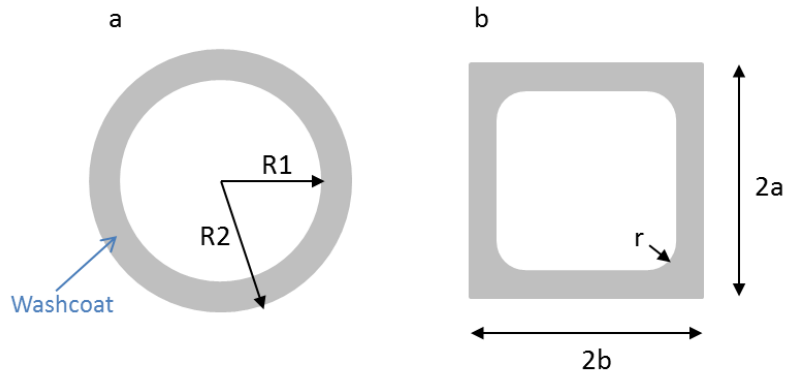


Abbildung 17: Unterschiedliche Monolith-Kanalgeometrien [24]

Für Form a gilt:

$$R_{\Omega 1} = \frac{A_{\Omega 1}}{P_{\Omega}} = \frac{R_1^2 \pi}{2 \cdot \pi \cdot R_1} = \frac{R_1}{2} \quad (77)$$

$$R_{\Omega 2} = \frac{A_{\Omega 2}}{P_{\Omega}} = \frac{R_2^2 \cdot \pi - R_1^2 \cdot \pi}{2 \cdot \pi \cdot R_1} = \frac{R_2^2 - R_1^2}{2 \cdot R_1} \quad (78)$$

Für Form b gilt:

$$R_{\Omega 1} = \frac{A_{\Omega 1}}{P_{\Omega}} = \frac{4 \cdot a^2 + \pi \cdot r^2 - 4 \cdot r^2}{8 \cdot a + 2 \cdot \pi \cdot r - 8 \cdot r} \quad (79)$$

$$R_{\Omega 2} = \frac{A_{\Omega 2}}{P_{\Omega}} = \frac{4 \cdot b^2 - 4 \cdot a^2 + 4 \cdot r^2 - \pi \cdot r^2}{8 \cdot a + 2 \cdot \pi \cdot r - 8 \cdot r} \quad (80)$$

Andere Geometrien können in *Joshi et al.* [24] nachgeschlagen werden oder selbst nach obiger Formel errechnet werden. Die effektiven Diffusionslängen dienen nicht nur zur Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen, sondern können auch zur Umrechnung zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unterschiedlicher Einheiten genutzt werden. Prinzipiell gelten die folgenden Umrechnungen:

$$\begin{aligned} k \cdot V_{\text{Gasphase}} &= k' \cdot m_{\text{Katalysatorkörner}} = k'' \cdot S_{\text{Katalysatorkörner}} \\ &= k''' \cdot V_{\text{Katalysatorkörner}} = k'''' \cdot V_{\text{Reaktor}} \end{aligned} \quad (81)$$

$$k'' = k \cdot R_{\Omega 1} \quad (82)$$

$$k''' = k \cdot \frac{R_{\Omega 1}}{R_{\Omega 2}} \quad (83)$$

$$k'' = k''' \cdot R_{\Omega 2} \quad (84)$$

$$\frac{R_{\Omega 1}}{R_{\Omega 2}} = \frac{V_{Gasphase}}{V_{Katalysator}} \quad (85)$$

$$R_{\Omega 1} = \frac{V_{Gasphase}}{S_{Katalysator}} \quad (86)$$

$$R_{\Omega 2} = \frac{V_{Katalysator}}{S_{Katalysator}} \quad (87)$$

Um die Stofftransportwiderstände k_{me} und k_{mi} bestimmen zu können, müssen erst die dimensionslosen Sherwood-Kennzahlen Sh_i und Sh_e bestimmt werden. Für den Stoffübergangskoeffizienten gilt dann: [24]

$$k_{me} = \frac{Sh_e \cdot D_f}{d_h} = \frac{Sh_e \cdot D_f}{4 \cdot R_{\Omega 1}} \left[\frac{m}{s} \right] \quad (88)$$

$$k_{mi} = \frac{Sh_i \cdot D_{eff}}{R_{\Omega 2}} \left[\frac{m}{s} \right] \quad (89)$$

Für die Berechnung der äußeren Sherwood-Zahl Sh_e stehen eine Vielzahl von theoretischen und empirischen Korrelationen zur Verfügung (Siehe 3.3 Sherwood - Korrelationen für äußeren Stofftransportkoeffizienten).

Durch Annäherung mit Hilfe des Film-Modells kann der Prozess der Porendiffusion und Reaktion vereinfacht werden (Modell des inneren Stofftransportkoeffizienten mit der inneren Sherwood-Zahl). Der Vorteil dieses Modells ist, dass Sh_e mit Sh_i , bzw. k_{me} und k_{mi} einfach kombiniert werden können, um eine Sherwood-Zahl bzw. ein k des gesamten Prozesses zu erhalten, die experimentell ermittelt werden können. [20]

In der Publikation von V. Balakotaiah, 2008, [24] wurde eine Annäherung für den inneren Stofftransport aufgestellt, in der die Sherwood-Zahl mit dem Thiele-Modulus ϕ gekoppelt wird: [24]

$$Sh_i = Shi_\infty + \frac{\Lambda \cdot \phi^2}{1 + \Lambda \cdot \phi} \quad (90)$$

Λ Geometrische Konstante

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt:

$$\phi = R_{\Omega 2} \cdot \sqrt{\frac{k_r}{D_e}} \quad (91)$$

Shi_∞ hängt allein von der Washcoat-Geometrie ab, während Λ nicht nur von der Geometrie definiert wird, sondern auch durch kinetische Parameter. Für den Fall einer Reaktion erste Ordnung können für die Geometrie von Abbildung 17 a und b die folgenden Parameter verwendet werden: [24]

Tabelle 2: Parameter zur Sherwood – Korrelation des inneren Stofftransportes für kreisrunde Kanäle und quadratische Kanäle mit abgerundeten Ecken [24]

| Kanalform | Verhältnis | | |
|---|----------------------------|--------------|-----------|
| Kreis (a) | $\frac{R_2}{R_1}$ | Shi_∞ | Λ |
| | 1,01 | 3,0125 | 0,38 |
| | 1,1 | 3,153 | 0,36 |
| | 1,2 | 3,311 | 0,34 |
| Quadratisch mit abgerundeten Ecken (b) | $\frac{b}{a}; \frac{b}{r}$ | Shi_∞ | Λ |
| | 1,11; 5 | 2,645 | 0,58 |
| | 1,25; 10 | 3,088 | 0,39 |

Mehr über die Herkunft dieser Parameter kann in der Literatur [24, 22] nachgelesen werden. Für eine Reaktion erster Ordnung kann ein Zusammenhang zwischen dem Effectivness-Faktor und der inneren Sherwood-Zahl hergestellt werden: [20]

$$E = \frac{1}{1 + \frac{\phi^2}{Sh_i}} \quad (92)$$

Um schließlich den durch die Simulation erhaltenen Stoffübergangskoeffizienten mit experimentellen Daten vergleichen zu können, gilt für diesen (für eine Reaktion erster Ordnung): [20]

$$k_{ges} = k'' = \frac{R_{\Omega 1} \cdot u}{z} \cdot \ln \left(\frac{C_{ein}}{C_{aus}} \right) \left[\frac{m}{s} \right] \quad (93)$$

$$k_{exp} = k = \frac{1}{tv} \cdot \ln \left(\frac{C_{ein}}{C_{aus}} \right) \left[\frac{1}{s} \right] \quad (94)$$

Die beiden können folgendermaßen ineinander umgerechnet werden:

$$k_{exp} = \frac{k_{ges}}{R_{\Omega 1}} \left[\frac{1}{s} \right] \quad (95)$$

3.2. Modellierung Schüttgutkatalysator

Eine Häufung von Partikeln, Körnern oder definierten Körpern dient in vielen Anwendungen als Katalysator. Katalysatorschüttungen können geordnet oder von regelloser Anordnung sein, je nach Art der Füllung. Die Art der Schüttung wird von der Form und der Größe der Körper, die die Schüttung bilden, bestimmt, da diese das freie Volumen der Durchströmungen beeinflussen. [17]

Es gibt die unterschiedlichsten Formen und Größen von Schüttungen in der Katalysatortechnik. Ziel ist es, eine möglichst große Oberfläche zu erreichen, um eine große Fläche für aktive Zentren zu gewährleisten, an denen Moleküle reagieren können. Häufig werden Kugeln verwendet, es finden aber auch andere Formen wie Ringe, Pellets, oder komplexere Körper Einsatz.

Eine Schüttung kann auch in monodispers und polydispers unterschieden werden. Bei einer monodispersen Schüttung sind alle Körner gleich groß, bei einer polydispersen Schüttung unterscheiden sich die Körper in der Größe. [17]

Bei einer Kugel kann als die charakteristische Länge der Kugeldurchmesser herangezogen werden. Treten jedoch Schüttkörper anderer Formen auf, so muss dieses Korn durch einen charakteristischen Partikeldurchmesser angenähert werden. Es ist notwendig einen Äquivalenzdurchmesser zu bestimmen, der den Durchmesser einer Kugel mit dem gleichen Volumen wie das nicht kugelförmige Teilchen darstellt.

Eine wichtige Kennzahl, um die Schüttung charakterisieren zu können, stellt der Lückengrad (Porosität) $\varepsilon_{Schüttung}$ einer Schüttung dar. Dieser kann folgendermaßen definiert werden: [17]

$$\varepsilon_{Schüttung} = \frac{\text{Lückenvolumen}}{\text{gesamtes Schichtvolumen}} = \frac{V_{Lücke}}{V_{ges}} = \frac{V_{ges} - V_{Katalysator}}{V_{ges}} \quad (96)$$

| | |
|-------------------|-------------------------------|
| $V_{Lücke}$ | Lückenvolumen des Hohlraums |
| V_{ges} | Gesamtvolumen |
| $V_{Katalysator}$ | Volumen der Katalysatorkörner |

Es kann auch ein Zusammenhang zwischen der Porosität einer Schüttung und der Schüttdichte hergestellt werden, sofern das durchströmte Medium ein Gas ist und die Masse der gesamten Schüttung mit jener des Feststoffes in der Schüttung gleich gesetzt werden kann:

$$\varepsilon_{Schüttung} = \frac{\rho_{ges} - \rho_{Katalysator}}{\rho_{ges}} \quad (97)$$

| | |
|----------------------|---------------------------------|
| ρ_{ges} | Schüttdichte |
| $\rho_{Katalysator}$ | Dichte des Katalysatormaterials |

Der Lückengrad einer Kugelschüttung liegt meist bei einem Wert von $\varepsilon = 0,4$, d.h. er liegt zwischen jenem Wert einer dichtesten Packung ($\varepsilon = 0,26$) und einer regelmäßigen Anordnung ($\varepsilon = 0,48$). Über den Querschnitt eines gefüllten Reaktors herrscht in der Realität an den Wänden ein größerer Lückengrad (der direkt an der Wand den Wert 1 annimmt), in der Querschnittsmitte der Schüttung nähert er sich jedoch dem konstanten berechneten Wert. Auch sind in der Realität in Schüttungen viele Kanäle oft blockiert, durch andere kann aber

wieder mehr an Menge durchströmen. Trotz all dieser Komplexität kann der Stoff- und Wärmetransport in einer Kugelschüttung dennoch mit wenigen Parametern gut wiedergegeben werden, da sich bei großen Feststoffschüttungen diese Abweichungen und Unregelmäßigkeiten ausgleichen. [17]

Die spezifische Oberfläche a_p kann als eine wichtige Kenngröße der Schüttung angesehen werden: [28]

$$a_p = \frac{n \cdot A_p}{V} = \frac{A_p}{V_p} \cdot (1 - \varepsilon) \quad (98)$$

| | |
|-------|-----------------------------------|
| V_p | Volumen eines Katalysatorkorns |
| n | Anzahl der Katalysatorkörner |
| A_p | Oberfläche eines Katalysatorkorns |

In durchströmten Schüttungen steigt der Wärmeübergang am Eingang sehr schnell an, bis ein etwa konstanter Wert erreicht ist. Aufgrund der Turbulenzen und Verwirbelung in einer Schüttung, ist der Wärme- und Stoffübergangskoeffizient in einer Schüttung größer als an einer Einzelkugel. In manchen Fällen können bei Durchströmungen aber Rückströmungen entstehen, weshalb dann der Stoff- und Wärmeübergangskoeffizient der Schüttung kleiner ist, als jener der Einzelkugel. [28]

3.2.1. Berechnung des äußeren Stoffübergangs

Es gibt zwei Möglichkeiten den äußeren Stofftransport in einer Schüttung zu modellieren. Einerseits kann der Stofftransport über die Umströmung an einem Einzelkörper angenähert werden, andererseits kann auch die Annäherung an durchströmte Kanäle sinnvolle Ergebnisse liefern. Die beiden Vorgehensweisen werden im Folgenden näher erläutert.

3.2.1.1. Äußerer Stoffübergang am umströmten Einzelkörper

Nach Untersuchung von *Krischer und Kast* ergeben sich für die Berechnung des Stoffübergangs am umströmten Einzelkörper die folgenden Zusammenhänge:

Zuerst muss eine Überströmlänge L' als Verhältnis der gesamte Körperoberfläche zum Umfang senkrecht zur Strömungsrichtung definiert werden: [7]

$$L' = \frac{A}{U} \quad (99)$$

Die Länge L' stellt die charakteristische Länge für die Umströmung dar. Diese muss auch als charakteristische Länge für die Berechnung der Reynolds-Zahl und der Sherwood-Zahl herangezogen werden. Schließlich ergibt sich für die Sherwood-Zahl am umströmten Einzelkörper aus einem laminaren und einem turbulenten Anteil: [17]

$$Sh_K = Sh_{Kmin} + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (100)$$

$$Sh_{lam} = 0,644 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (101)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,44 \cdot Re^{-0,1} \cdot (Sc^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (102)$$

Sh_{Kmin} nimmt je nach der Form des Einzelkörpers einen anderen Wert an:

Tabelle 3: Sh_{Kmin} für unterschiedliche Katalysator-Kornformen [7]

| Form | Sh_{Kmin} |
|---------------------------|-------------|
| Kugel | 2 |
| Unendlich langer Zylinder | 0,3 |
| Platte | 0 |

Für die Berechnung ist die Ermittlung der Reynolds-Zahl und die Schmid-Zahl notwendig: [17]

$$Sc = \frac{v_f}{D} \quad (103)$$

$$Re = \frac{w_{eff} \cdot L'}{v_f} \quad (104)$$

Die Geschwindigkeit w_{eff} kann aus der Leerrohrgeschwindigkeit v_{Leer} (jene Geschwindigkeit, die sich bei vollkommen leerem Reaktor ohne Schüttung ergeben würde) und der Porosität der Schüttung $\varepsilon_{Schüttung}$ ermittelt werden: [17]

$$w_{eff} = \frac{v_{Leer}}{\varepsilon_{Schüttung}} \quad (105)$$

Um nun die Sherwood-Zahl der Schüttung zu berechnen, wird ein Formfaktor f_ε eingesetzt, der den Lückengrad der Schüttung und die Form der Partikel berücksichtigt. Es gilt: [17]

$$f_\varepsilon = [1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon_{Schüttung})] \quad (106)$$

Für nicht kugelförmige Partikel können die folgenden Werte für den Formfaktor f_ε angenommen werden: [28]

Tabelle 4: Formfaktor für unterschiedliche Katalysatorkornformen [28]

| Partikel | f_ε | Überprüft für |
|-------------|-----------------|---------------------------|
| Zylinder | 1,6 | $0,24 < L/d < 1,2$ |
| Würfel | 1,6 | $0,6 < Pr; Sc < 1300$ |
| Raschigring | 2,1 | $Sc = 0,6$ und $Sc = 2,5$ |

Es ergibt sich schließlich nach *Gnielinski* für die Sherwood-Zahl der Schüttung: [17]

$$Sh_{Schütt} = f_\varepsilon \cdot Sh_K \quad (107)$$

Für die Sherwood-Zahl gilt wiederum der Zusammenhang: [17]

$$Sh_{Schütt} = \frac{k_{me} \cdot L'}{D} \quad (108)$$

Die Zusammenhänge gelten für $0,1 < Re < 10^7$ und $0,5 < Sc < 2500$ und $0,26 < \varepsilon < 1$. [17, 14].

3.2.1.2. Äußerer Stoffübergang in Annäherung an durchströmte Kanäle

In einer Schüttung unterschiedlich großer Katalysatorkörner kann der Lückengrad den gleichen Wert annehmen, die Schüttung unterscheidet sich dennoch gravierend. Große Körner

weisen untereinander größere Lücken auf und dadurch sind auch die Kanäle, die durchströmt werden, größer. [17]

Eine andere Möglichkeit, um den Stofftransport zu beschreiben, ist die Annäherung der Lücken der Feststoffschüttung an durchströmte Kanäle, wie dies in Abbildung 18 dargestellt ist. In der Realität sind die Lücken, die in der Schüttung durchströmt werden, unregelmäßig (siehe Abbildung 18 b/c). Es hat sich gut Näherung erwiesen, die Feststoffschüttung durch parallele Kanäle (Abbildung a) anzunähern. [17]

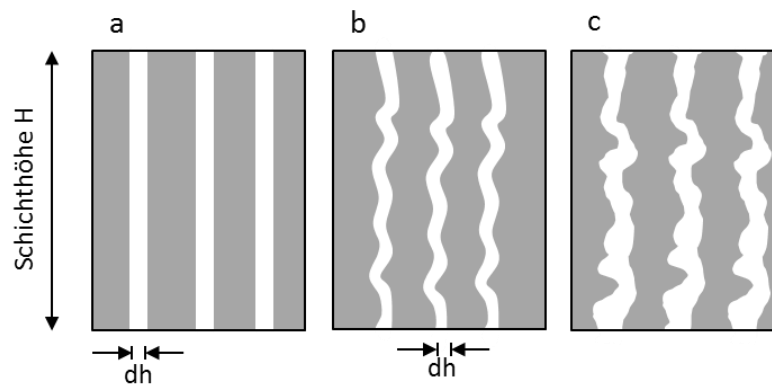


Abbildung 18: Annäherung der Feststoffschüttung durch parallele Kanäle [17]

Es ist notwendig einen äquivalenten mittleren Kanaldurchmesser d^* zu definieren, der die Durchströmung der Schüttung annähern soll. Dazu wird wiederum der Lückengrad der Schüttung herangezogen. Dieser Äquivalentdurchmesser stellt ein System mit demselben Lückengrad und derselben spezifischen Oberfläche wie die Schüttung dar: [17]

$$d^* = \left(\frac{16 \cdot \varepsilon^3}{9 \cdot \pi \cdot (1 - \varepsilon)^2} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot d_p \quad (109)$$

d_p Partikeldurchmesser des Katalysatorkorns

Nun kann analog, wie bei der Berechnung einer Rohrströmung, vorgegangen werden. Wichtig ist es, die dimensionslosen Kennzahlen mit dem neuen Äquivalentdurchmesser zu berechnen. [17]

$$Sh_{d^*} = \frac{k_{me} \cdot d^*}{D} \quad (110)$$

$$Re_{d^*} = \frac{w_{eff} \cdot d^*}{\nu} \quad (111)$$

Für die Berechnung der äußeren Sherwood-Zahl in der Schüttung können dieselben Korrelationen angewandt werden, wie bei der Berechnung der Rohrströmung des Wabenkatalysators (3.3 Sherwood - Korrelationen für äußeren Stofftransportkoeffizienten). Das Verhältnis (d/L) in der Gleichung muss jedoch aus einem Diagramm nach *Krischer und Kast* als Funktion von (d^*/d_p) ermittelt werden. Die Abbildung 19 zeigt das Parameterzuordnungsdiagramm, das zur Berechnung herangezogen werden muss. Bei einem bestimmten Verhältnis (d^*/d_p) kann aus dem Diagramm das dazugehörige Verhältnis (d/L) herausgelesen werden. [17]

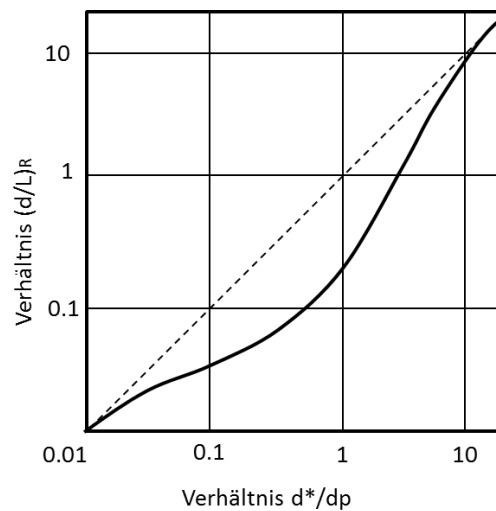


Abbildung 19: Parameterzuordnungsdiagramm nach Krischer und Kast (1992) [17]

3.2.2. Innerer Stoffübergang in Annäherung an durchströmte Kanäle

Um die Widerstände wieder ideal kombinieren zu können, wird die Porendiffusion am Schüttgut angenähert durch eine Kanalströmung und die Modellierung erfolgt gleichermaßen wie für den Wabenkatalysator.

Im Gegensatz zum Wabenkatalysator wird mit einem kreisrunden Kanal gerechnet. Als Kanaldurchmesser gilt der Äquivalentdurchmesser d^* und als effektive Porendiffusionslänge die Eindringtiefe der aktiven Komponente in das Schüttgut.

3.3. Sherwood - Korrelationen für äußeren Stofftransportkoeffizienten

Prinzipiell wird von der Annahme ausgegangen, dass alle Kanäle gleichwertig sind und dass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen. Somit kann die Berechnung auf einen einzigen Kanal reduziert werden. In der Literatur gibt es zahlreiche theoretische und experimentelle Sherwood-Korrelationen, weshalb es schwierig ist die Richtige zu ermitteln. Im Anhang A sind die Formeln aller Sherwood-Korrelationen nachzulesen, die für die Modellierung verwendet wurden. Die meist niedrigen Werte für die experimentell ermittelte Sherwood-Zahl kann schwer mit existierenden theoretischen oder experimentellen Korrelationen für den äußeren Stofftransportkoeffizienten beschrieben werden, weshalb es wichtig ist, für die Modellierung die geeignete Sherwood-Korrelation auszuwählen. [24]

3.4. Allgemeines zur Modellierung der Porendiffusion

Wie bereits erwähnt können unterschiedliche Fälle der Porendiffusion unterschieden werden. Ausschlaggebend hierfür ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle, die diffundieren und reagieren sollen. Unter der mittleren freien Weglänge λ versteht man die Strecke, die ein Gasteilchen im Mittel zurücklegt, bevor es mit einem anderen Teilchen zusammenstößt. [26] Betrachtet man zum Beispiel ein Gasmolekül in Luft, so ergibt sich unter Standardbedingungen eine mittlere freie Weglänge von 64 nm. [27]

Entscheidend, ob ein Molekül in eine Pore diffundieren kann, ist die Größe des Moleküls. Es gibt unterschiedliche Parameter, mit denen die Größe eines Moleküls definiert werden kann. Eine wichtige Größe ist der kinetische Durchmesser. Dieser stellt den größten Durchmesser in der Frontalansicht des Moleküls dar. Der kinetische Durchmesser ist ausschlaggebend für die Diffusion in porösen Medien. Ist das Molekül klein genug, sodass es durch die Porenöffnung passt, so kann es in die Poren hinein diffundieren. In der Tabelle sind einige Abmessungen von wichtigen Molekülen ersichtlich. [53]

Tabelle 5: Kinetischer Durchmesser unterschiedlicher Moleküle (Komponenten, die an der Methan – Oxidation beteiligt sind) [53]

| Molekül | Kinetischer Durchmesser [Angström] |
|------------------|------------------------------------|
| CH ₄ | 3,8 |
| CO | 3,1 - 3,8 |
| CO ₂ | 3,3 |
| H ₂ O | 2,7 |
| O ₂ | 2,9 - 3,5 |
| N ₂ | 3,2 - 3,6 |
| H ₂ | 2,3 - 2,9 |

3.5. Stoffdaten für die Modellierung, Modellannahmen und wichtige Parameter

Für die Modellierung der heterogenen Katalyse sind einige Stoffdaten unerlässlich, die aus der Literatur erfasst oder durch unterschiedliche Berechnungsmethoden ermittelt wurden.

Die Viskosität wurden aus dem VDI Wärmeatlas [21] entnommen und durch eine temperaturabhängige Funktion angenähert. Die temperaturabhängigen Polynome sind im Anhang A ersichtlich.

Diffusionskoeffizienten der Gasphase wurden mittels der Methode von Fuller ermittelt. Für den Diffusionskoeffizienten einer binären Gasmischung gilt: [21]

$$D_{12} \left[\frac{cm^2}{s} \right] = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75} \cdot (M_1^{-1} + M_2^{-1})^{0,5}}{p \cdot \sqrt{2} \cdot \left((\sum \Delta_{v1})^{\frac{1}{3}} + (\sum \Delta_{v2})^{\frac{1}{3}} \right)^2} \quad (112)$$

T Temperatur

M_x Molekulargewicht der im Gasstrom enthaltenen Komponente

p Druck

Δ_{v1}, Δ_{v2} Diffusionsvolumina aus Strukturgruppenbeiträgen

Die errechneten Diffusionskoeffizienten nach der Methode von Fuller wurden mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen.

Die effektiven Diffusionskoeffizienten der Porendiffusion wurden je nach Diffusionsfall (Knudsendiffusion, Freie Gasdiffusion) nach den in der Porendiffusion angeführten Gleichungen ermittelt. Die Tortuosität τ , die die Art der Windungen in den Poren beschreibt, war hierbei ein unbekannter Parameter. Dieser müsste eigentlich aus Messungen experimentell bestimmt werden, um die porösen Eigenschaften des Katalysators besser beschreiben zu können. In der Literatur sind unterschiedliche Angaben für τ zu finden, wobei meist ein Wert zwischen 2 und 10 angenommen werden kann. Für die Modellierung wurde die Annahme von $\tau = 7$ getroffen.

Eine weitere Annahme erfolgte für die Ordnung der Reaktion angenommen. Aus der Literatur konnte entnommen werden, dass in den meisten Fällen der Oxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe (Methanoxidation) eine Reaktion erster Ordnung angenommen werden kann. [30]

Ein wichtiger Parameter für die Modellierung in der Abgasreinigung ist auch die Raumgeschwindigkeit RG .

$$RG = \frac{\dot{V}_{gas}}{V_{Kat}} \quad (113)$$

\dot{V}_{gas} Normvolumenstrom Gas

V_{Kat} Volumen Katalysator

Unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten, d.h. unterschiedliche Verweilzeiten führen zu unterschiedlichen Umsatzkurven und dies muss in der Modellierung berücksichtigt werden.

Ebenfalls wichtig zu erwähnen ist die Verweilzeit τ_v , die eine Temperaturabhängigkeit aufweist, die in der Modellierung berücksichtigt werden muss.

$$\tau_v = \frac{1}{RG} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (114)$$

4 Fragestellungen der Modellierung

Die Modellierung erfolgte in der Softwareumgebung *Excel 2010*. Zur ersten Modellierung wurden bereits vorhandene Messdaten herangezogen, die versucht wurden nachzubilden, da das primäre Ziel dieser Arbeit die Modellierung von Schüttgut- und Wabenkatalysatoren darstellt. Dazu wurden Ein- und Ausgangskonzentrationen von Methan bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen an einem Laborströmungsreaktor vermessen.

Prinzipiell ist für die Modellierung die Darstellung der Umsatzkurve sowie der Reaktionsgeschwindigkeit von Interesse. In der folgenden Abbildung ist exemplarisch eine modellierte Umsatzkurve mit den unterschiedlichen Regimen dargestellt. In allen Darstellungen werden die Ergebnisse auf die Eingangstemperatur bezogen.

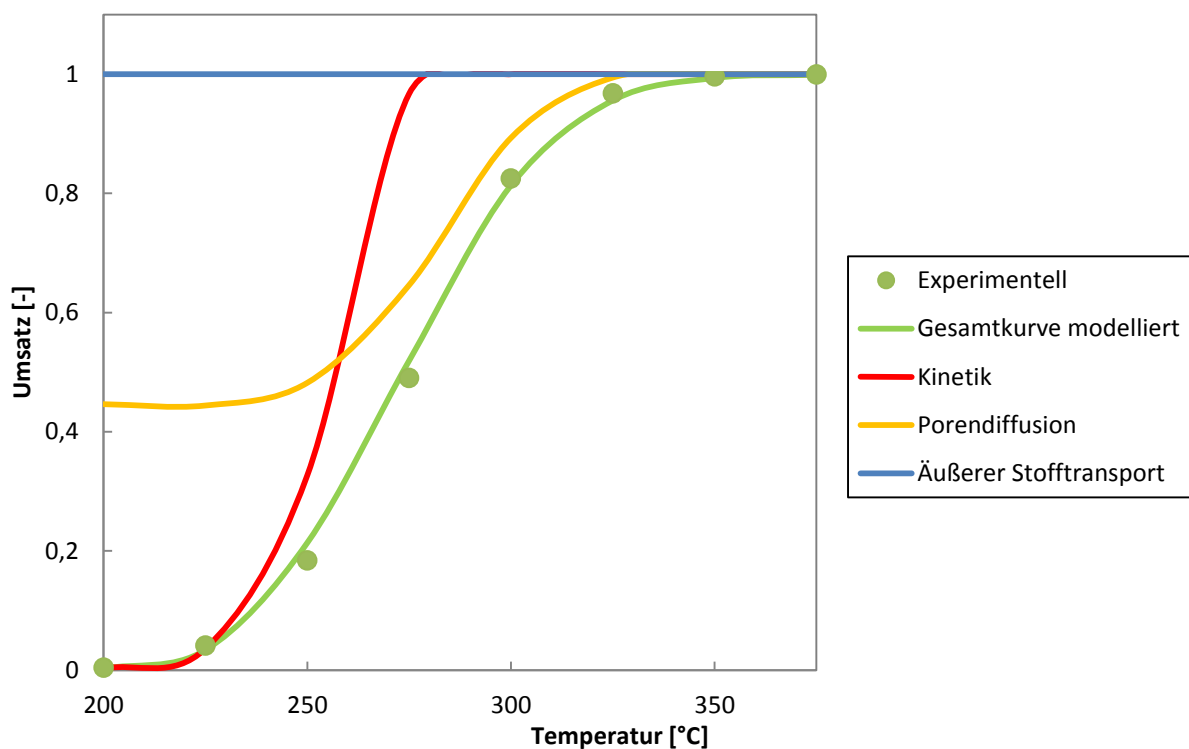


Abbildung 20: Umsatzkurve mit unterschiedlichen Regimes (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³); Informationen zu den Bezeichnungen der unterschiedlichen Katalysatoren können im Anhang A unter Katalysatorcharakteristik nachgelesen werden

Die Punkte stellen die experimentellen Messdaten des Katalysators A6057.2 dar. Informationen zu den Bezeichnungen der unterschiedlichen Katalysatoren können im Anhang A unter Katalysatorcharakteristik nachgelesen werden.

Die Gesamtkurve in Abbildung 21 wurde modelliert. Aus dieser Modellierung stammen auch die unterschiedlichen Kurven für die einzelnen Regimes. Die Kinetik stellt eine ideale Umsatzkurve dar (rot), diese wird jedoch durch die Porendiffusion (gelb) verringert und durch den äußeren Stofftransport (blau begrenzt).

Mehr Information über die einzelnen Regimes kann jedoch aus der Darstellung des natürlichen Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über den Kehrwert der Temperatur gewonnen werden. Diese Darstellung ist in Abbildung 21 ersichtlich.

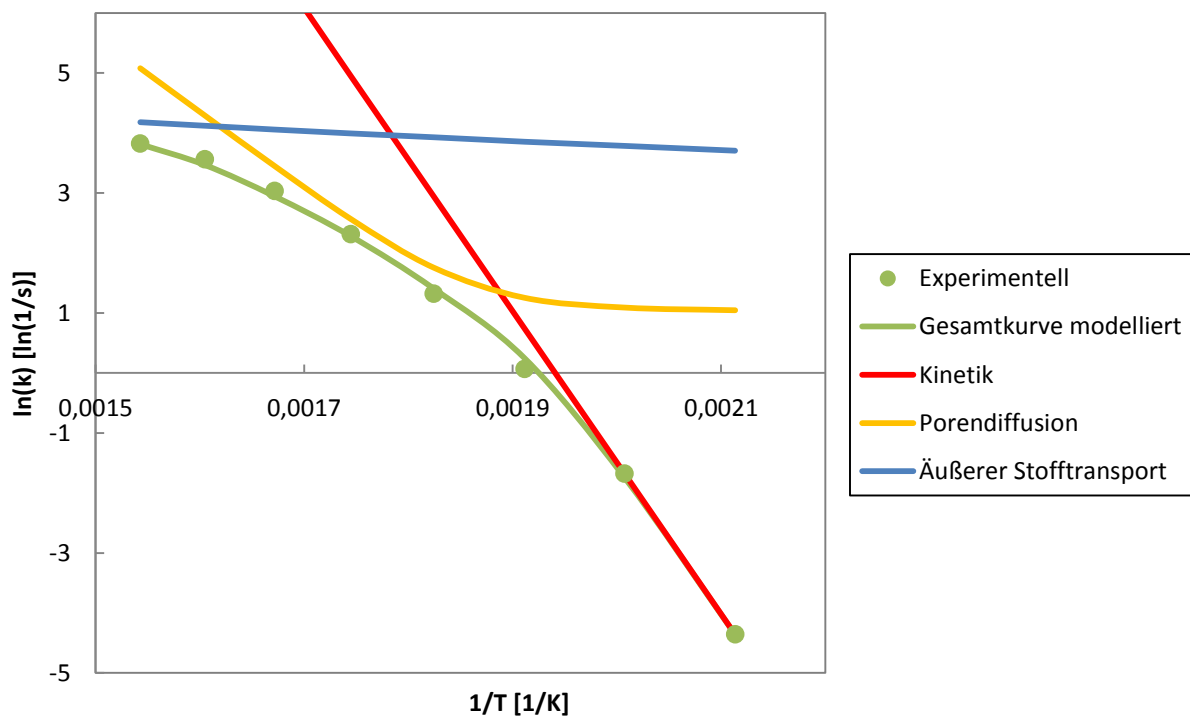


Abbildung 21: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit unterschiedlichen Regimes (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Es ist zu erkennen, dass die Reaktion bei geringen Temperaturen durch die Kinetik limitiert ist. Danach erfolgt ein Übergang in ein Zwischengebiet, in dem Porendiffusion und Kinetik limitierend wirken. Wird die Temperatur weiter gesteigert so ist die Gesamtkurve durch die Porendiffusion bestimmt, bei weiterer Steigerung befindet man sich im Übergangsbereich der Porendiffusion und des äußeren Stofftransportes. Bei sehr hohen Temperaturen ist der Prozess durch den äußeren Stofftransport alleine bestimmt, die anderen Regimes verlieren dann an Einfluss. Die Kurve des äußeren Stofftransportes stellt die Grenzkurve für den maximal erreichbaren Umsatz dar.

Die Darstellungen des Umsatz sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante stellen das Zentrum der Modellierung dar und können viel Information über die Charakteristik eines Katalysators liefern. Vor allem die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante liefert schnell einen Einblick in den Prozess und kann die Katalysatorcharakteristik sowie die einzelnen Regimes sehr gut darstellen.

Die erste Modellimplementierung, sowie die Analyse der Modellierung in den unterschiedlichen Regimen lieferte in vielerlei Hinsicht interessante Erkenntnisse und Fragestellungen in unterschiedlichen Bereichen, zeigte aber auch einige Themen auf, die eine nähere Diskussion erforderten. Aus diesem Grund sollen im Folgenden einige Punkte näher diskutiert werden.

4.1. Äußerer Stofftransport

In der Literatur kann eine Vielzahl von Sherwood-Korrelationen vorgefunden werden, um den äußeren Stofftransport von Waben- und Schüttgutkatalysatoren darzustellen. Eine kleine Auswahl davon ist im Abschnitt *Sherwood - Korrelationen für äußeren Stofftransportkoeffizienten* ersichtlich. Werden diese unterschiedlichen Korrelationen für die Modellierung der heterogenen Katalyse im oberen Temperaturbereich herangezogen, so stellen manche Korrelationen die experimentellen Daten besser dar, als andere. Diese sind auch in der folgenden beiden Kurve (Abbildung 22 und Abbildung 23) für einen Wabenkatalysator und einen Schüttgutkatalysator dargestellt. Die experimentellen Daten sind wiederum als Punkte dargestellt, die Linien stellen die unterschiedlichen Kurven des äußeren Stofftransportes dar, die durch unterschiedliche Sherwood-Korrelationen errechnet wurden.

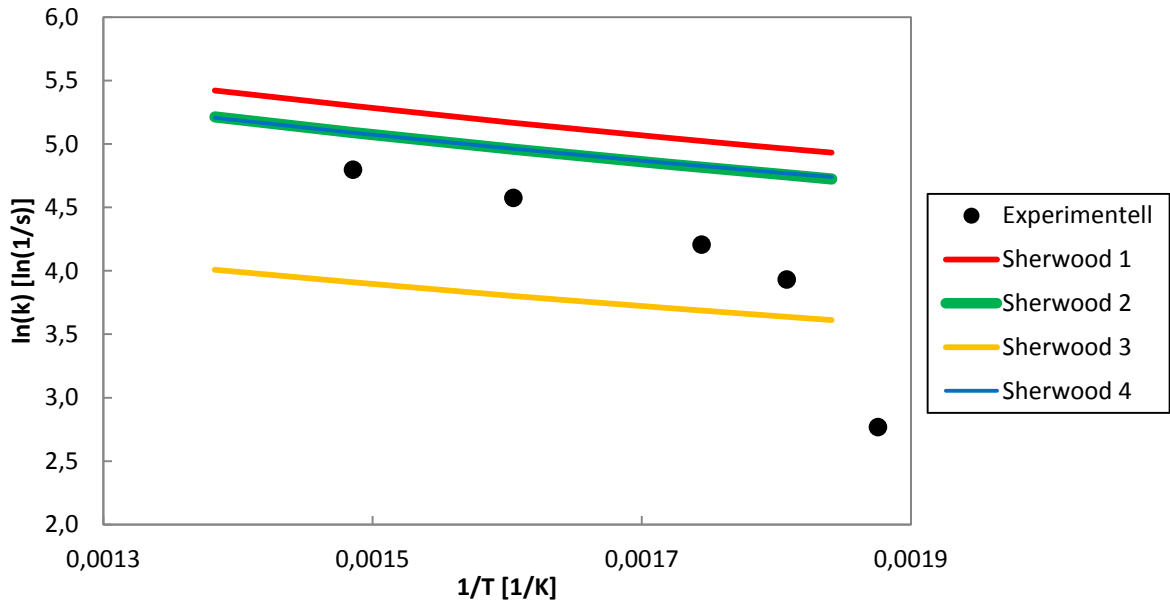


Abbildung 22: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Sherwood-Beziehungen für die Wabe (Edelmetall Palladium, Raumgeschwindigkeit 30000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³); (Sherwood 1: Gesamter Bereich der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast; Sherwood 2: Monolith Kanal mit laminarer Strömung und sich entwickelnder Grenzschicht nach Hawthorn (1974); Sherwood 3: Empirisches Modell für Gas-Feststofftransport in Monolith-Kanal nach Uberoi und Pereira (1996); Sherwood 4: Kanalströmung nach Kirchner und Eigenberger (1996) – Siehe Anhang A)

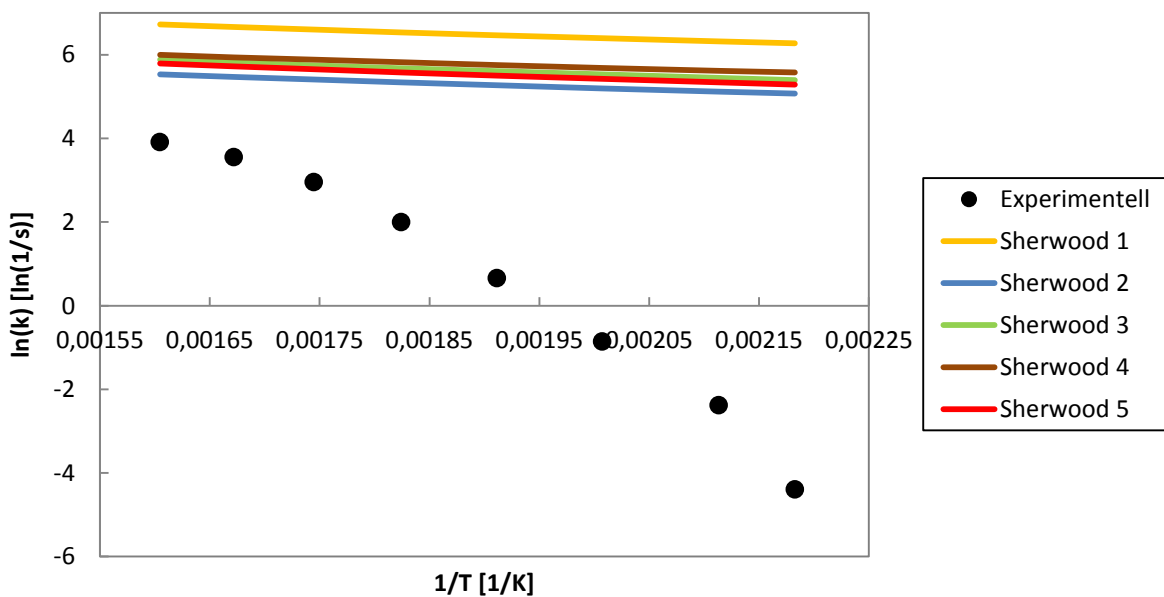


Abbildung 23: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Sherwood-Beziehungen für das Schüttgut (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³); (Sherwood 1: Modellierung der Umströmung an Einzelkugel; Sherwood 2: Laminarströmung mit Konzentrationsanlauf nach Krischer und Kast; Sherwood 3: Monolith Kanal mit laminarer Strömung und sich entwickelnder Grenzschicht nach Hawthorn (1974); Sherwood 4: Empirisches Modell für Gas-Feststofftransport in Monolith-Kanal nach Uberoi und Pereira (1996); Sherwood 5: Gesamter Bereich der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast – Siehe Anhang A)

Im Diagramm wurden jeweils experimentelle Daten und mit unterschiedlichen Sherwood-Korrelationen modellierte Daten aufgetragen. Für den Wabenkatalysator wurden die Korrelationen mit einem HC-Pd (~4 g/l Pd) Katalysator (HC=Honeycomb Wabenkatalysator; mehr Information im Anhang A) verglichen, für das Schüttgut mit einem A6057.2 Katalysator. Wie in den beiden Diagrammen dargestellt, liegen sowohl bei der Modellierung des Wabenkatalysators als auch des Schüttkatalysators manche Korrelationen für die Kurve des äußeren Stofftransportes näher an den experimentellen Daten als andere, manche sind sehr ähnlich, andere liegen wieder weit auseinander. Es handelt sich bei den aufgetragenen Sherwood – Korrelationen sowohl um theoretische, als auch um experimentelle Ansätze. (Im Anhang A: *Sherwood Korrelationen* kann unter der Zuordnung nachgelesen werden, welche Sherwood Beziehung jeweils für die einzelnen Kurven in den Diagrammen verwendet wurden).

Es ist schwierig die richtige Sherwood-Beziehung für die Modellierung zu wählen. Auch in der Literatur wird des Öfteren erwähnt, dass theoretische Sherwood-Beziehungen aus der Literatur oft nicht in der Lage sind, experimentelle Daten darzustellen und daher liegen diese Kurven oft viel höher als jene der experimentellen Daten. [39, 40] Experimentell ermittelte Sherwood-Korrelationen können meist besser die Messdaten darzustellen. Vor allem für Wabenkatalysatoren steht eine Vielzahl von experimentellen Korrelationen zur Verfügung, da im Bereich der Autoabgaskatalysatoren viel an Forschung betrieben wird und eine Vielzahl von Publikationen veröffentlicht wird. Aus diesem Grund ist es sinnvoll im experimentellen Teil dieser Arbeit mit einem einfachen Stoff-Modell (Methan-Luft) Versuchsreihen durchzuführen, um im Anschluss die Simulation zu validieren und somit die richtige Sherwood-Beziehung für den äußeren Stofftransport durch die Unterstützung experimenteller Daten auswählen zu können.

4.2. Kinetischer Bereich

Sind hohe Umsätze an organischer Komponente erwünscht, dann sind meist hohe Temperaturen (>400°C) notwendig und man befindet sich im äußeren Stofftransportgebiet oder im Zwischengebiet, in dem Porendiffusion und äußerer Stofftransport kombiniert den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Man könnte glauben, dass bei der Modellierung hoher Umsätze (wie dies in der Abluftreinigung meist von Interesse ist) die genaue Kenntnis der Kinetik vernachlässigt werden kann. Dies ist jedoch nicht der Fall. Auch die Kinetik stellt einen wichtigen Bereich dar, da man sich meist bei Umsätzen von etwa 90%

in einem Gebiet befindet in dem alle drei Regimes einen Einfluss bewirken. Vor allem aber die Porendiffusion spielt im Zwischengebiet eine große Rolle und da diese wiederum bei der Modellierung aus der Kinetik abgeleitet wird, ist die Kenntnis der Kinetik unerlässlich.

Wie bereits im theoretischen Teil erläutert, ist die Kinetik einer heterogenen Katalyse nicht einfach zu modellieren. Der Katalysator bewirkt eine Aufspaltung der Gesamtreaktion in eine Vielzahl von Elementarreaktionen, deren exakte Modellierung komplex ist. Es müssten sowohl Adsorptions- wie auch Desorptionsschritte simuliert werden. Auch müsste durch Messmethoden genau bestimmt werden, wie viele aktive Plätze am Katalysator liegen und welche Anzahl genau von den unterschiedlichen Edukten, Zwischenprodukten und Endprodukten belegt werden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die kinetischen Daten für die Modellierung aus Experimenten herangezogen. Bei geringen Umsätzen (unter 10%) und niedrigen Temperaturen ist die Gesamtreaktion durch die chemische Kinetik allein limitiert. Es wurde mit Hilfe der ersten beiden Messpunkte über die Arrhenius-Beziehung eine Gerade gemittelt, die durch Stoßfaktor und Aktivierungsenergie beschrieben werden kann, wie das bereits in Abbildung 21 durch die rote Linie dargestellt wurde. Dies ist auch im folgenden Diagramm noch einmal detailliert dargestellt.

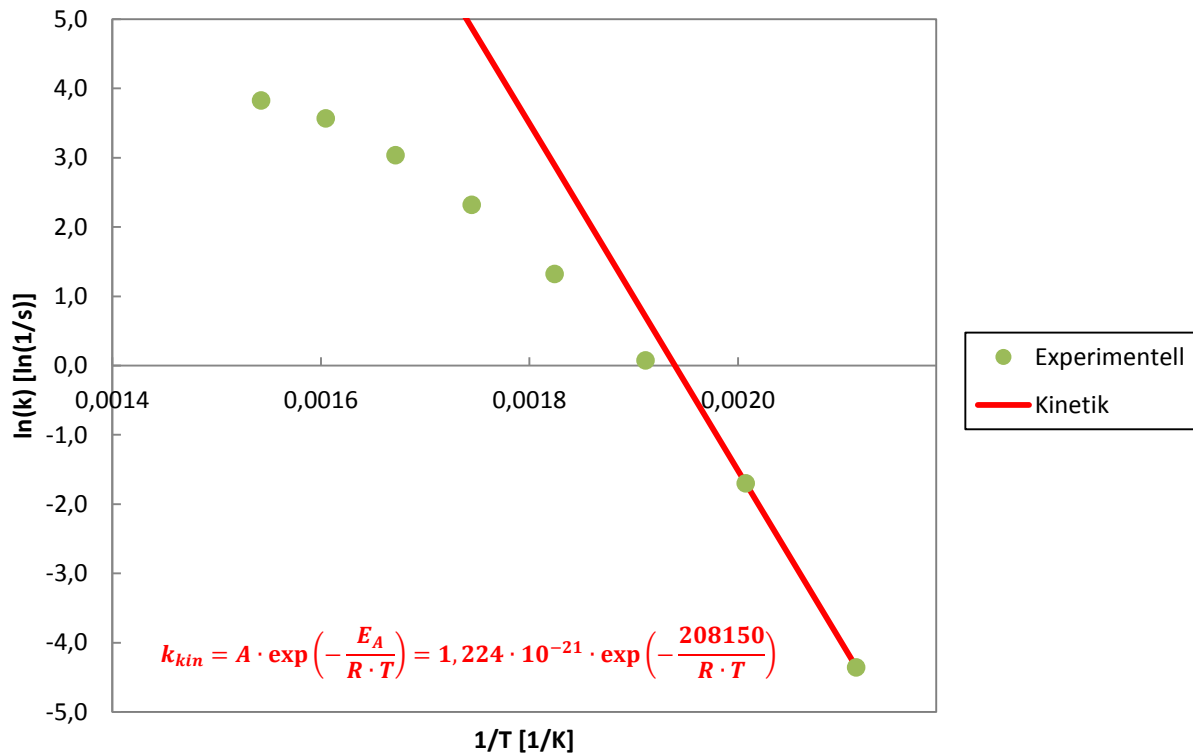


Abbildung 24: Darstellung der Kinetik aus den ersten beiden Messpunkten für das Schüttgut (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Im Diagramm ist für die experimentellen Daten eines A6057.2 Schüttgutkatalysators der kinetische Bereich dargestellt. Auch die Arrhenius Gleichung mit den Parametern A ($1,224 \cdot 10^{-21}$ 1/s) und E_A (208150 J/mol) kann im Diagramm für diese Messdaten nachgelesen werden.

Da die Kenntnis der Kinetik unerlässlich ist, es aber komplex ist, alle Elementarreaktionen zu modellieren, ist es wichtig mehr Information aus experimentellen Daten zu erhalten. Aus diesem Grund werden im experimentellen Teil dieser Arbeit Versuche zur Ermittlung der Kinetik von Methan gemacht (Kapitel 5), um auch die Einflussbereiche auf die Kinetik genauer zu bestimmen, um nach und nach eine Datenbank von kinetischen Daten aufzubauen.

4.3. Belegung

Eine Betrachtung der Kinetik gibt Anstoß sich mit Parametern zu befassen, die Einfluss auf dieses Regime bewirken. Ein derartiger Parameter, der die Kinetik beeinflusst, ist die Belegung des Katalysators mit der aktiven Komponente. Die Aktivität eines Katalysators nimmt mit höherer Belegung zu. Diese erhöhte Aktivität wirkt sich allein auf das kinetische Regime aus. Je mehr Belegung ein Katalysator aufweist, desto mehr aktive Zentren stehen den Molekülen zur Adsorption und anschließenden Oberflächenreaktion zur Verfügung. Wird jedoch mehr Material aufgebracht, so besteht auch die Möglichkeit, dass sich Material tiefer in den Poren anlegt. Wird ein Katalysator beispielsweise in der aktiven Edelmetallsubstanz getränkt und wird die erhöhte Belegung durch höhere Tränkzeit erreicht, so haben die Edelmetallmoleküle, die sich an der Oberfläche des Katalysators anlegen, mehr Zeit um in das Innere des Katalysators zu diffundieren. Damit kann sich die effektive Diffusionslänge in den Poren vergrößern und die Porendiffusion kann geschwindigkeitsbestimmend werden. Dies kann wiederum die Umsatzkurve verringern.

Auch gibt es einen gewissen Punkt, ab dem ein Katalysator gesättigt ist und das Aufbringen der aktiven Komponente nicht mehr zu einer Aktivitätssteigerung führt. Der Katalysator ist dann mit aktiver Komponente gesättigt und weiteres Material das aufgebracht wird überlagert nur mehr schon bereits vorhandenes Material oder bildet Cluster und ist nicht mehr ideal dispers an der Katalysatoroberfläche verteilt. Eine genaue Analyse der richtigen Belegung ist daher unerlässlich, um eine bestmöglich Katalysatoraktivität zu gewährleisten.

Unterschiedliche Belegung wirkt sich also auf das kinetische Regime aus. Da der kinetische Bereich in der Modellierung aus experimentellen Daten abgeleitet wird, ist es sinnvoll durch

Experimente mehr Information über den Zusammenhang von Belegung und Umsatz zu erhalten. Wenn möglich, sollte dieser Zusammenhang, der experimentell ermittelt wurde, auf die Simulation umgelegt werden, um auch unterschiedliche Belegungen modellieren zu können.

4.4. Porendiffusion

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits auf den Einfluss der Porendiffusion hingewiesen. Porendiffusion hat einen starken Einfluss auf den Umsatz einer Reaktion. Unterschiedliches Schüttgut hat unterschiedlich große Porendurchmesser und die Poren ragen unterschiedlich weit in das Innere des Körpers. Erfolgt die Belegung des Trägerkörpers mit der aktiven Komponente, so kann, wie bereits erwähnt, je nach Belegung, die aktive Komponente unterschiedlich weit in die Poren eindringen. Entscheidend für den Einfluss der Porendiffusion und damit den Verlauf der Umsatzkurve ist die Porentiefe, in der die aktiven Zentren liegen. Zwar ist bei heterogenen Reaktionen eine große Oberfläche erwünscht, um möglichst viel an aktiver Komponente am Träger aufbringen zu können, je tiefer diese aktiven Zentren jedoch im Inneren des porösen Körpers liegen, desto stärker gewinnt die Porendiffusion an Einfluss. Wird Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend, kann sie unter bestimmten Versuchsbedingungen die Umsatzkurve verringern.

Abbildung 25 zeigt die Modellierung zweier unterschiedlicher Fälle. In beiden Fällen wurde dieselbe Kinetik und dieselbe Kurve für den äußeren Stofftransport angenommen, es wurden die kinetischen Daten sowie die Katalysatorcharakteristik eines A6057.2 Katalysators verwendet. Die Gesamtkurven sind in grün dargestellt, wobei sich die durchgehende und die gestrichelte Kurve rein durch die Kurve der Porendiffusion unterscheiden.

Im Fall der durchgezogenen Kurve wurde eine Porentiefe von 250000 nm angenommen. Im Fall der gestrichelten Kurve wurde angenommen, dass keine aktive Komponente in den Poren liegt, d.h. die Porentiefe gegen Null geht (in der Modellierung 1 nm).

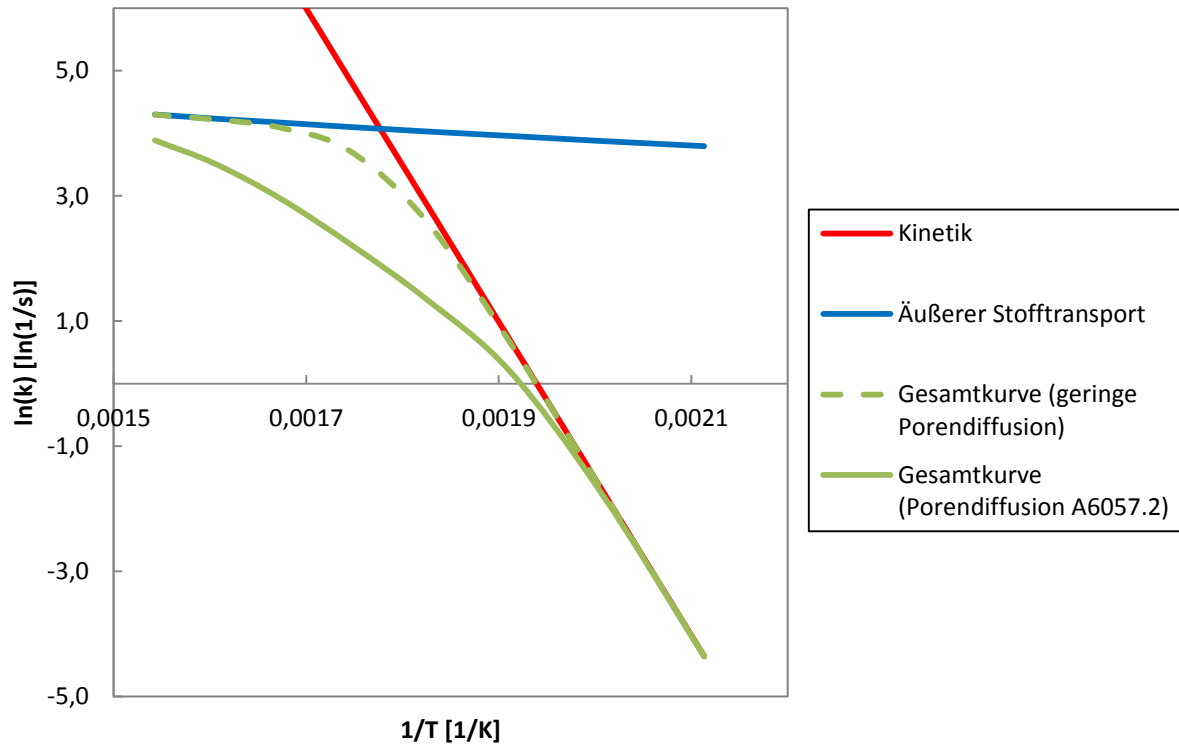


Abbildung 25: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher effektiver Porentiefe für Porendiffusion mit einer effektiven Porentiefe von 250000 nm und geringer Porendiffusion mit einer effektiven Porentiefe von 1 nm (Modellierung: Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft)

Die Gesamtkurve mit geringerer Porendiffusion (gestrichelt) weist eine höher liegende Kurve auf, sie wird rein durch den äußeren Stofftransport und die Kinetik gebildet. Die Kurve mit realer Porendiffusion von 250000 nm effektiver Diffusionslänge liegt niedriger. Sie ist im Zwischenbereich durch die Porendiffusion limitiert.

Betrachtet man in Abbildung 26 die Umsatzkurven dieser beiden Fälle, so ist deutlich zu erkennen, dass bei geringer Porentiefe ein besserer Umsatz bei geringeren Temperaturen erreicht werden kann.

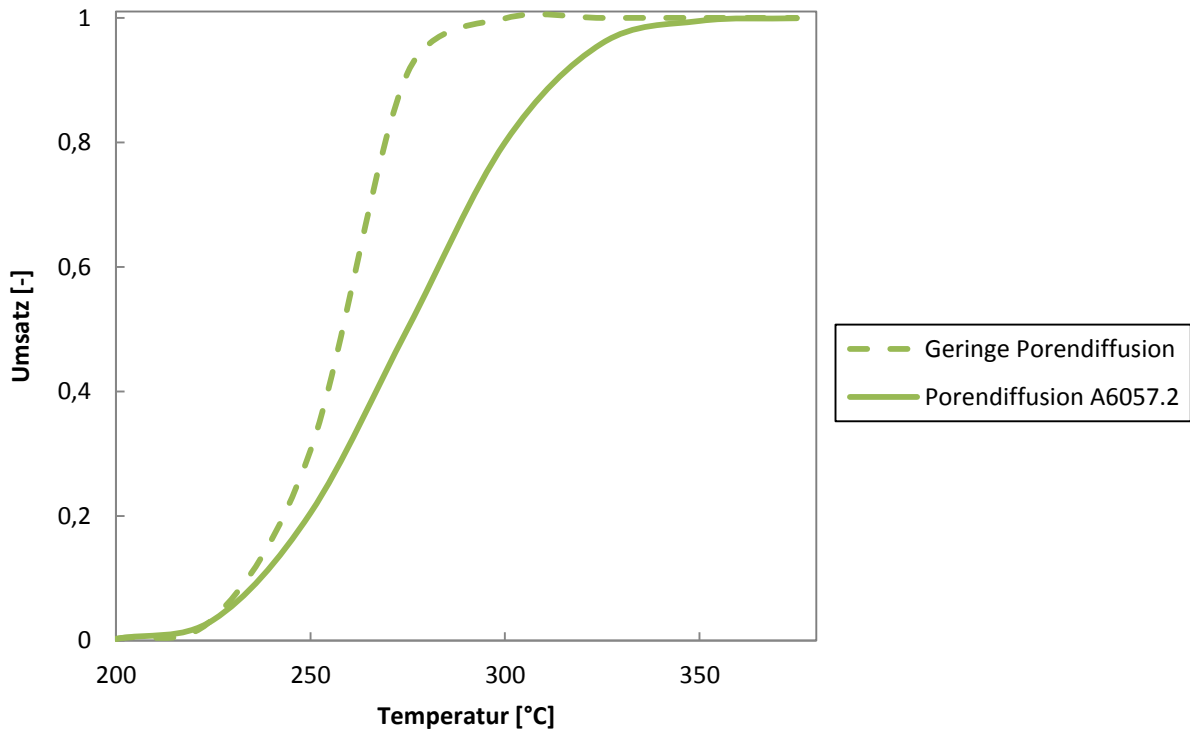


Abbildung 26: Umsatz bei unterschiedlicher Porentiefe für Porendiffusion mit einer effektiven Porentiefe von 250000 nm und geringer Porendiffusion mit einer effektiven Porentiefe von 1 nm (Modellierung: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft)

Eine richtige Auswahl des Katalysators ist deshalb von großer Bedeutung für eine bestmögliche Umsatzmenge. Bei Schüttgutkatalysatoren muss ein Katalysatorkorn ausgewählt werden, das sowohl in der Form, als auch in der Porosität optimal ist. Bei Wabenkatalysatoren ist die richtige Wahl des Washcoats und die Dicke dieser Schicht entscheidend. Die Washcoat-Schicht oder auch das Katalysatorkorn müssen so aufgebaut sein, dass sie eine möglichst große Oberfläche bieten, das Edelmetall jedoch nicht zu tief in den Poren liegt, damit die Porendiffusion nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und die Gesamtkurve senkt. Im Idealfall soll ein Washcoat daher möglichst porös, aber sehr dünn sein, das Schüttgut zwar eine große äußere Oberfläche haben, die innere Porosität soll aber wiederum nicht zu groß sein.

Porendiffusion kann nur exakt modelliert werden, wenn die effektive Diffusionslänge in den Poren bekannt ist. Experimente, bei denen die exakte effektive Diffusionslänge bestimmt wird, sollen helfen, die Modellierung der Porendiffusion zu validieren und deren Einfluss genau bestimmen (Kapitel 6.4).

4.5. Raumgeschwindigkeit

Unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten haben einen signifikanten Einfluss auf die Umsatzkurve. Mit steigender Raumgeschwindigkeit wandert der Umsatz hin zu höheren Temperaturen. Die Moleküle weisen eine geringere Verweilzeit im Katalysator auf und dadurch verschlechtert sich die Umsatzkurve. Die Raumgeschwindigkeit hat allein Einfluss auf den Bereich des äußeren Stofftransportes. Hier verändert sie die Höhe der Stofftransportkurve und damit der Verlauf der Gesamtkurve.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit sollen Versuche bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten dazu dienen, sowohl die Modellierung zu validieren, als auch den Einfluss der Raumgeschwindigkeit detailliert aufzuzeigen.

4.6. Zusammenfassung

Die Modellierung der unterschiedlichen Regimes eines Katalysators ist komplex. Dennoch kann durch Darstellung der Umsatzkurve sowie der logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante viel Einsicht in einen Prozess und die unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Regimes gewonnen werden.

Unterschiedliche Einflussgrößen, wie die Raumgeschwindigkeit, Belegung, effektive Porendiffusion, Schüttgutform können eine Umsatzkurve stark beeinflussen. Die Untersuchung dieser Einflüsse, sowie die Analyse der Kinetik, Porendiffusion und des äußeren Stofftransportes sind ausschlaggebend für die Modellierung und sollen im experimentellen Teil dieser Arbeit untersucht werden. Des Weiteren sollen die Messdaten dazu dienen die Gültigkeit der Modellierung festzustellen.

5 Experimenteller Teil

Ein experimenteller Teil soll mehr Erkenntnis in der Thematik der heterogenen Katalyse liefern. Dazu werden in einem Labor-Strömungsreaktor Umsatzmessungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen durchgeführt. Die Versuche werden an unterschiedlichen Palladium - Schüttgutkatalysatoren durchgeführt, da diese Katalysatoren von großer Bedeutung sind und das bessere Verständnis dieser Katalysatoren, sowie deren Optimierung, von Interesse ist.

Als organische Komponente wird Methan vermessen, als Trägergas dienen sowohl Luft, als auch Kohlendioxid. Die experimentell ermittelten Daten dienen der Validierung der Modellierung der heterogenen Katalyse, sollen aber auch Erkenntnisse bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen liefern, um den Einfluss wichtiger veränderliche Parameter zu analysieren.

Die experimentellen Messdaten sollen in erster Linie mehr Erkenntnis über die Kinetik der chemischen Gesamtreaktion liefern, da eine Modellierung der Kinetik der Gesamtreaktion komplex ist. Des Weiteren sollen die Experimente dazu verwendet werden, die richtige Sherwood-Korrelation für den äußeren Stofftransport auszuwählen. Auch sollen Versuche mit unterschiedlich porösen Katalysatoren helfen, die Thematik der Porendiffusion modellieren zu können. Versuche mit unterschiedlicher Schüttgutform sowie unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten und Belegungen an aktiver Komponente sollen auch in diesen Bereichen mehr Information sammeln. Prinzipiell sollen die experimentellen Messdaten feststellen, ob die in der Modellierung verwendeten Modelle sinnvoll eingesetzt werden können und die Modellierung in der Lage ist, die experimentellen Daten abzubilden. Auch sollen Katalysator-Alterungstests dazu dienen unterschiedliche Einflüsse zu analysieren, um festzustellen, inwiefern sich ein Katalysator während einer Messung verändert und wie zuverlässig in diesem Fall die experimentellen Daten für die Modellierung wirklich sind.

5.1. Versuchsgrundlagen

In einer Laborapparatur werden Umsatzmessungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen durchgeführt. Für die organische Komponente der Reaktion fiel die Entscheidung auf Methan.

Methan ist ein kurzkettiges Gas, weshalb sich die Modellierung als einfacher erweist. Auch in den Experimenten ist die Handhabung von Methan von Vorteil. Die Konzentrationsmessungen bei einer bestimmten Temperatur erreichen schneller einen konstanten Wert, da Methan nicht so stark an die aktiven Zentren des Katalysators adsorbiert wird und deshalb nicht so lange gewartet werden muss, bis sich ein Gleichgewichtswert eingestellt hat.

Die Oxidation von Methan stellt eine exotherme Reaktion dar. Prinzipiell läuft die heterogene Reaktion in einer Vielzahl von Elementarreaktionen ab, die hintereinander oder parallel nebeneinander ablaufen können. Die einfache Reaktionsgleichung der Redoxreaktion bei vollständiger Verbrennung von Methan ist folgendermaßen gegeben:



Methan und Sauerstoff bilden ein Redox-Paar, Methan wird oxidiert, das heißt es gibt Elektronen ab und Sauerstoff wird reduziert. Dabei steigt die Oxidationszahl des Kohlenstoffatoms des Methans von (-IV) auf (+IV) und vom Sauerstoff von (0) auf (-II), die Oxidationszahl des H-Atoms bleibt gleich (+I). Diese Redoxreaktion stellt eine exotherme Reaktion dar, Wärme wird gebildet.

Alle Versuche werden, wie bereits erwähnt, an einem Schüttgutkatalysator vollzogen. Als Trägermaterial wird Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet. Als aktive Komponente wird Palladium auf den Träger aufgebracht, da dieses besser in der Lage ist, Methan umzusetzen, als beispielsweise Platin.

5.2. Versuchsaufbau

Im Folgenden soll nun die Versuchsanordnung, mit der die Experimente durchgeführt wurden, erläutert werden. Die Versuchsanordnung mit einer groben Beschreibung ihrer einzelnen Komponenten ist in Abbildung 27 dargestellt. Abbildung 28 zeigt das schematische Verfahrensflißbild des Gesamtprozesses.

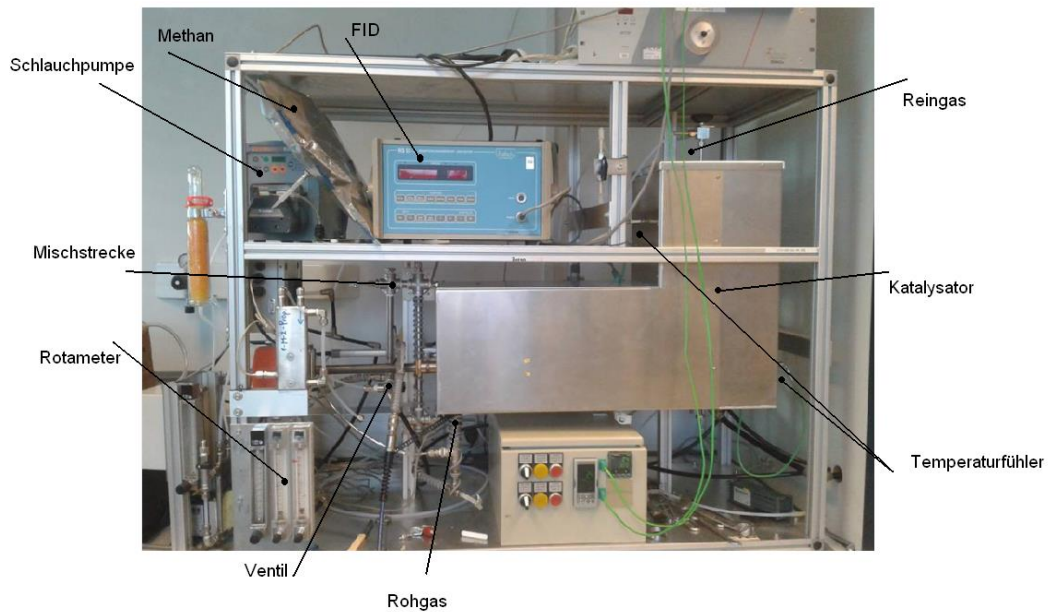


Abbildung 27: Versuchsapparatur

Tabelle 6: Anlagenteile aus Abbildung 28

| Gruppe | Bezeichnung | Typ | Information |
|-------------|-------------|--|---|
| Ventile | V-1 | Mischventil | Für Methan und Trägergas |
| | V-2 | 3-Wege Ventil | Ventil kann in zwei Stellungen gebracht werden (Abluft/Reaktor) |
| | V-3 | Mischventil | Für Pressluft und Kohlendioxid |
| Geräte | E-1 | Schlauchpumpe (<i>Pump drive PD 5201</i>) | Für Dosierung des Methans |
| | E-2 | Reaktor (<i>Entwicklung Firma CTP</i>) | Umsetzung von Methan an Katalysator |
| | E-3 | CO ₂ Gasflasche | Trägermedium |
| | E-4 | Pressluft | Trägermedium |
| | E-5 | Methansack | Organische Komponente |
| | E-6 | Flammenionisationsdetektor (<i>Gesamt – Kohlenstoff – Analysator RS53 – T</i>) | Zur Bestimmung der Konzentration an Methan am Reaktoreintritt/ Reaktorausritt |
| | E-7 | Daten-Logger (<i>Squirrel SQ2020 Series Data Logger</i>) | |
| | E-8 | Computer | |
| Instrumente | I-1 | Volumenrotameter | Für Dosierung des Trägergases in [Nm ³ /h] |
| | I-2 | Temperatursensor | Bestimmung der Temperatur am Reaktoreintritt |
| | I-3 | Temperatursensor | Bestimmung der Temperatur am Reaktorausritt |

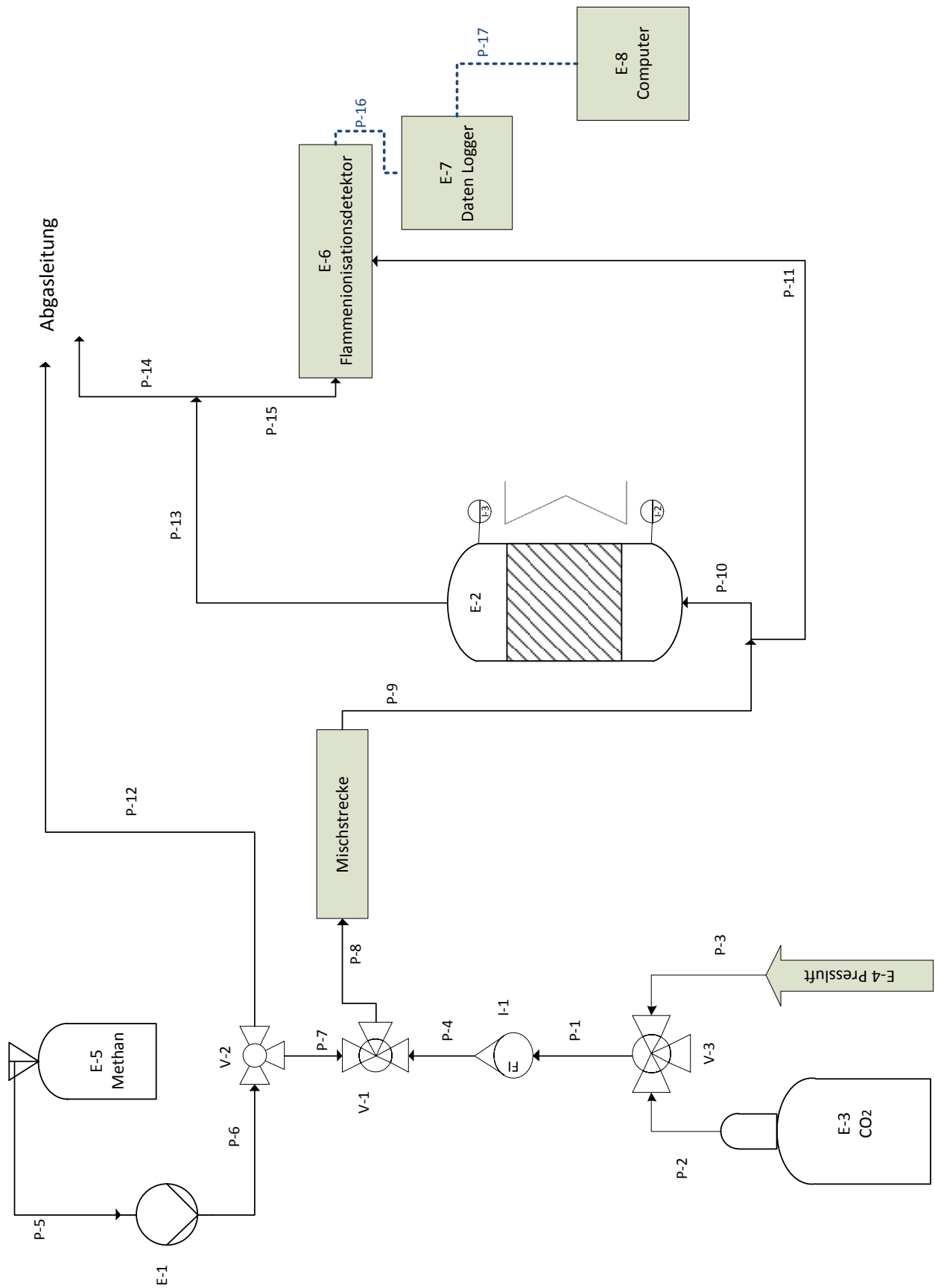


Abbildung 28: Verfahrensfließbild des Versuchsaufbaus

Umgebungsluft wird von einem Kompressor angesaugt und gelangt zu einem Volumen-Rotameter (I-1), über das der Durchfluss (in Nm³/h) eingestellt werden kann. Zur selben Zeit kann über eine Schlauchpumpe (E-1), die über die Drehzahl geregelt wird, die organische Komponente (Methan aus einem Gassack) zu dosiert werden. Die organische Komponente kann nun über ein Ventil (V-2) entweder der Luft zugeschaltet (P-7) werden, oder in die Abluft abgezweigt werden (P-12), die anschließend in den Abzug gelangt. Ist das Ventil in der Position, in der die organische Komponente zur Umgebungsluft fließt, so werden die beiden Gase über eine Mischstrecke geleitet, um eine bestmögliche Mischung zu gewährleisten. Nach dieser Mischstrecke gelangt das Rohgas in den Reaktor (E-2).

Am Beginn des Reaktors kann ein Teil des Rohgases entnommen werden (P-11), das für eine Messung der aktuellen Konzentration zum Flammenionisationsdetektor (E-6) geleitet wird. Das Rohgas gelangt im Reaktor nun in den ersten Heizabschnitt. Kurz vor dem Katalysator befindet sich ein Temperaturfühler (I-2) die Temperatur vor dem Katalysator fest. Diese Temperatur verwendet der Regler um die Heizstrecke vor dem Katalysator zu regeln. Nun gelangt das Rohgas in die Katalysatorschüttung und die organische Komponente wird dort abhängig von den Reaktionsbedingungen umgesetzt. Da der Katalysator nicht optimal isoliert ist und damit die Reaktionswärme nicht an die Umgebung verloren geht, ist um den Katalysator eine Stützheizung gewickelt. Ein Temperaturfühler (I-3) direkt nach dem Katalysator wird verwendet um die Stützheizung so zu regeln, sodass eine gewünschte Katalysatoraustrittstemperatur erreicht wird. Es muss vor jeder Messung die sich aus der Eingangskonzentration ergebende Reaktionswärme und damit die Temperaturdifferenz zwischen Katalysatoreintritt und Austritt (durch Reaktionswärme) berechnet werden, die anschließend von der Stützheizung konstant gehalten wird.

Nach dem eigentlichen Katalysatorrohr verlässt das als Reingas bezeichnete Gas (P-13) den Reaktor, ein Teil wird zum FID abgezweigt (P-15), um die Konzentration an organischer Komponente am Ausgang und damit den erreichten Umsatz zu bestimmen, das restliche Gas gelangt in die Abluft (P-14). Der FID kann entweder in die Rohgas- oder in die Reingasstellung gebracht werden, je nachdem welche Konzentration bestimmt werden soll. Er sendet diese Werte an einen Datenlogger (über P-16 zu E-7). Der Datenlogger (E-7) sendet die aktuellen Konzentrationen sowie die Temperaturen vor und nach der Katalysatorschüttung an einen Laptop (über P-17 zu E-8), an dem mittels einer Software (Squirrel SQ2020) der Verlauf abgelesen werden kann. Dadurch kann verfolgt werden, ob ein Wert bereits konstant ist, oder sich noch verändert.

Im Folgenden werden nun die einzelnen Komponenten der Apparatur erläutert.

Gesamt – Kohlenstoff – Analysator RS53 – T (Firma Ratfisch Analysensysteme)

Als kontinuierliches Messverfahren zur Konzentrationsbestimmung in den Gasströmen wird ein FID (Flammenionisator-detektor) der Firma Ratfisch Analysensysteme verwendet. Das Messprinzip beruht auf einer Wasserstoff-Flamme, durch die das zu vermessende Gas geleitet wird. Bei organischen Verbindungen im Messgas, wird dieses thermisch ionisiert und die dabei freiwerdenden Elektronen werden aufgezeichnet.

Messprinzip: Die meisten organischen Gase können vermessen werden, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Sauerstoff können jedoch nicht analysiert werden. Das Messsignal ist proportional zur Anzahl der C-Atome. Es kann jedoch bei unterschiedlichen Komponenten zu Abweichungen kommen, was wiederum durch einen Responsefaktor berücksichtigt wird. Dieser Responsefaktor berücksichtigt die Empfindlichkeit des FID gegenüber einem Stoff verglichen mit Propan. Die Responsefaktoren wurden von der Firma Ratfisch für die jeweilige zu analysierende Komponente dokumentiert. Der Messwert auf der Anzeige ist aus diesem Grund in der Einheit „vpmPÄ“ abzulesen. Dabei handelt es sich bei dem „vpm“ um die herkömmlichen „Volume parts per million“, die Abkürzung „PÄ“ bezieht sich auf „Propan-Äquivalent“, d.h. der Messwert wird auf Propan bezogen. Die Umrechnung der Volumenkonzentration $c_{vPÄ} [vpmPÄ]$ der Messanzeige in die Konzentration $c_{vKomponente} [vpm]$ der realen Komponente erfolgt nun über den Responsefaktor $r_{Komponente}$ und der Anzahl der Kohlenstoffatome $n_{C_{Komponente}}$ der jeweiligen Komponente.

$$c_{vKomponente} [vpm] = c_{vPÄ} [vpmPÄ] \cdot \frac{3}{n_{C_{Komponente}} \cdot r_{Komponente}}$$

Pump drive PD 5201 (Firma Heidolph)

Zu Dosierzwecken der organischen Komponente wird eine Schlauchpumpe der Firma Heidolph verwendet. Durch Wahl des richtigen Schlauchdurchmessers und Einstellen der richtigen Drehzahl, können mittels der Schlauchpumpe jegliche gewünschte Mengen an organischer Komponente in den Gesamtgasstrom dosiert werden.

Sekunden Hygrometer 601 (Firma Lactan)

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit des Messgasstroms wird ein Hygrometer der Firma Lactan herangezogen. An einer Messstelle wird der Rohgasstrom entnommen und vom Hygrometer wird der Feuchtegehalt des Gases ermittelt.

Squirrel SQ2020 Series Data Logger (Firma Grant Instruments)

Als Daten-Logger wird der Squirrel SQ2020 Series Data Logger der Firma Grant Instruments verwendet. Dieser nimmt die Daten im bestimmten Rhythmus über eine Schnittstelle auf und sendet sie an eine Software am Computer. Somit können aktuelle Messdaten direkt mitverfolgt werden und die Messwerte abgelesen werden.

Der Reaktor (Firma CTP)

Der Reaktor, in dem der eigentliche Katalysator eingebracht wird, ist eine Eigenentwicklung der Firma CTP. Dieser Reaktor besteht aus einem herausnehmbaren Stahlrohr mit einem Durchmesser von 24 mm und einer Länge von 250 mm. Dieses Rohr kann mit dem Katalysator (Schüttgut oder Keramikwabe) befüllt werden und anschließend wieder in den Reaktor eingebaut werden. So können je nach Interesse unterschiedliche Katalysatoren untersucht werden. Um dieses Rohr ist eine Stützheizung angebracht um eventuelle Wärmeverluste in der Katalysatorstrecke zu vermeiden.

5.3. Versuchsmatrix

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden Versuchsreihen unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchgeführt. In der Tabelle 7 ist die Versuchsmatrix mit den unterschiedlichen Versuchsreihen dargestellt. Für die Umsatzmessungen wurden Schüttgutkatalysatoren unterschiedlicher Form, Porosität, Schüttdichte und Belegung verwendet. Durch experimentelle Untersuchungen wurde die exakte Schüttdichte im Laborreaktor unter Berücksichtigung der Randgängigkeit ermittelt.

Die Versuchsmatrix enthält die Trägerbezeichnung, sowie die ungefähre Belegung, die Form der Katalysatoren, die Raumgeschwindigkeit bei der die Versuche durchgeführt wurden und das Umgebungsmedium für die Versuche. Grundlegende Informationen zur Trägerbezeichnung der Katalysatoren kann im Anhang A unter Katalysatorenbezeichnung nachgelesen werden. Genaue Information und Zahlenwerte zu Porendurchmessern, Porosität, Schüttdichte und der exakten Belegung können bei der Firma CTP angefordert werden.

Tabelle 7: Versuchsmatrix; Umsatzmessungen von Methan als organische Komponente (525 mg/Nm³) an Palladium Schüttgut-Katalysator

| Trägerbezeichnung | Belegung | Form | Größe | Raumgeschw. | Trägergas | Anmerkung |
|---|----------|-------|----------|-------------|-----------------|------------------|
| Versuchsreihe 1: Unterschiedliche Belegungen | | | | | | |
| A3057.2 | ~ 2 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 10000 1/h | Luft | |
| A5057.2 | ~ 3 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 10000 1/h | Luft | |
| A1533.2 | ~ 1 g/l | Kugel | 3 mm | 10000 1/h | Luft | |
| A5033.2 | ~ 3 g/l | Kugel | 3 mm | 10000 1/h | Luft | |
| A1555.2 | ~ 1 g/l | Kugel | 5 mm | 10000 1/h | Luft | |
| A5055.2 | ~ 3 g/l | Kugel | 5 mm | 10000 1/h | Luft | |
| Versuchsreihe 2: Unterschiedliche Schüttgutform | | | | | | |
| A5057.2 | ~ 3 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 10000 1/h | Luft | Träger 6278 |
| A5033.2 | ~ 3 g/l | Kugel | 3 mm | 10000 1/h | Luft | Träger 6278 |
| A5055.2 | ~ 3 g/l | Kugel | 5,1 mm | 10000 1/h | Luft | Träger 6278 |
| A5055.2 | ~ 3 g/l | Kugel | 4,7 mm | 10000 1/h | Luft | Träger 6273 |
| Versuchsreihe 3: Unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten | | | | | | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 6000 1/h | Luft | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 8000 1/h | Luft | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 10000 1/h | Luft | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 15000 1/h | Luft | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 20000 1/h | Luft | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 7000 1/h | Luft | Kontrollpunkt |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 13000 1/h | Luft | Kontrollpunkt |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 22000 1/h | Luft | Kontrollpunkt |
| Versuchsreihe 4: Einfluss Porendiffusion | | | | | | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 10000 1/h | Luft | Edelmetall innen |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 10000 1/h | Luft | Edelmetall außen |
| Versuchsreihe 5: Unterschiedliches Trägergas (CO ₂ und Luft) | | | | | | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 8000 1/h | CO ₂ | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 8000 1/h | Luft | |

Tabelle 7 (Fortsetzung): Versuchsmatrix; Umsatzmessungen von Methan als organische Komponente (525 mg/Nm^3) an Palladium Schüttgut-Katalysator

| Trägerbezeichnung | Belegung | Form | Größe | Raumgeschw. | Trägergas | Anmerkung |
|--|----------|------|----------|-------------|---------------|-------------------------------|
| Versuchsreihe 6: Einfluss der Reaktionprodukte: Trägergas CO_2 (trocken und feucht) | | | | | | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 8000 l/h | CO_2 | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 8000 l/h | CO_2 | Feuchte bei 5°C |
| Versuchsreihe 7: Thermische Alterung, Feuchteinfluss und Regeneration | | | | | | |
| A6057.2 | ~ 4 g/l | Ring | 5-7-2 mm | 10000 l/h | Luft | Unterschiedliche Behandlungen |

5.4. Versuchsdurchführung

Die Pressluft wird eingeschaltet und der gewünschte Volumenstrom am Rotameter eingestellt. Danach wird die Schlauchpumpe gestartet und die Drehzahl so gewählt, dass die gewünschte Konzentration an organischer Komponente im Rohgasstrom enthalten ist. Das Ventil wird in jene Stellung gebracht, sodass Methan und Luft miteinander in eine Mischstrecke gelangen. Anschließend kann die Heizung eingeschaltet werden, und die gewünschte Temperatur am Katalysatoreintritt und am Austritt können eingestellt werden. Nun muss gewartet werden, bis die gewünschten Temperaturen erreicht sind und sich der Wert der sich bildenden Rest-Konzentration von Methan im Reingas bis auf geringe Schwankungen ($\pm 2\%$) auf einen konstanten Wert eingependelt hat.

In der Zwischenzeit kann die Messgasfeuchte der Umgebungstemperatur mittels eines Hygrometers bestimmt werden. Die Umgebungsluft wird von einem Kompressor angesaugt, sodass der Feuchtegehalt in geringem Maße von der momentanen Wetterlage abhängig ist. Messungen ergeben, dass die Luft des Kompressors meist einen Feuchtegehalt von 1,2 Vol% (relative Feuchte von 4,5% bei 22°C) aufweist. Es gibt noch die Möglichkeit anstatt des Kompressors die Luft mit einem Seitenkanalverdichter anzusaugen. Diesem Seitenkanalverdichter kann eine Apparatur mit Silikagel nachgeschaltet werden, die die Feuchte der Umgebungsluft senken soll. Es wurde jedoch festgestellt, dass die komprimierte Luft des Kompressors dennoch eine geringere Feuchte aufweist, als das mit dem Seitenkanalverdichter erreicht werden kann, da der Kompressor höherer Drücke erreichen

kann. Aus diesem Grund wird bei Versuchen mit Luft als Trägergas auf den Kompressor zurückgegriffen. Wird CO_2 als Trägergas verwendet, so wird das CO_2 aus einer Gasflasche im reinen und trockenen Zustand zudosiert.

Hat sich die Temperatur auf einen konstanten Wert eingependelt, so kann die Reingaskonzentration abgelesen werden und dadurch der erreichte Umsatz bestimmt werden.

Bei hohen Temperaturen muss beachtet werden, dass nur noch geringe Konzentrationen an organischer Komponente im Reingas vorzufinden sind. Auch in der Umgebungsluft ist eine geringe Menge an Methan enthalten, die bei hohen Temperaturen auch umgesetzt wird und dadurch das Ergebnis verfälschen kann. Aus diesem Grund muss nach Ermitteln der Konzentration des Reingases bei hohen Temperaturen die organische Komponente vor dem Katalysator abgeleitet werden, sodass nur die Umgebungsluft in den Katalysator gelangt und hier die Konzentration bestimmt werden kann, die anschließend von der Reingaskonzentration abgezogen werden muss, um das Ergebnis nicht zu verfälschen.

6 Experimentelle Ergebnisse und Validierung der Modellierung

In den experimentellen Daten werden unterschiedliche Parameter beobachtet, die Einfluss auf den Umsatz der Gesamtreaktion ausüben. Die Versuchsreihen und Einflüsse werden nun im Folgenden diskutiert und mit der Modellierung verglichen.

6.1. Einfluss der Stützheizung

Die Temperatur über den Katalysator wird, wie bereits erwähnt, über eine Stützheizung konstant gehalten, indem für die Eingangs- und Ausgangstemperatur konstante Werte vorgegeben werden. Damit geht die bei der exothermen Reaktion erzeugte Reaktionswärme nicht verloren und es kann der tatsächliche Umsatz ohne Wärmeverlust ermittelt werden. In einer realen Anlage ist das Katalysatorvolumen meist so groß, dass die Wärmeverluste vernachlässigbar klein sind. Mit der Stützheizung am Laborreaktor kann also möglichen Wärmeverlusten entgegengewirkt werden.

Als Nachteil der Stützheizung erweist sich jedoch die Beeinflussung des eigentlichen Temperaturprofils. Das Temperaturprofil, das sich real in einem Katalysator rein durch die Reaktionswärme ergibt, ist ein anderes, als jenes mit einer Stützheizung. Im realen Fall entwickelt sich das Temperaturprofil über die Reaktorlänge. Ist die Katalysatorlänge jedoch von einer Stützheizung beeinflusst, so werden am Beginn des Katalysators eventuell höhere Temperaturen vorherrschen, als das im realen Fall möglich ist, und es wird möglicherweise ein besserer Umsatz erreicht als in der Realität.

Es könnte aus diesem Grund sinnvoll sein, die Versuche ohne Stützheizung durchzuführen, um den realen Fall möglichst sinngetreu darzustellen. Davor muss jedoch festgestellt werden, ob es eigentlich sinnvoll ist, den Reaktor ohne Stützheizung zu betreiben und ob die Isolierung für derartige Versuche tatsächlich geeignet ist.

Um die Apparatur und auch das Verhalten der Stützheizung besser kennenzulernen und analysieren zu können, werden zwei Experimente durchgeführt. Der Reaktor wird bei zwei unterschiedlichen Volumenströmen bei maximaler Schütthöhe (250 mm) mit Luft allein durchströmt, ohne dass Reaktionswärme gebildet wird. Es wird eine bestimmte

Eingangstemperatur vorgegeben und die sich entwickelnde Ausgangstemperatur mitverfolgt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle 8: Versuchsparameter für die Untersuchungen des Wärmeverlustes der Stützheizung

| | Volumenstrom [l/h] | Eingangstemperatur [°C] | Ausgangstemperatur [°C] | ΔT | Wärmeverlust [Watt] |
|-----------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Versuch 1 | 1000 | 196 | 116 | 80 | ~ 63 |
| Versuch 2 | 2000 | 196 | 151 | 45 | ~ 18 |

Wie in der Tabelle dargestellt, ergibt sich bei geringeren Volumenströmen eine größere Temperaturdifferenz und dadurch ein großer Wärmeverlust. Bei einem Volumenstrom von 1000 l/h ergibt sich eine Temperaturdifferenz von 80°C, bei 2000 l/h nur mehr 45°C.

Dies lässt folgern, dass Versuche ohne Stützheizung zu viel Wärme verlieren. Vor allem bei hohen Konzentrationen im Rohgas und bei geringen Volumenströmen wird die eigentliche Ausgangstemperatur, die sich in einer industriellen Anlage einstellen wird, kaum erreicht werden. Dadurch würden auch die realen Umsätze nicht erreicht werden.

Auch ergeben die Versuchsreihen ohne Stützheizung das Problem, dass sehr lange gewartet werden muss, bis sich ein konstanter Wert einstellt. Vor allem bei hohen Umsätzen, bei denen große Reaktionswärmen zu erwarten sind, wären die Versuche langwierig. Der Katalysator wärmt sich erst langsam mit der Reaktionswärme auf. Bei einem wärmeren Katalysator steigt wiederum die Aktivität, dadurch wird im nächsten Moment mehr an organischer Komponente umgesetzt, die Reaktionswärme steigt, damit auch die Temperatur und der Katalysator erwärmt sich. Dieser Prozess kann einiges an Stunden beanspruchen, wenn die Konzentrationen bei mehreren Temperaturen vermessen werden sollen.

Aus diesen Ergebnissen wird geschlussfolgert, dass es sinnvoller ist die Versuche mit Stützheizung durchzuführen, da momentan keine bauliche Veränderung der Apparatur beabsichtigt ist. Es muss davon ausgegangen werden, dass der sich ergebende Umsatz wahrscheinlich höher ist, als in einer industriellen Anlage, da das reale Temperaturprofil von der Stützheizung beeinflusst wird. Dies spielt jedoch nur bei Anfahrvorgängen einer Anlage eine Rolle. Hat sich das System eingependelt und der Katalysator eine gewisse Temperatur erreicht, wird in etwa der gleiche Umsatz in der industriellen Anlage erreicht werden, wie

auch bei der Laboranlage mit Stützheizung. Dies gilt jedoch nur bei hohen Umsätzen. Bei geringen Umsätzen ist die reale Temperaturdifferenz nicht bekannt. Dadurch wird beim Vermessen einer Umsatzkurve für alle Temperaturen dieselbe Temperaturdifferenz (bei vollem Umsatz) verwendet. Dies verfälscht zwar die experimentellen Ergebnisse, jedoch sind die Bedingungen für alle Experimente ident und je höher der Umsatz, desto geringer wird der Fehler.

6.2. Einfluss der Belegung

Um den Einfluss der Belegung auf den Umsatz zu ermitteln, werden Experimente bei unterschiedlicher Belegung an aktiver Komponente durchgeführt. Der Schüttgutkatalysator bleibt bei allen Versuchen derselbe, weshalb sich Form, sowie Porosität, Porendurchmesser und Porentiefe des Materials bei den Experimenten nicht unterscheiden. Auch die Schüttdichte kann als konstant angenommen werden, da die durch die höhere Belegung größere Masse die Schüttdichte nicht bemerkbar ändert.

Die Modellierung ist nicht in der Lage die Kinetik mit der gesamten Adsorption, Desorption und Oberflächenreaktion mit allen Elementarreaktionen darzustellen. Deshalb sollen Experimente bei unterschiedlichen Belegungen einen einfachen Zusammenhang liefern, inwiefern sich die Belegungen auf die Umsatzkurve auswirken und ob ein deutlicher Trend erkennbar ist.

Die Belegung von Edelmetallen am Katalysatorträger nimmt Einfluss auf die Kinetik einer Reaktion. Die Kinetik der Reaktion wird wiederum herangezogen, um die Porendiffusion zu modellieren. Aus diesem Grund haben unterschiedliche Belegungen in einem großen Bereich Einfluss, in dem Porendiffusion und Kinetik limitierend wirken.

Es ergibt sich noch eine weitere Komplexität. Bei unterschiedlicher Belegung liegt das Edelmetall unterschiedlich weit in den Poren des Trägers. Dadurch ändern sich bei unterschiedlicher Belegung nicht nur die Kinetik, sondern auch die effektive Diffusionslänge in den Poren und damit die Kurve der Porendiffusion.

Wie aus der Versuchsmatrix in Versuchsreihe 1 ersichtlich ist, wurden Versuche mit Kugeln (3 mm und 5 mm) und Ringen bei unterschiedlichen Belegungen an Palladium durchgeführt. Die beiden folgenden Abbildungen (Abbildung 29 und Abbildung 30) zeigen Aufnahmen des

verwendeten Katalysators (Ringe 5/7 mm und Kugeln 3 mm) und sollen beispielhaft den Unterschied der Porentiefe bei unterschiedlicher Belegung darstellen.

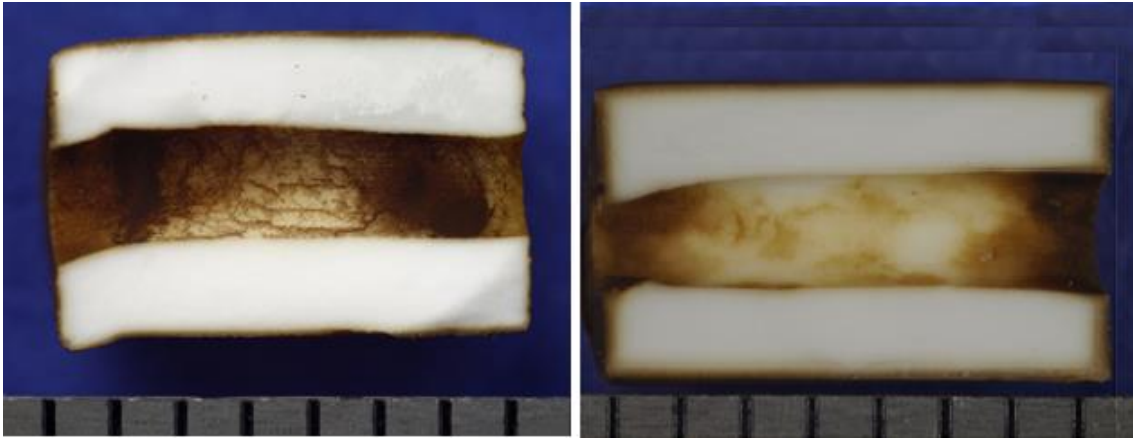


Abbildung 29: Ringe 57: Links 3057.2 (Beladung ~ 2 g/l; Porentiefe 140000 nm), rechts 5057.2 (Beladung ~ 3 g/l; Porentiefe 200000 nm)

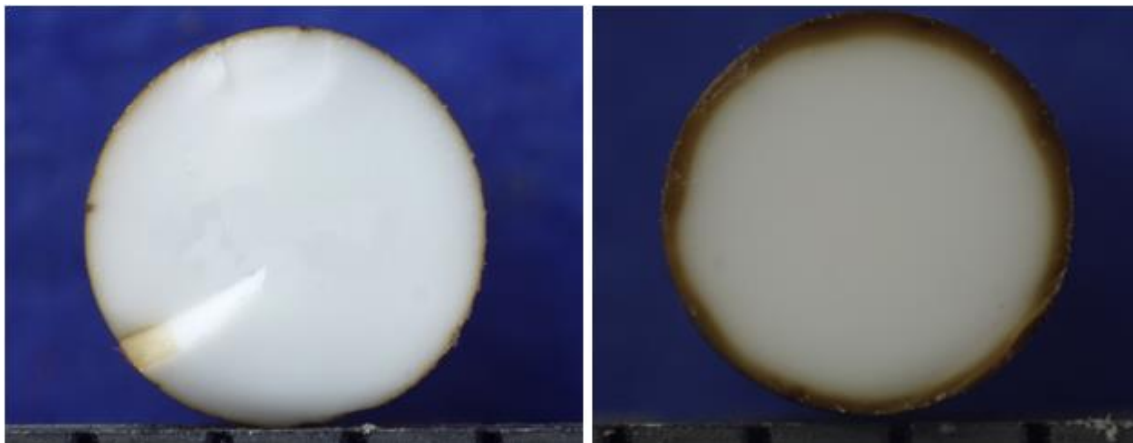


Abbildung 30: Kugel 3 mm: Links 1533.2 (Beladung ~ 1 g/l; Porentiefe 42000 nm), rechts 5033.2 (Beladung ~ 3 g/l; Porentiefe 200000 nm)

In der Abbildung links sind jeweils die Katalysatorträger mit der geringeren Belegung dargestellt, rechts jene mit der höheren. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei höherer Beladung an aktiver Komponente die Edelmetalle auch tiefer in die Poren eindringen und sich dadurch auch die effektive Porenlänge erhöht.

Im Folgenden sind nun die Ergebnisse der Umsatzmessungen dargestellt. In Abbildung 31 sind die beiden experimentell erhaltenen Umsatzkurven für die beiden Katalysatoren A3057.2 und A5057.2 ersichtlich.

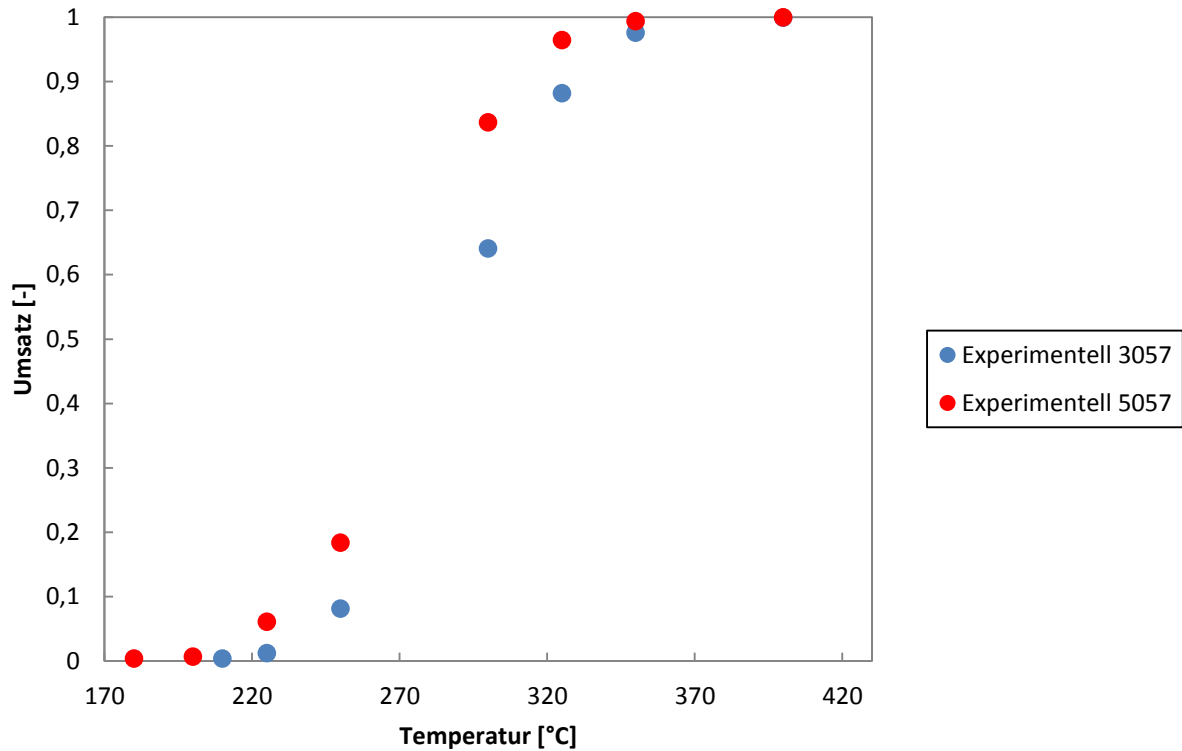


Abbildung 31: Umsatz bei unterschiedlicher Belegung (Katalysator: A3057.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine höhere Beladung an Edelmetall eine bessere Umsatzkurve zur Folge hat, wobei hier der Unterschied bei einer Beladung von 30 auf 50 keinen sehr großen Einfluss nimmt. Die Temperaturdifferenz bei gleichem Umsatz liegt bei etwa 20 °C.

Mehr Information über die einzelnen Regimes, die limitierend wirken, liefert die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Dies ist in den beiden folgenden Abbildungen dargestellt. In Abbildung 32 sind die experimentellen Daten aufgetragen, sowie die modellierte Gesamtkurve. Abbildung 33 stellt die einzelnen Regimes der modellierten Kurve dar.

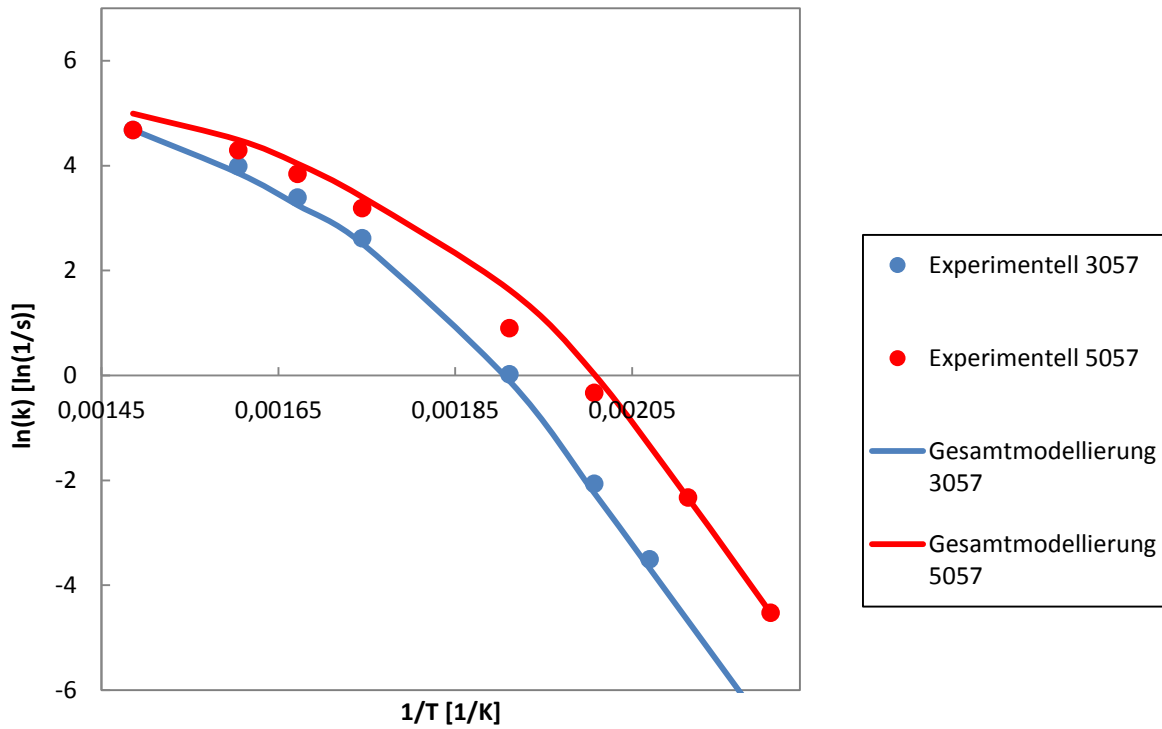


Abbildung 32: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher Belegung (Katalysator: A3057.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

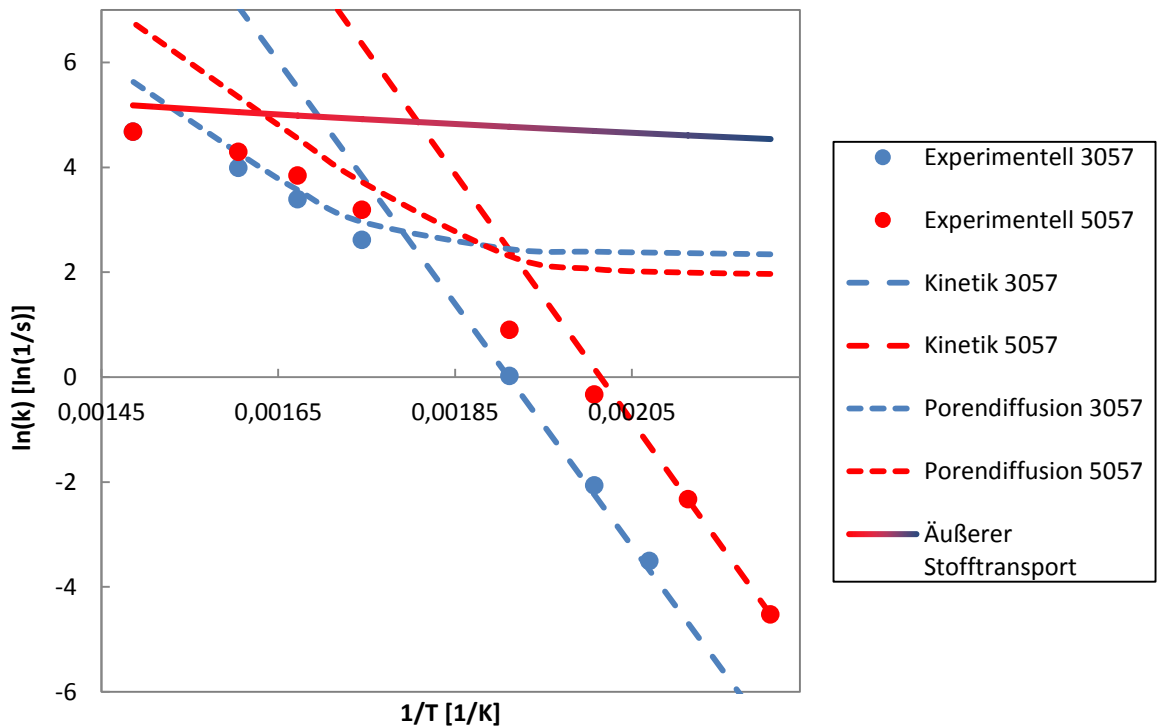


Abbildung 33: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher Belegung bei den einzelnen Regimes (Katalysator: A3057.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Die Kurve des äußeren Stofftransportes unterscheidet sich bei den beiden Kurven nicht, da derselbe Katalysator bei derselben Raumgeschwindigkeit mit Methan als organischer Komponente an trockener Luft vermessen wird. Dadurch unterscheiden sich Stoffdaten und die Versuchsbedingungen nicht. Die beiden Katalysatoren weisen jedoch die unterschiedliche Belegung auf. Durch die unterschiedliche Belegung steht den Reaktionsmolekülen eine unterschiedliche Anzahl an aktiven Zentren zur Verfügung.

Die beiden Kurven der Kinetik scheinen parallel verschoben zu sein, d.h. um einen konstanten Faktor verschoben zu sein. Diesen Sachverhalt stellt bereits Formel (18) dar. Die Oberflächenbelegung wird durch den Faktor $f_k(\theta)$ mit der Reaktionskinetik (Gasphasenreaktion) multipliziert und bildet somit die Oberflächenreaktion, was wiederum eine Parallelverschiebung der beiden Kurven zur Folge hat.

Neben der Kinetik unterscheiden sich auch die Kurven für die Porendiffusion, da diese Kurven einerseits aus der Kinetik abgeleitet werden, andererseits aber auch die effektive Diffusionslänge in den Poren bei den beiden Katalysatoren unterschiedlich ist, wie das in der Abbildung 29 bereits dargestellt wurde. Es kann nicht einfach die Änderung der Belegung auf die Änderung der Kinetik zu beschränken, da die Belegung auch Einfluss auf die Porendiffusion nimmt, was wiederum durch eine größere effektive Porentiefe in der Modellierung berücksichtigt wurde.

Betrachte man die Ergebnisse der Kugeln (3 mm und 5 mm) in Abbildung 34 und Abbildung 35, sind die Zusammenhänge ähnlich. Es sind in den Abbildungen wiederum die beiden experimentellen Kurven und die beiden modellierten Gesamtkurven aufgetragen. Weiteres sind die Kurven für die Kinetik ersichtlich.

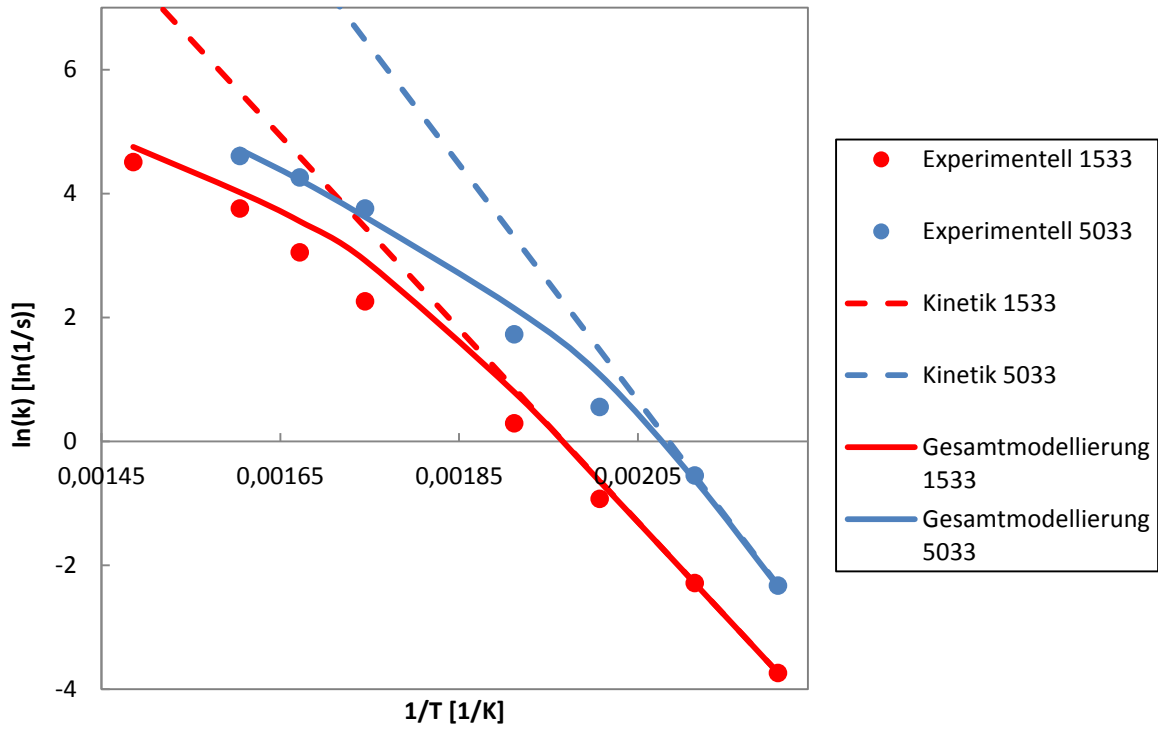


Abbildung 34: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher Belegung (Katalysator: A3033.2/A5033.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

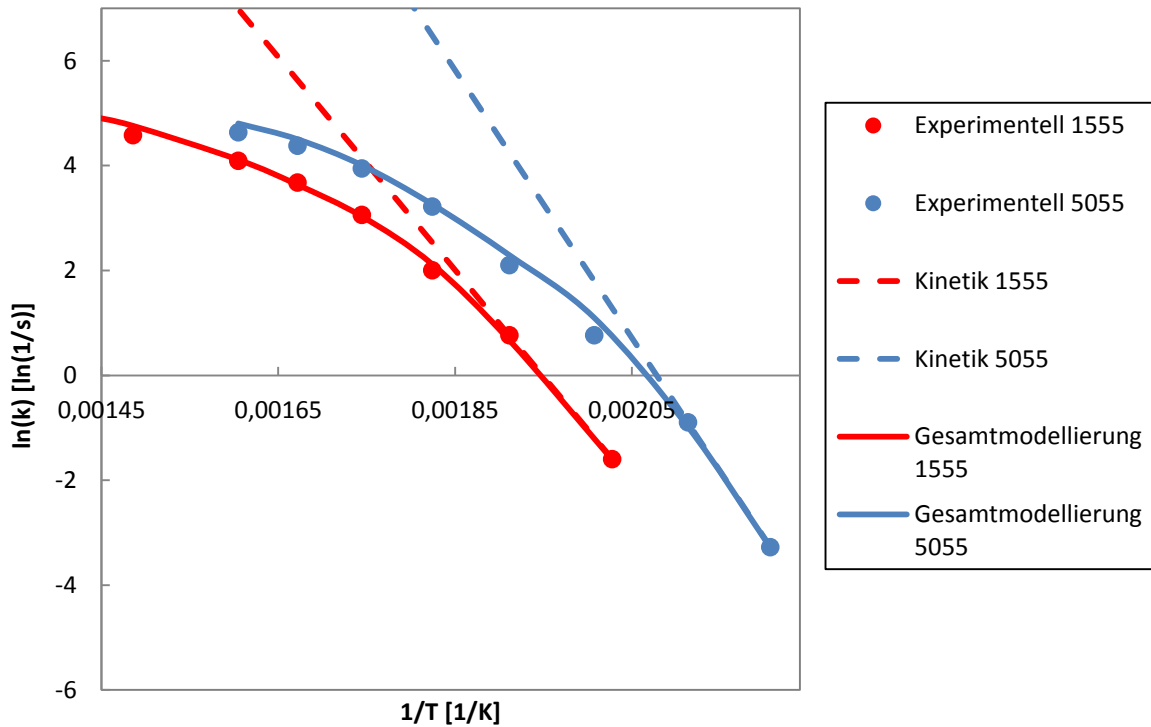


Abbildung 35: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher Belegung (Katalysator: A1555.2/A5055.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Die beiden Geraden zur Ermittlung der Reaktionskinetik weisen nun in beiden Fällen ebenfalls den Trend hin zu einer Parallelverschiebung bei Änderung der Belegung auf. Die Kurven sind zwar nicht exakt parallel verschoben, dies kann aber daran liegen, dass es schwierig ist, die kinetischen Daten mit der Versuchsanordnung zu bestimmen. Dadurch können Messungenauigkeiten entstehen. Prinzipiell ist aber ein eindeutiger Trend der Kurve bei unterschiedlicher Belegung zu erkennen

6.3. Einfluss der Schüttgutform

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Formen von Schüttgut, wie beispielsweise Kugeln, Ringe, Pellets, Stäbchen oder komplexere Formen. Unterschiedliche Katalysatorkörper bewirken bei gleicher Belegung unterschiedliche Umsätze. Diese Erscheinung soll in Experimenten näher beobachtet werden. Auch sollen diese Experimente zur Validierung herangezogen werden, um zu überprüfen, ob die Modellierung den Umsatz bei Einsatz unterschiedlicher Formkörper gut nachbilden kann.

Eine genaue Betrachtung, worauf sich eine unterschiedliche Schüttgutform auswirkt, ist relativ schwierig zu analysieren, da sie sich auf alle drei möglichen Regimes auswirken kann, wenn die Materialien nicht exakt dieselben sind. Vor allem aber hat die Form des Katalysatorkorns Einfluss auf den äußeren Stofftransport, da unterschiedliche Formen unterschiedlich umströmt werden.

In dieser Versuchsreihe wurden Ringe (A5057.2) und Kugeln unterschiedlicher Größe (A5033.2, A5055.2 (Träger 6273 und 6278)) vermessen. Diese sind in den beiden folgenden Abbildungen (Abbildung 36 und Abbildung 37) ersichtlich.



Abbildung 36: Katalysatorkörner Träger 6278: Kugel 3 mm/ Kugel 5 mm/ Ring



Abbildung 37: Katalysatorkörner 5 mm Kugel: Träger 6273 und Träger 6278

In Abbildung 36 sind die 3 unterschiedlichen Körner des Trägers 6278 dargestellt (Kugel 3 mm, Kugel 5 mm und Ring), wobei der Hersteller diese vom Material als gleichwertig beschreibt und die Größen der Körner eines speziellen Trägers einheitlich war. Abbildung 37 vergleicht die beiden 5 mm Kugeln der unterschiedlichen Träger A6273 und A6278. Es ist deutlich zu erkennen, dass der linke Träger 6273 eigentlich kleiner ist (~ 4,7 mm) als der Träger 6278 rechts (~ 5,1 mm), obwohl der Hersteller beide als 5 mm Kugeln bezeichnet. Dies macht einen geringen Unterschied in der Modellierung. Durch diese genauere

Betrachtung ergeben sich nun bei den einzelnen Katalysatorträgern die folgenden experimentellen Umsatzkurven:

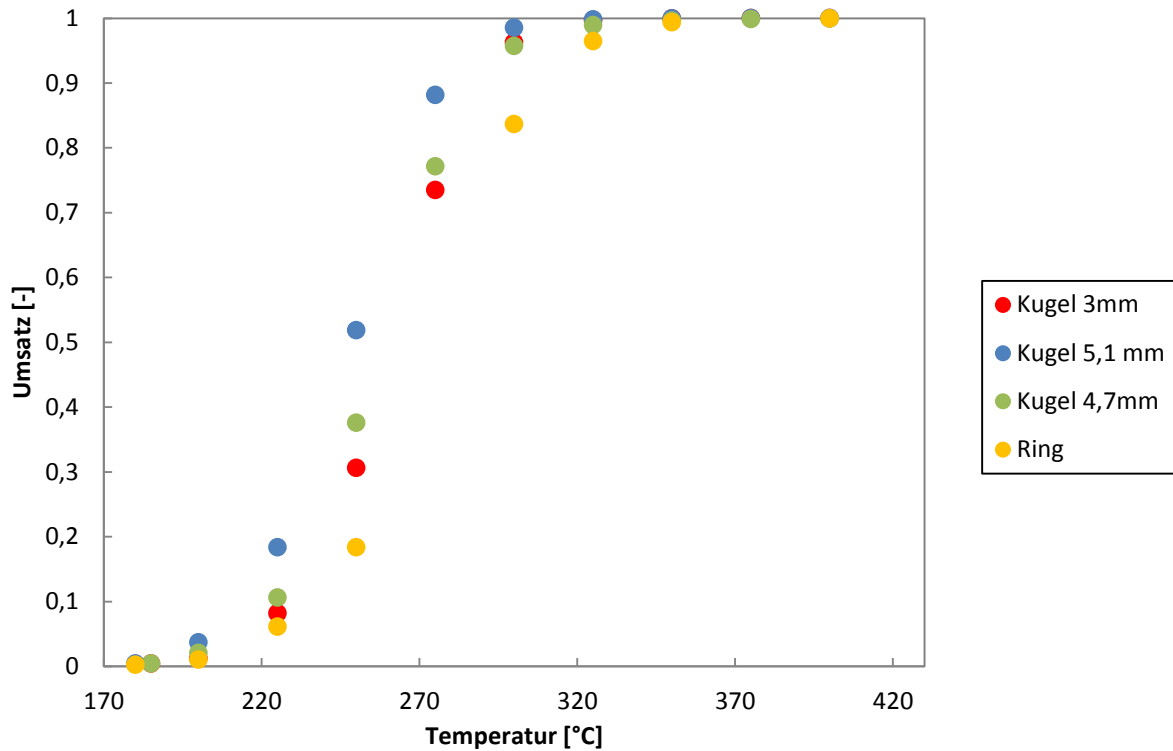


Abbildung 38: Umsatz bei unterschiedlicher Schüttgutform (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kugeln von 5,1 mm Durchmesser die beste Umsatzkurve aufweisen. Danach folgt die Umsatzkurve der 4,7 und 3 mm Kugeln, die sehr nahe beieinander liegen. Am schlechtesten schneiden die Ringe ab.

Um mehr Information über die Unterschiede in den Katalysatoren zu sehen, zeigen die nächsten Abbildungen die logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufgetragen über den Kehrwert der Temperatur.

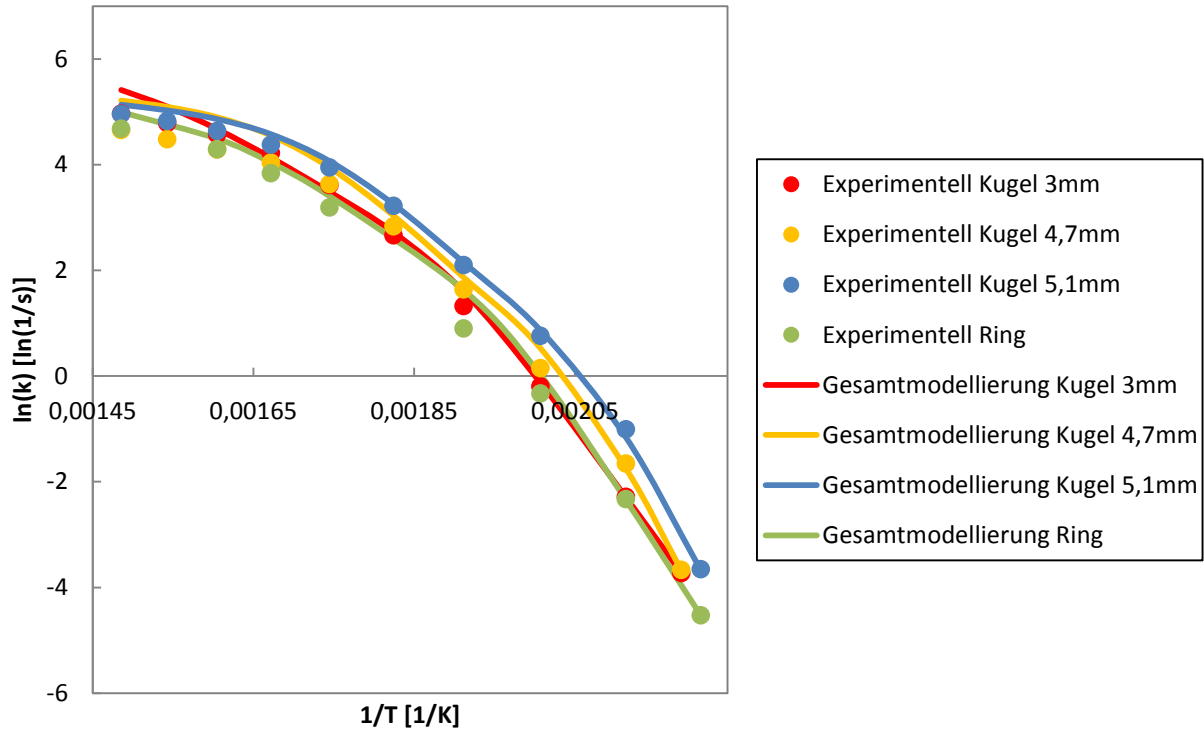


Abbildung 39: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Schüttgutform (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

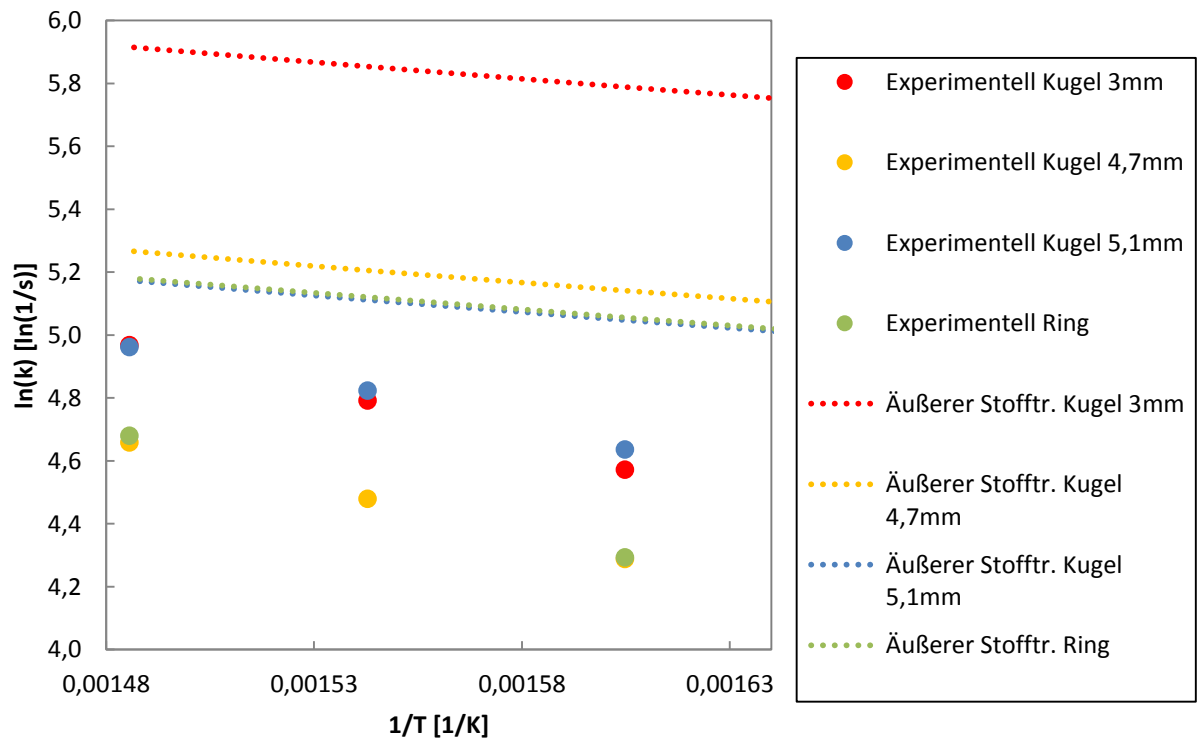


Abbildung 40: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Schüttgutform mit näherer Betrachtung des äußeren Stofftransportes (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Abbildung 39 zeigt die experimentellen Daten sowie die modellierten Gesamtkurven für unterschiedliche Schüttgutformen. Die experimentellen Daten können sehr gut getroffen werden. Die folgenden Abbildungen (Abbildung 40, Abbildung 42 und Abbildung 43) sollen nun aber die einzelnen Regimes näher erläutern.

Abbildung 40 stellt die experimentellen Daten sowie die Kurven des äußeren Stofftransportes dar. Für die Modellierung wurde die Sherwoodbeziehung nach Krischer und Kast (7) mit der Annahme der laminaren Rohrströmung in einem kreisrunden Kanal im gesamten Bereich verwendet, da diese die experimentellen Daten ohne Korrekturfaktor gut darstellt.

Die Modellierung des äußeren Stofftransportes liegt bei den 3 mm Kugeln am höchsten. Mit steigendem Katalysatorkorndurchmesser sinkt die Kurve. Diese Tendenz ist auch in den experimentellen Daten ersichtlich.

Die modellierte Kurve der Ringe hängt sehr davon ab, wie man den Äquivalentdurchmesser des Ringes im Vergleich zu einer Kugel berechnet. Es wird in der Literatur auf unterschiedliche Methoden hingewiesen (Siehe [17]). Es ergeben sich für den Ring (Durchmesser 5 mm, Länge 6,55 mm, Innendurchmesser 2,22 mm) die folgenden unterschiedlichen Äquivalentdurchmesser:

Volumenäquivalenter Durchmesser: 5,82 mm

Oberflächenäquivalenter Durchmesser: 7,57 mm

Oberflächenbezogenes Volumen Äquivalentdurchmesser: 3,46 mm

Für die Modellierung erweist sich der volumenäquivalente Durchmesser als beste Lösung. Aus diesem Grund liegt die modellierte Kurve auch so nahe bei jener der 5,1 mm Kugel.

Die modellierten Kurven für die 5,1 und 4,7 mm Kugeln liegen nahe beieinander, da sie sich nur gering im Durchmesser unterscheiden. Modelliert liegt die 4,7 mm Kurve jedoch höher, da die Kugeln etwas kleiner sind. Diese Erscheinung ist in den experimentellen Daten jedoch nicht ersichtlich. Hier liegt die 5,1 mm Kugel beinahe so hoch wie die 3 mm Kugel. Erklären lässt sich diese Erscheinung strömungstechnisch.

Man betrachte noch einmal Abbildung 37. Es ist deutlich zu erkennen, dass die 4,7 mm Kugel eine glattere Oberfläche aufweist als die 5,1 mm Kugel, die oberflächlich viel poröser wirkt. Wie Abbildung 41 zeigt, verhält sich die Strömung an unterschiedlichen Oberflächen unterschiedlich. An einer rauen Oberfläche treten mehr Turbulenzen auf. Turbulenzen

erhöhen wiederum den Stoffübergang und damit ändert sich die Modellierung für den äußeren Stofftransport. Somit verschiebt sich die Kurve hin zu höheren Werten. Aus diesem Grund liegen die experimentellen Daten in diesem Bereich höher, als die Modellierung das voraussagt, da die Modellierung diese Oberflächenturbulenzen nicht berücksichtigt.

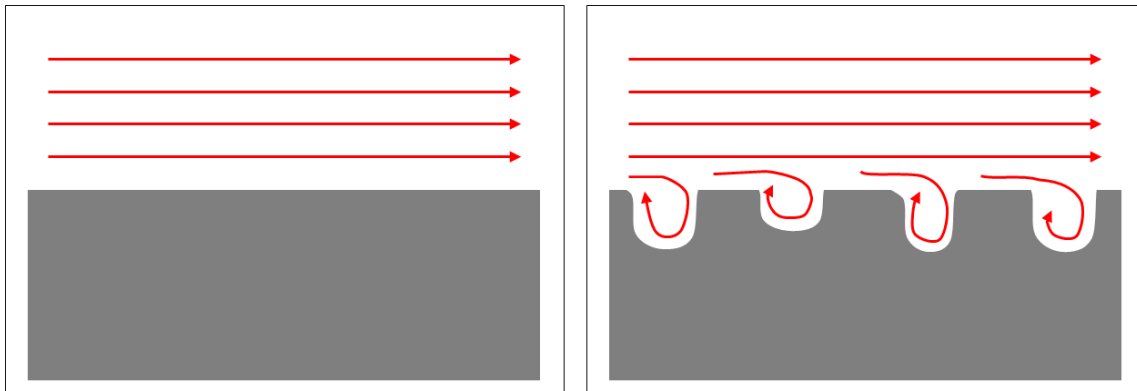


Abbildung 41: Umströmung an einer glatten Oberfläche (links) und einer rauhen Oberfläche (rechts), an der Turbulenzen auftreten

Als nächstes wird nun die Kinetik der heterogen katalytischen Methanoxidation mit Schüttgutkatalysatoren unterschiedlicher Form betrachtet (Abbildung 42).

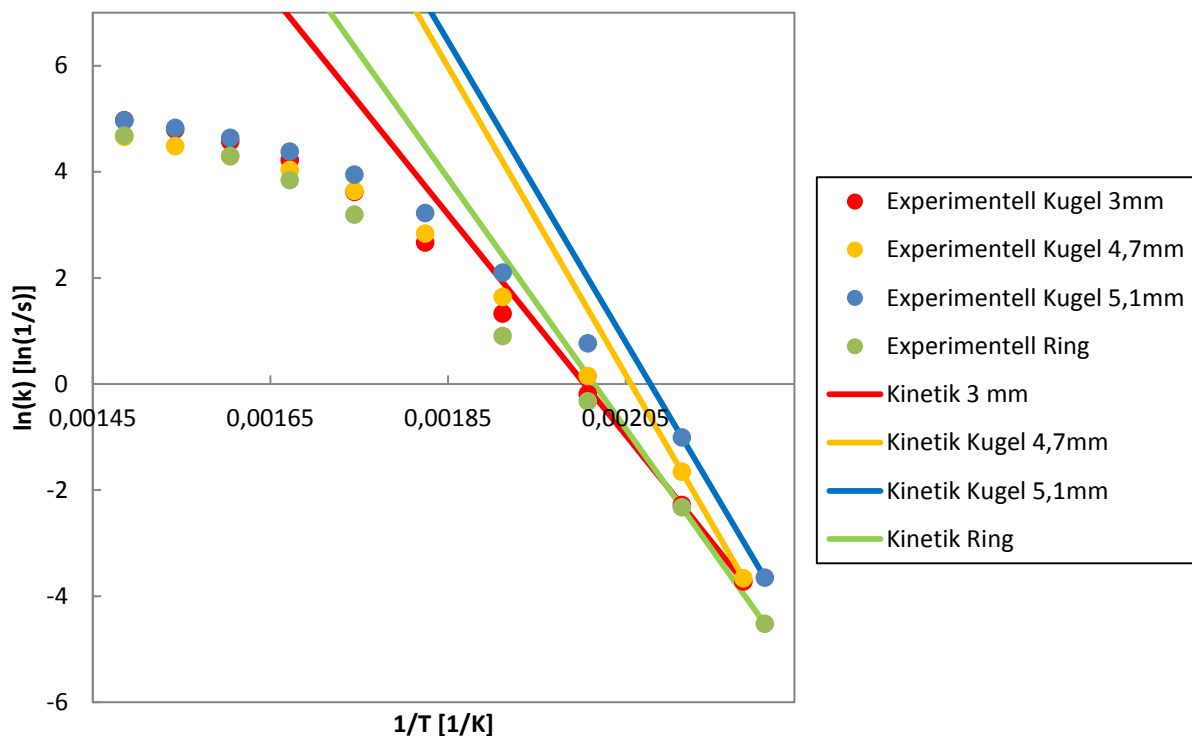


Abbildung 42: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Schüttgutform mit näherer Betrachtung der Kinetik (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Der Hersteller beschreibt die drei unterschiedlichen Schüttgüter bezüglich des Materials als gleichwertig. Aus diesem Grund könnte man meinen, dass bei derselben Belegung im reaktionskontrollierten Regime dieselben Umsätze erzielt werden und sich die drei Katalysatoren rein im äußeren Stofftransport unterscheiden. Dennoch scheinen sich die drei Kurven in der Kinetik zu unterscheiden.

Natürlich können im Bereich des kinetisch kontrollierten Regimes Messungenauigkeiten auftreten, es scheinen sich die Kurven dennoch zu unterscheiden. Betrachtet man die Herstellerangaben genauer, wird zwar bestätigt, dass es sich bei den drei Katalysatoren um denselben Typ (6278) handelt, in den Materialeigenschaften unterscheiden sie sich jedoch minimal. Die 5,1 mm Kugel weist ein größeres Porenvolumen und größere mittlere Porendurchmesser auf als die 3 mm Kugel.

Es wäre also möglich, dass zwar die gleiche Menge an Belegung auf alle Katalysatoren aufgebracht worden ist, jedoch durch unterschiedliches Porenvolumen und Porendurchmesser eine unterschiedliche Anzahl an aktiven Zentren zugänglich ist. Dies wäre eine Begründung dafür, dass sich die Kurven auch in der Kinetik unterscheiden zu scheinen.

Betrachtet man die drei Katalysatoren unter dem Mikroskop, ist festzustellen, dass die 3 mm Kugeln die geringste Porentiefe (~ 100000 nm) aufweisen, die Ringe sowie die 4,7 mm Kugeln weisen in etwa dieselbe Porentiefe auf (~ 200000 nm). Dies könnte auch der Grund sein, weshalb hierbei sehr ähnliche Umsätze erzielt wurden. Die porösen 5,1 mm Kugeln (~ 400000 nm) besitzen die größte Porentiefe. Dies würde darauf hinweisen, dass sich die Materialstruktur der Katalysatoren unterscheidet, da Edelmetall unterschiedlich weit in die Poren gelangt.

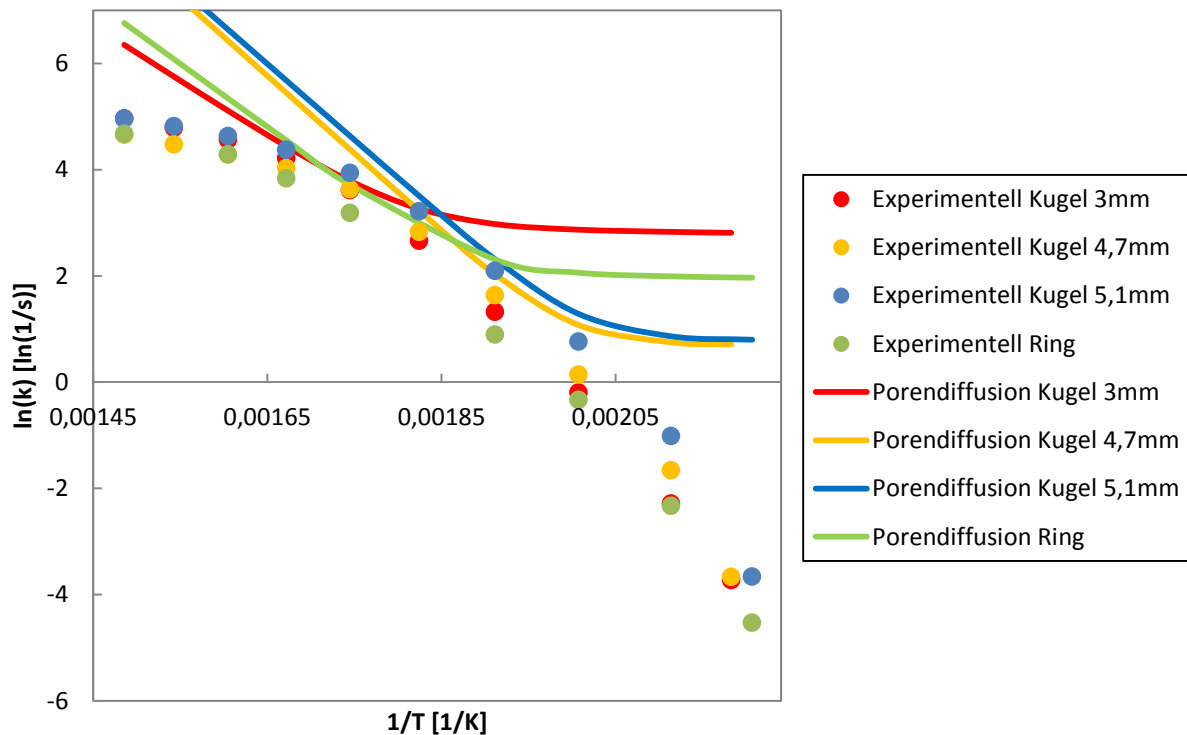


Abbildung 43: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Schüttgutform mit näherer Betrachtung der Porendiffusion (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Abbildung 43 stellt die modellierten Kurven der Porendiffusion dar. Während bei den 3 mm Kugeln und den Ringen die Porendiffusion bei höheren Temperaturen eine Rolle spielt, wirkt sie bei den 5,1 und 4,7 mm Kugeln bei geringeren Temperaturen limitierend. Prinzipiell müssten die 3 mm Kugeln den besten Umsatz aufweisen, da sie die höchste Kurve für den äußeren Stofftransport aufweisen. Es wäre möglich, dass am Träger der 3 mm Kugeln viel an Material überlagert wird, dadurch weniger aktive Zentren zur Verfügung stehen und dadurch die Modellierung des kinetischen Regimes verringert wird und sich dadurch wiederum ein geringerer Gesamtumsatz bildet. Denn auch im Bereich der Porendiffusion müssten die 3 mm Kugeln am besten sein, da sie die geringste Porentiefe aufweisen.

Der Umsatz wird aber am stärksten durch die Kinetik limitiert, weshalb hierin die Ursache zu suchen ist, weshalb der bestmögliche Umsatz nicht erreicht wird. Es wäre für die 3 mm kugelförmigen Katalysatorkörner also eine enorme Optimierung möglich, wenn man davon ausgeht, dass der äußere Stofftransport im Vergleich zu den anderen untersuchten Schüttgutformen am höchsten ist, und auch die effektive Porentiefe so minimal ist. Optimierung könnte in der Aufbringung der Edelmetallzentren liegen.

Die Kugeln von 5,1 mm weisen die beste Kurve der Kinetik auf. Es könnte also geschlussfolgert werden, dass in diesem Fall am meisten aktive Zentren zur Verfügung stehen. Betrachtet man die äußere Oberfläche, so ist mit freiem Auge zu erkennen, dass die äußere Oberfläche der 5,1 mm Kugeln größer ist und Makroporen zu erkennen sind. Die Ringe und die 3 mm Kugeln weisen optisch eine glattere Oberfläche auf.

Dies könnte wiederum ein Hinweis darauf sein, dass der Katalysator mehr aktive Zentren an der Oberfläche besitzt und deshalb höhere Umsätze erzielt werden. Betrachtet man die Anzahl der Kugeln in der Schüttung, sowie deren Oberfläche multipliziert mit der Porentiefe, so ergeben sich für die 5,1 und 3 mm Kugeln die folgenden Werte:

Tabelle 9: Eigenschaften der Schüttung der 3 mm Kugeln und 5,1 mm Kugeln

| Kugeldurchmesser [mm] | Anzahl Kugeln | Oberfläche 1 Korn [m²] | Oberfläche Alle Körner [m²] | Porentiefe [nm] | Effektives Volumen [m³] |
|----------------------------------|--------------------------|--|---|----------------------------|---|
| 5,1 | 1100 | 8E-05 | 0,089 | 400000 | 3E-05 |
| 3 | 4808 | 2E-05 | 0,135 | 100000 | 1E-05 |

In der Schüttung der 3 mm Kugeln ist die Anzahl der Kugeln größer und damit auch die äußere Oberfläche aller Kugeln (0,13 m²). Berechnet man das effektive Volumen (äußere Oberfläche x Porentiefe der Braunfärbung aus mikroskopischen Aufnahmen) in dem nach der Färbung Edelmetall liegen kann, ist diese für den Fall der 5,1 mm Kugeln größer (1E-05 m³). Durch die Großaufnahmen der Katalysatoren kann jedoch nicht genau festgestellt werden, wie viel Material tatsächlich in den Poren liegt. Die 3 mm Kugeln zeigen dennoch ein kleineres effektives Volumen, was darauf hinweist, dass sich das Material wahrscheinlich mehr überlagert, wenn bei derselben aufgebrauchten Menge bei den 3 mm Kugeln eine geringere Braunfärbung auftritt.

Aus dieser Versuchsreihe wird ebenfalls ersichtlich, welche einen großen Einfluss Katalysatoreigenschaften auf die Umsatzkurve haben können. Die Thematik der Einflüsse von Materialeigenschaften lässt also dazu anregen, eine Sensitivitätsanalyse dieser Parameter durchzuführen. Dies ist in Abbildung 44 dargestellt.

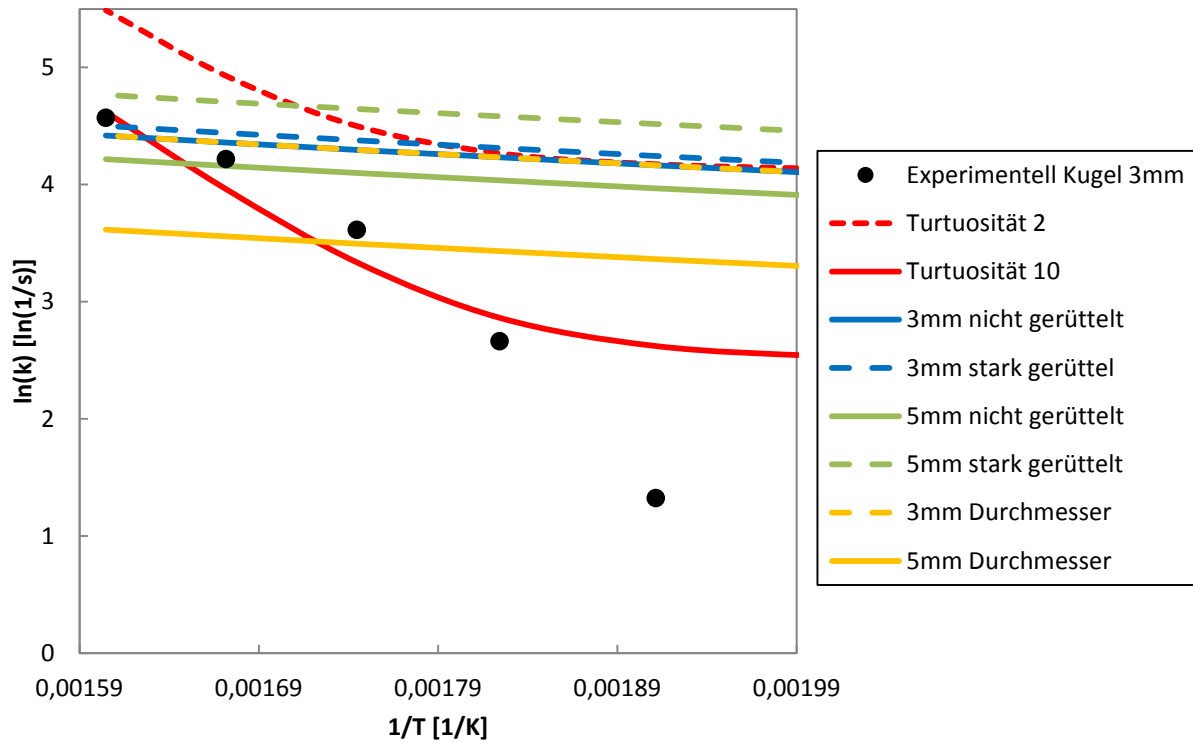


Abbildung 44: Variation unterschiedlicher Katalysatoreigenschaften (Experimentell Katalysator A5033.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

In der Abbildung wurden unterschiedliche Parameter (Tortuosität, Schüttdichte, Durchmesser des Katalysatorkorns) variiert, die den Verlauf der Kurve (Porendiffusion - rot, äußerer Stofftransport- blau, grün gelb) beeinflussen können, die anderen Materialkonstanten (jene die für die Modellierung der 3 mm Kugeln herangezogen wurden) wurden dabei konstant gehalten. Um die Spannweite des Bereiches zu erkennen, wurden sie mit den experimentellen Daten des Katalysators A5033.2 aufgetragen.

Die Wahl der Tortuosität, die den Grad der Windungen in einem porösen Körper bestimmt, hat einen großen Einfluss auf den Verlauf der Kurve der Porendiffusion. Die Tortuosität ist eine Materialgröße, die sich aus genauen Untersuchungen des Porenwerkes ergibt. In der Modellierung wurde in allen Fällen ein Wert von 7 (wie in den Annahmen zu Modellierung bereits erwähnt) angenommen. Prinzipiell kann aber in der Literatur [7] nachgelesen werden, dass der Wert zwischen 1 und 10 liegen kann. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Wahl der Tortuosität (rote Kurve) einen starken Einfluss auf die Kurve der Porendiffusion hat. Aus diesem Grund wäre die exakte Bestimmung der Tortuosität von Vorteil, um eine präzise Modellierung erhalten zu können. Dafür müssten Porenuntersuchungen des Katalysators durchgeführt werden.

Bei Änderung des Kugeldurchmessers erfolgt eine Änderung des äußeren Stofftransportes (gelbe Kurve). Zwar nimmt bei kleineren Durchmessern die Sherwood-Zahl ab, jedoch ist in diesem Fall auch die charakteristische Länge (Durchmesser) kleiner. Da gilt, $k_e = (Sh_e \cdot D)/L$ und bei kleineren Durchmessern auch die charakteristische Länge L kleiner ist, wird durch einen kleineren Wert dividiert und der äußere Stoffübergangskoeffizient wird größer.

Auch der Einfluss der Schüttdichte wird für zwei unterschiedliche Katalysatorkörner in der Abbildung betrachtet. Für die 3 mm und die 5,1 mm Kugeln wurde experimentell die Schüttdichte bestimmt, ohne Einrütteln und mit Einrütteln der Körner in das Katalysatorrohr. Bei den 3 mm Kugeln ergibt sich nur ein geringer Unterschied. Auch ohne Einrütteln weisen sie bereits eine dichte Packung auf. Bei den 5 mm Kugeln ist ein größerer Unterschied erkennbar. Durch das Einrütteln ergibt sich ein kleinerer Lückengrad und die Kurve liegt höher.

6.4. Einfluss Porendiffusion

Diese Versuchsreihen sollen den Einfluss der Porendiffusion ersichtlich machen. Wie bereits in der Modellierung diskutiert, würden Katalysatoren mit derselben Belegung aber unterschiedlicher Porentiefe eine unterschiedliche Umsatzkurve liefern (Abbildung 26).

Aus diesem Grund wurde ein Katalysator A6057.2 nach der üblichen Produktionsmethode hergestellt. Ebenfalls wurde ein weiterer Katalysator hergestellt, bei dem versucht wurde das Edelmetall weiter außen anzulagern, um eine geringere effektive Porentiefe zu erhalten. Die beiden Kurven wurden anschließend experimentell untersucht. Es ergeben sich die folgenden Umsatzkurven:

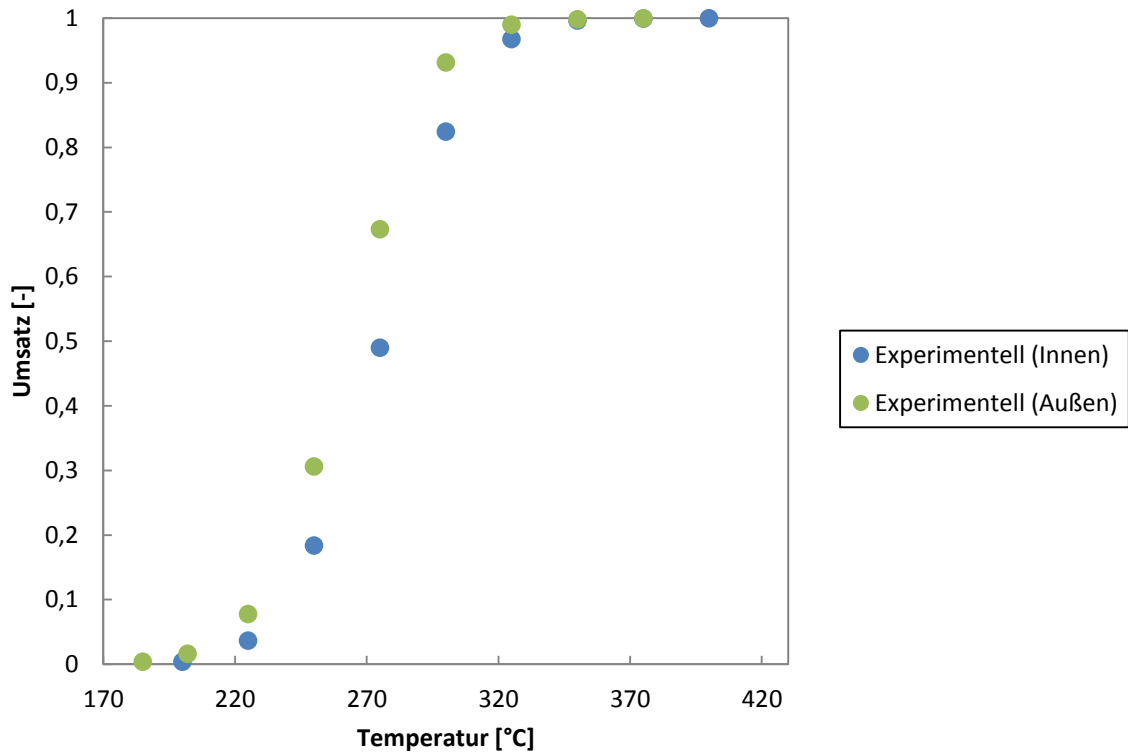


Abbildung 45: Umsatz bei Katalysatoren mit Edelmetall außen und innen (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Katalysator mit der Edelmetallbelegung weiter außen eine bessere Aktivität aufweist. Dieser erreicht bei geringeren Temperaturen (etwa einer Temperaturdifferenz von 20 °C) den gewünschten Umsatz.

Um mehr Information zu erhalten, in welchen Regimes sich eine Änderung bei Untersuchung der beiden Katalysatoren ergeben hat, ist in Abbildung 46 die logarithmierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit den unterschiedlichen Katalysatorregimes aufgetragen.

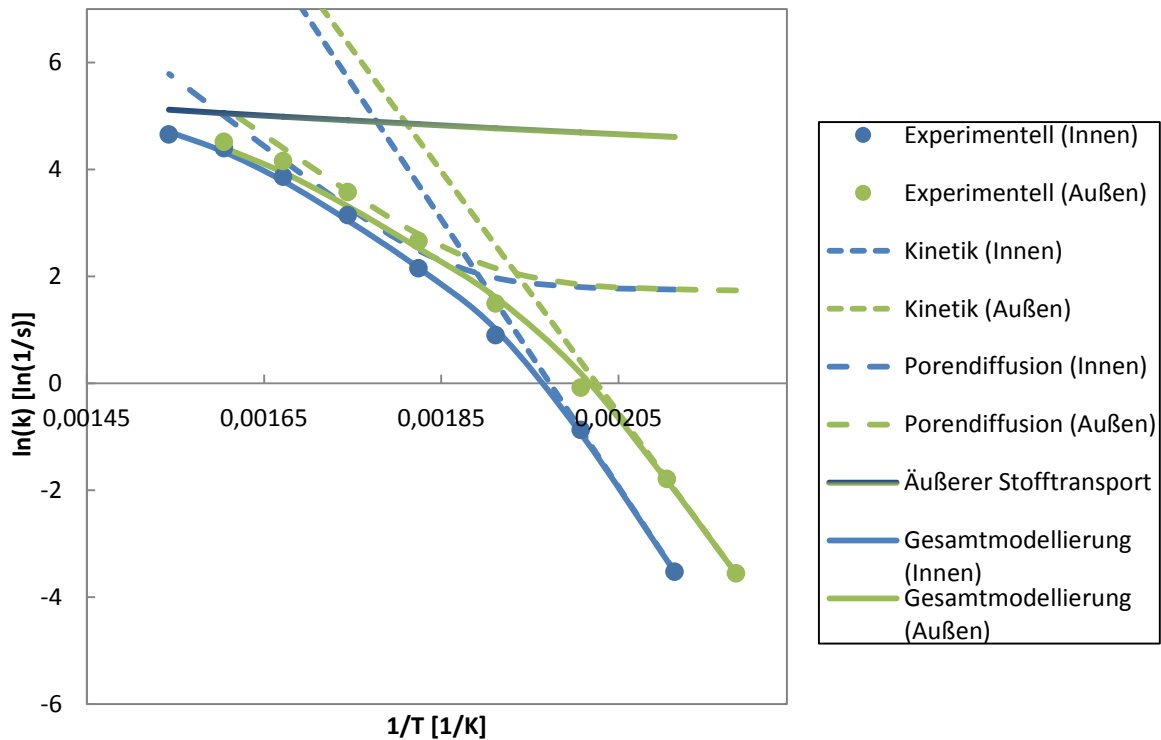


Abbildung 46: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Katalysatoren mit Edelmetall außen und innen (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Die Punkte stellen die Messpunkte aus den experimentellen Daten dar. Die Linien wurden modelliert. Beide Katalysatoren weisen dieselbe Kurve für den äußeren Stofftransport auf. Sie unterscheiden sich jedoch beide in der Kinetik und in der Porendiffusion. Die beiden Kurven der Kinetik scheinen parallel verschoben zu sein. Diese Erscheinung ist bereits bei unterschiedlichen Belegungen aufgetreten.

Es kann also geschlussfolgert werden, dass sich bei dem neuen Katalysator nicht nur die Porentiefe verändert hat. Großaufnahmen der beiden Katalysatorkörner in Abbildung 47 zeigen, dass die beiden Katalysatoren in etwa dieselbe Porentiefe aufweisen. Links ist der neu produzierte Katalysator mit dem Edelmetall außen dargestellt, rechts jener mit dem Edelmetall weiter innen. Bei der Betrachtung mehrerer Großaufnahmen variieren die Porentiefen zwar etwas, im Mittel weist der neu produzierte Katalysator jedoch eine minimal geringere Porentiefe auf.

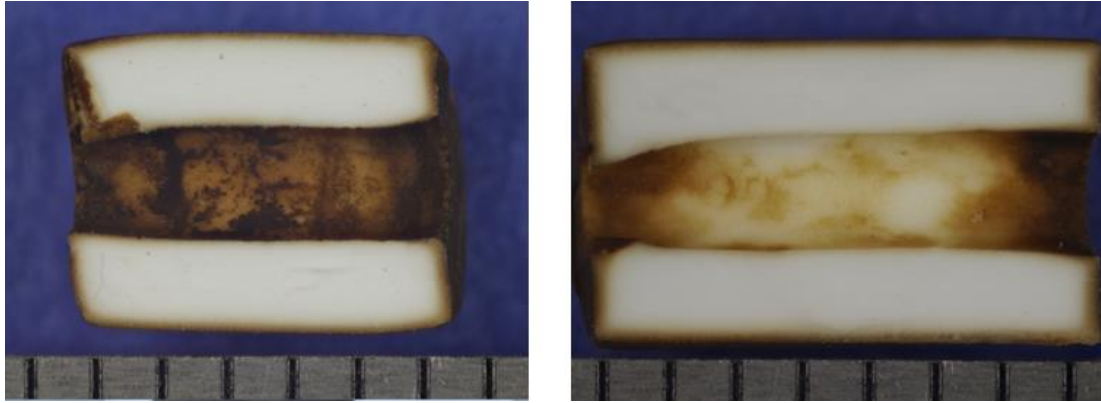


Abbildung 47: Ring 6057.2: Links: Palladium weiter außen; Rechts: Palladium weiter innen

Vor allem unterscheiden sich die beiden Katalysatoren in der Kinetik. Durch die neue Herstellungsmethode hat der neue Katalysator anscheinend mehr aktive Zentren erhalten, oder sie sind besser zugänglich geworden. Es wäre auch möglich, dass die aktiven Zentren besser dispers verteilt sind und sich weniger Cluster gebildet haben.

Diese Versuchsreihe macht sichtbar, wie schwierig es ist, eine Versuchsreihe nur auf eine Einflussgröße zu beschränken, da sich eine Änderung eines Parameters leicht auf alle drei Regimes auswirken kann.

6.5. Einfluss der Raumgeschwindigkeit

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Umsatz des Katalysators bestimmt werden. Dazu werden Versuche an demselben Katalysator bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten durchgeführt.

Wird die Raumgeschwindigkeit geändert, kann stark in die Umsatzkurve eingegriffen werden. Dies ist ein Parameter, der schnell geändert werden kann, aber große Effizienz bietet.

Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse der Experimente bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten und auch deren Modellierung. Für die Modellierung wurde dieses Mal für den äußeren Stofftransport die Sherwood Korrelation der Umströmung an der Einzelkugel verwendet, da in der Literatur [17] in den meisten Fällen auf diese Beziehung hingewiesen wird. Es muss jedoch ein Korrekturfaktor von 0,1 verwendet werden, da diese für die Modellierung des äußeren Stofftransportes der experimentellen Daten zu hoch liegt.

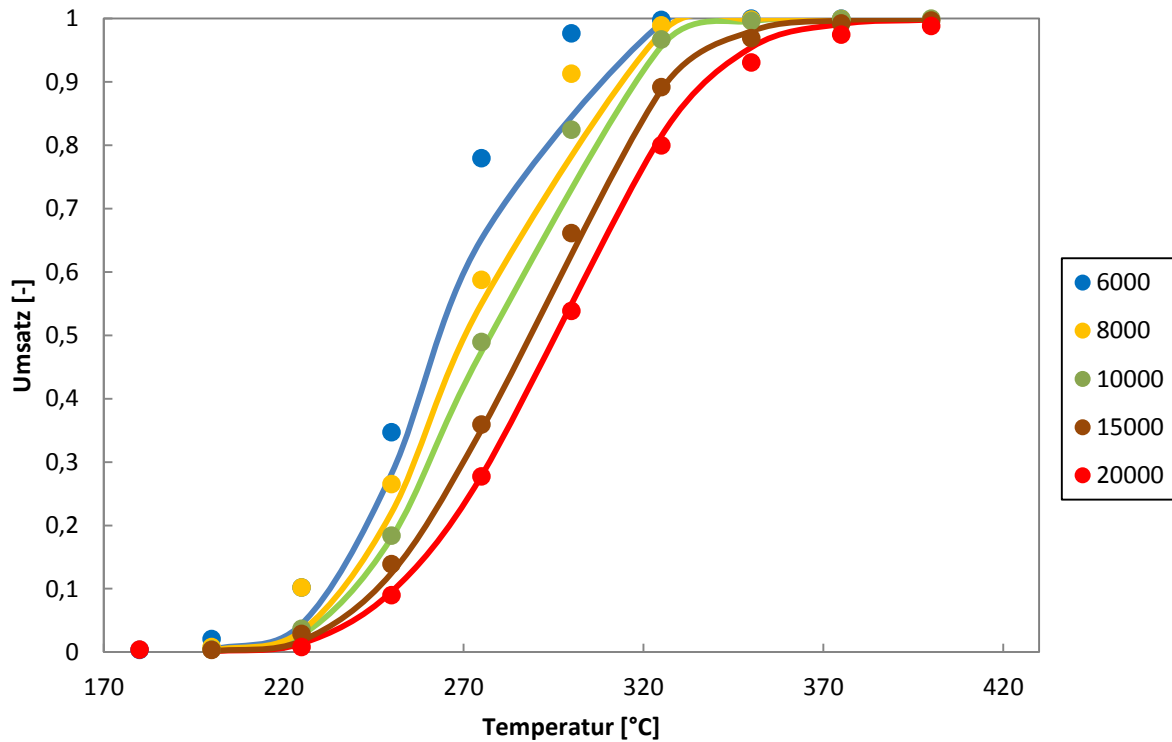


Abbildung 48: Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten – Sherwood Korrelation der Umströmung an Einzelkugel (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

In der Abbildung sind die experimentellen Daten durch Punkte dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei höheren Raumgeschwindigkeiten (von 6000 1/h bis hin zu 20000 1/h) der Umsatz hin zu höheren Temperaturen wandert. Um bei höherer Raumgeschwindigkeit denselben Umsatz zu erhalten, muss die Katalysatoreintrittstemperatur erhöht werden.

Anhand dieser Daten soll nun die Modellierung validiert werden. Die Validierung ist ebenfalls in Abbildung 48 dargestellt. Zur Modellierung wurde jeweils eine mittlere Kinetik bei einer Raumgeschwindigkeit von etwa 10000 1/h aus den Experimenten herangezogen (Die Kurve ist in Abbildung 54 schwarz gestrichelt dargestellt). Die genaue Ermittlung wird im Folgenden aber noch beschrieben. Auf Grundlage dieser Kinetik wurde nun nur die Raumgeschwindigkeit geändert und Ergebnisse der Modellierung gemeinsam mit den experimentellen Daten aufgetragen. Die Modellierung ist durch die Kurve dargestellt. Um mehr Information für den Bereich zu erhalten, in dem die Raumgeschwindigkeit Einfluss hat (äußerer Stofftransport), wird in Abbildung 49 der Umsatz bei hohen Temperaturen näher betrachtet.

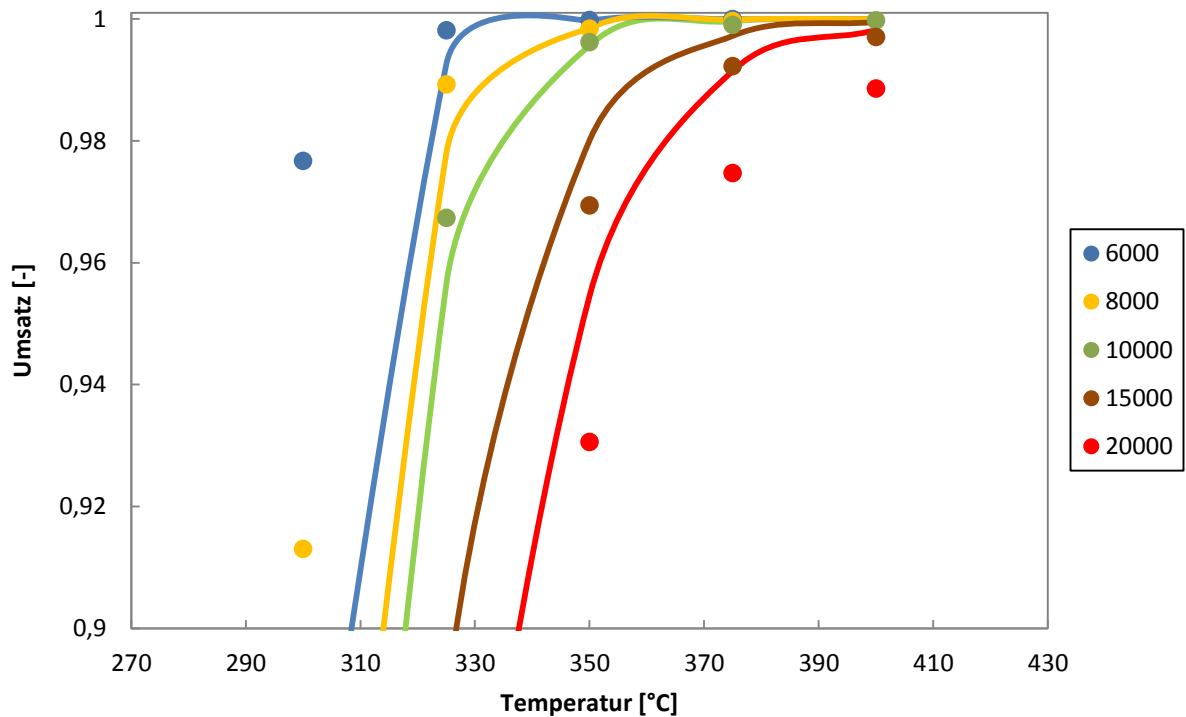


Abbildung 49: Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten – Sherwood Korrelation der Umströmung um Einzelkugel (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Sherwood-Korrelation der Umströmung um die Einzelkugel (wird für Schüttgut empfohlen) die Modellierung von den experimentellen Ergebnissen abweicht. Dies weist darauf hin, dass die Sherwood Beziehung falsch gewählt wurde. Betrachte man Abbildung 50, in der der äußere Stofftransport aus unterschiedlichen Sherwood Beziehungen aufgetragen ist, ist in den beiden Kurven ein Unterschied in der Steigung zu erkennen, der bei einer groben Betrachtung nicht ersichtlich ist.

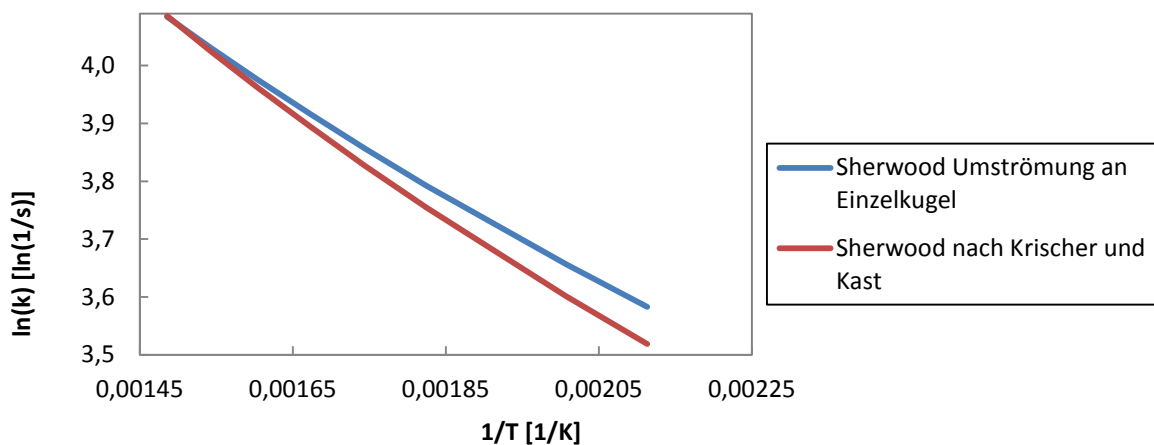


Abbildung 50: Äußerer Stofftransport: Vergleich der Sherwood Korrelation der Umströmung an der Einzelkugel und der Analogie zur laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast

Im nächsten Schritt wurde versucht, ob mit der Sherwood Beziehung nach Krischer und Kast besser unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten dargestellt werden können.

Die beiden folgenden Diagramme (Abbildung 51 und Abbildung 52) zeigen die Modellierung wiederum verglichen mit den experimentellen Daten. Während Abbildung 52 den modellierten Gesamtverlauf der Kurve darstellt, ist in Abbildung 51 der Umsatz bei höheren Temperaturen dargestellt. Es wurde wiederum eine Kinetik bei etwa 10000 1/h für die Modellierung herangezogen.

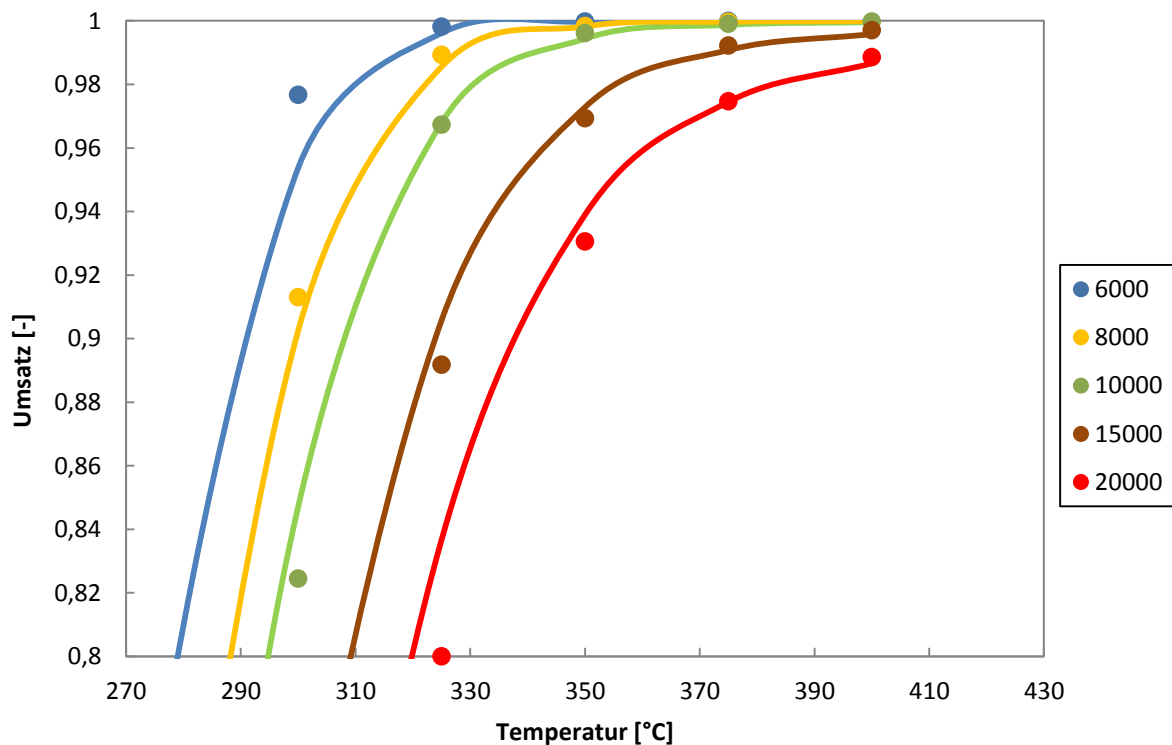


Abbildung 51: Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten – Sherwood Korrelation der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast für hohe Umsätze (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die experimentellen Daten für Umsätze über 80 %, bei denen man sich im Übergangsbereich von äußerem Stofftransport und Porendiffusion befindet, sehr gut getroffen werden können. Die Beziehung der laminaren Rohrströmung eines kreisrunden Kanals nach Krischer und Kast (Anhang A – Sherwood Korrelation (7)) kann ohne Korrekturfaktor ausreichend gut die experimentellen Daten darstellen.

Betrachtet man nun aber die Übereinstimmung der Modellierung mit den experimentellen Daten für geringere Umsätze, so verhält sich das Ganze etwas anders.

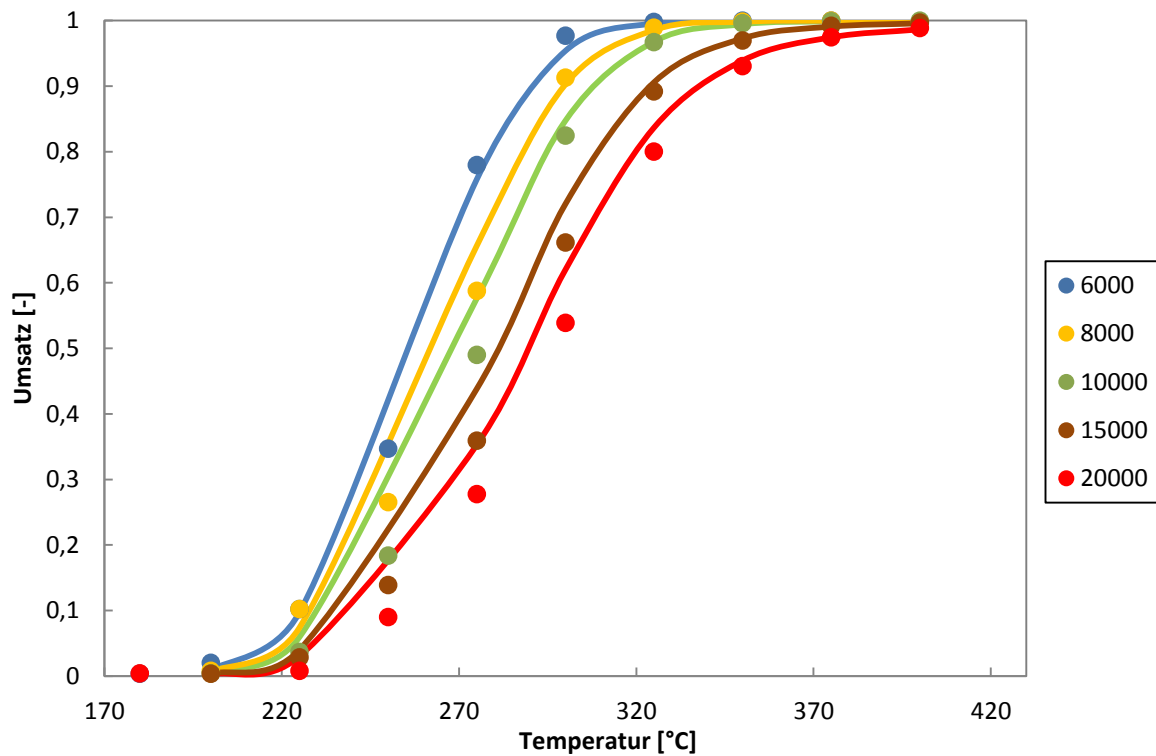


Abbildung 52: Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten – Sherwood Korrelation der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast (A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Der Trend der Kurve scheint zwar zu stimmen, dennoch treten bei geringeren Umsätzen größere Abweichungen der Modellierung von den experimentellen Daten auf. Eigentlich sollten die Umsatzkurven bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten dieselbe Kinetik aufweisen und bei geringen Umsätzen zusammenlaufen, wie dies in der Modellierung auch dargestellt ist. Dennoch scheinen die experimentellen Daten im unteren Bereich viel zu stark zu streuen.

Um die Gültigkeit der Sherwood Korrelation noch einmal zu prüfen, soll in der Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten das Modell mit den Experimenten validiert werden. Dazu dient die Abbildung 53.

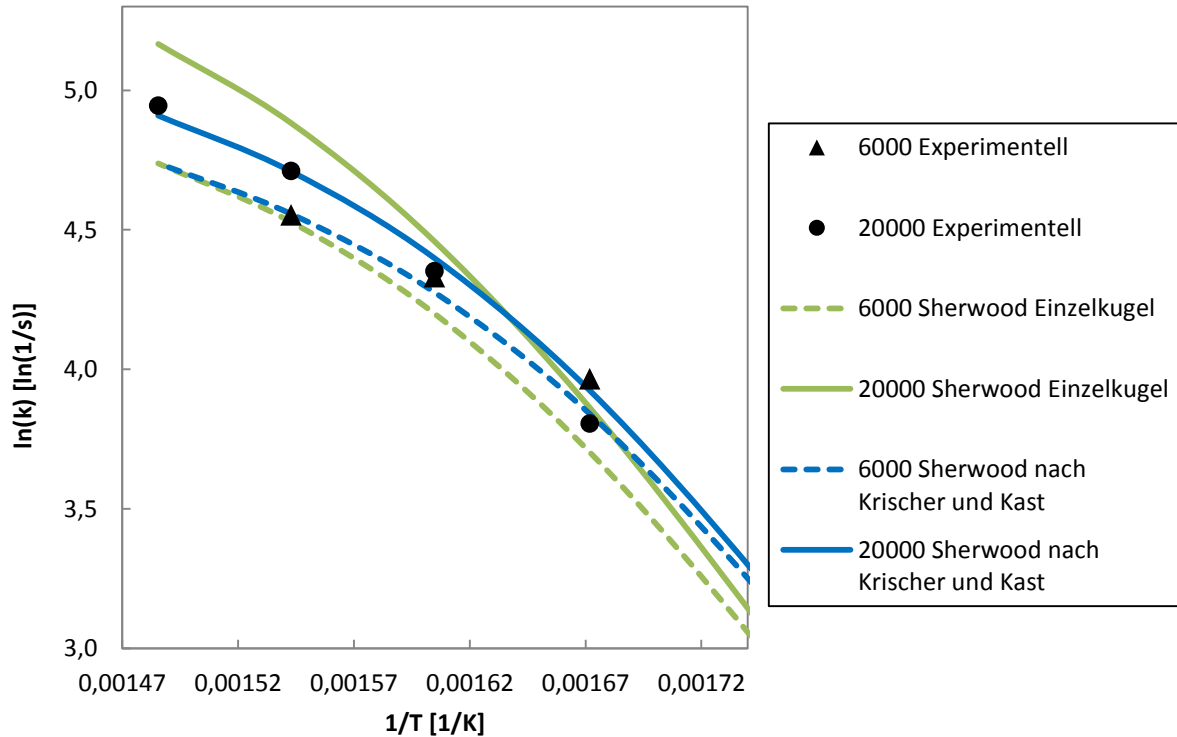


Abbildung 53: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Sherwood Korrelationen (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

In der Abbildung sind durch die Punkte die experimentellen Daten der Raumgeschwindigkeit von 20000 1/h und 6000 1/h im äußeren Stofftransportbereich (bei hohen Temperaturen) dargestellt. Die beiden Kurven wurden jeweils mittels der Sherwood Korrelation für die Umströmung an der Einzelkugel (Grüne Linie) und der Rohrströmung nach Krischer und Kast (Blaue Linie) modelliert. Auch hier kann wiederum festgestellt werden, dass die Beziehung der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten die experimentellen Daten besser darstellen kann. Für die Korrelation der Umströmung der Einzelkugel liegen die Kurven zu weit auseinander und die Änderung ist zu groß. Für die Beziehung nach Krischer und Kast liegen die experimentellen Daten genau auf den Kurven und der Abstand in der Modellierung und den experimentellen Daten liegt nahe beieinander. Diese Erkenntnis unterstützt wiederum die Entscheidung, warum die Wahl der Sherwood Korrelation auf die laminare Rohrströmung nach Krischer und Kast gefallen ist.

Um mehr Erkenntnis über die Zusammenhänge des unzureichend beschriebenen kinetischen Regimes zu erhalten, soll die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abbildung 54 mehr Aufschluss bringen. Es sind in der Abbildung die experimentellen Daten

bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten durch Linien dargestellt, um den Verlauf der Kurve besser darstellen zu können, da die Kurven sehr nahe beieinander liegen. Auch wurde durch die schwarze Linie die Kinetik dargestellt, mit der die Modellierung stattgefunden hat.

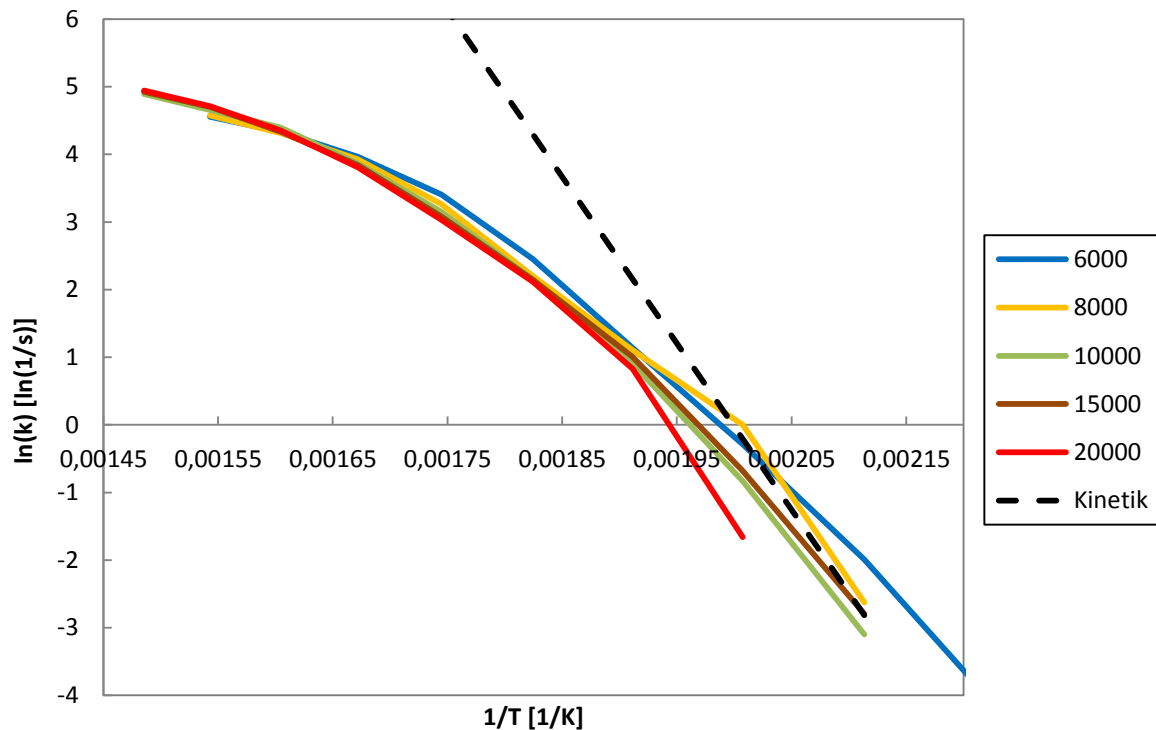


Abbildung 54: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten - Experimentell (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Folgt man der Theorie, so soll sich die Änderung der Raumgeschwindigkeit nur auf den äußeren Stofftransport auswirken. Es ist in den experimentellen Daten zu erkennen, dass bei hohen Temperaturen die Kurven zwar nahe beieinander liegen, jedoch in geringem Maße auseinander laufen.

Im eigentlichen Fall sollten die experimentellen Kurven so aussehen, wie die modellierten Kurven in Abbildung 55. Im Bereich der Kinetik sollen bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten die Kurven aufeinander liegen, im äußeren Stofftransport sollen sie sich aber unterscheiden.

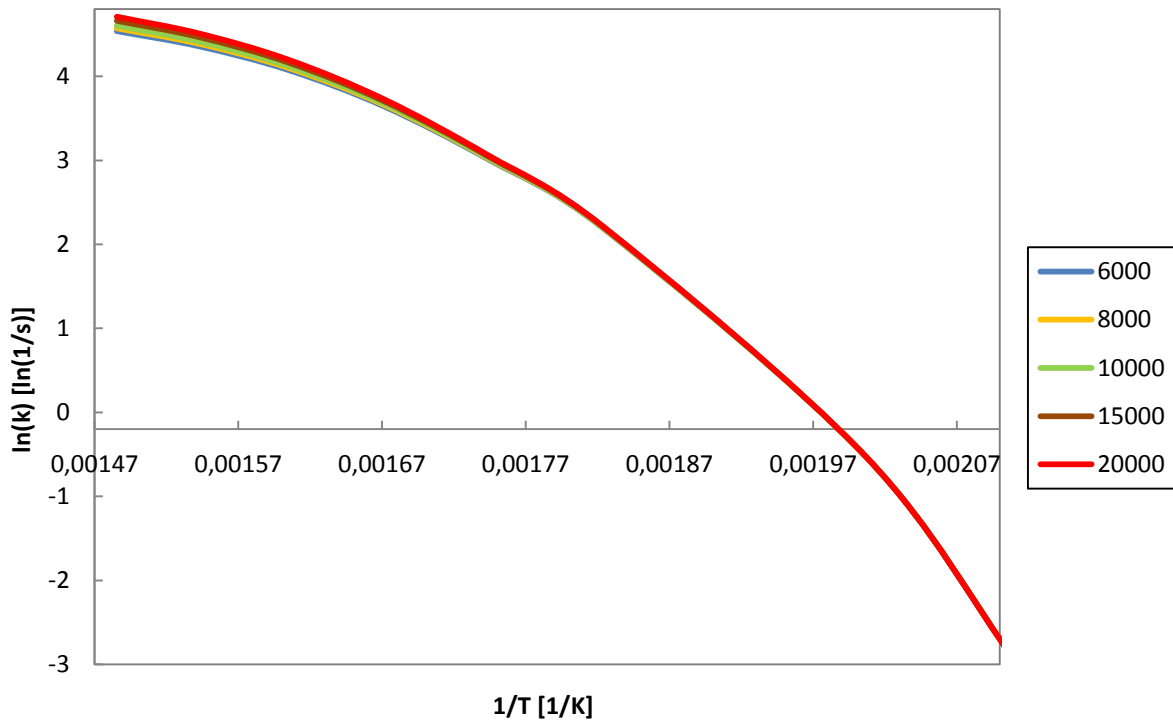


Abbildung 55: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten - Modelliert (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³)

Der einzige Bereich, der die Modellierung erschwert, ist die unzureichend genaue Bestimmung der Kinetik. Einerseits treten vor allem im unteren Temperaturbereich leicht Messungenauigkeiten auf. Es ist schwieriger den genauen Wert von der Anzeige abzulesen. Auch schwankt der Temperaturregler im unteren Temperaturbereich viel mehr (bei 200 °C etwa +/- 2,5 %, bei 400 °C nur etwa +/- 0,5 %). Auch ist der Bereich der Kinetik in der Modellierung sehr sensitiv. Bei geringer Änderung des abgelesenen Wertes der Ausgangskonzentration wirkt sich dies schnell auf den Verlauf auf die Modellierung aus.

Ein weiteres Problem stellt die Stützheizung dar. Da die reale Temperaturdifferenz der sich bildenden Reaktionswärme bei geringen Umsätzen nicht bekannt ist, wird in den Experimenten für alle Temperaturen eine konstante Temperaturdifferenz eingestellt. Dies entspricht jedoch nicht der Realität. Bei geringen Umsätzen wird eine geringe Reaktionswärme gebildet und der Katalysator erwärmt sich auch geringer. Dadurch wird wiederum weniger umgesetzt.

Neben dieser Abweichung von der realen Temperaturdifferenz schleicht sich vor allem beim Vergleich von unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten ein Fehler ein. Der Reaktor, mit

dem die experimentellen Untersuchungen durchgeführt werden, kann im Moment nicht adiabatisch geführt werden. Die Temperaturdifferenz muss immer über die Stützheizung geregelt werden. Die Stützheizung verändert aber das Temperaturprofil im Reaktor. Bereits im Abschnitt des Einflusses der Stützheizung wurde dieses Thema behandelt. Es ist verständlich, dass bei einer größeren Geschwindigkeit im Katalysator weniger Wärme verloren geht. Deshalb muss bei hohen Raumgeschwindigkeiten die Stützheizung auch weniger eingreifen und damit auch weniger das Temperaturprofil beeinflussen. Dadurch sind bei höheren Raumgeschwindigkeiten die Fehler aus diesem Grund wahrscheinlich geringer. Diese unterschiedliche Beeinflussung greift bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten unterschiedlich stark in die Verzerrung der Kinetik ein. Dies kann der Grund sein, warum die Kurven in Abbildung 54 auseinander laufen zu scheinen und nicht auf dieselbe Kinetik zusammenlaufen.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu beheben oder wenigstens geringer zu machen wäre es, die Kinetik besser experimentell zu erfassen. Dies könnte erfolgen, indem die Kinetik bei geringen Konzentrationen aufgenommen wird, bei denen sich bei vollständigem Umsatz nur eine kleine Temperaturdifferenz ergibt. Je kleiner die Temperaturdifferenz, desto weniger muss die Stützheizung eingreifen und desto weniger wird dann auch das Temperaturprofil im Katalysator beeinflusst. In diesem Falle müssten auch die Kurven bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten bei niedrigen Temperaturen näher beieinander liegen.

Dies wird nun durch einige Versuche analysiert. Es wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Temperaturdifferenz nun geringer war. Bei einer Methaneingangskonzentration von etwa 360 ppm würde sich bei vollem Umsatz eine Temperaturdifferenz von etwa 10°C ergeben, bei 180 ppm eine Temperaturdifferenz von 5°C (im Gegensatz zu den vorigen Versuchsreihen bei etwa 20°C Temperaturdifferenz). Es wurde jeweils der Umsatz bei einer Raumgeschwindigkeit von 8000 und 20000 1/h untersucht und in Hinblick auf die Kinetik miteinander verglichen. In Abbildung 56 sind die Ergebnisse dargestellt.

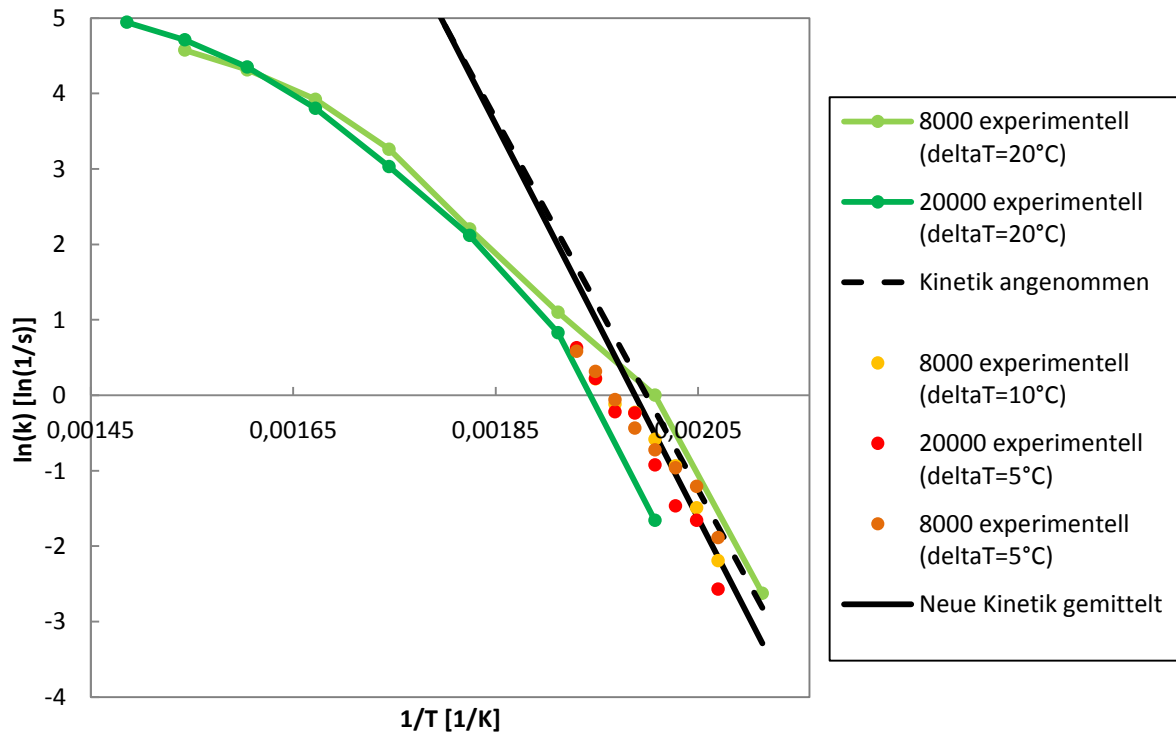


Abbildung 56: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Methankonzentration und dadurch unterschiedlicher Temperaturdifferenz der Stützheizung (Katalysator A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000/20000 1/h, Methan an Luft)

Die grünen Linien stellen die Ergebnisse der vorherigen Versuche bei einer Temperaturdifferenz von $20^\circ C$ dar, jeweils bei einer Raumgeschwindigkeit von 8000 1/h und 20000 1/h. Die Kurven liegen, wie bereits erwähnt, viel weiter auseinander. Die Punkte sind nun die experimentellen Daten bei einer geringeren Eingangskonzentration und dadurch einer geringeren Temperaturdifferenz. Bei den gelben Punkten wurde die Konzentration so gewählt, dass sich bei vollem Umsatz eine Temperaturdifferenz von $10^\circ C$ ergeben würde. Bei den roten und orangen Punkten wurde eine Konzentration für eine Temperaturdifferenz von $5^\circ C$ bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten (8000 und 20000 1/h) gewählt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei geringen Temperaturen, in denen die Kinetik limitierend wirkt, die Kurven viel näher beieinander liegen und nicht so stark von der Stützheizung beeinflusst wurden. Es ist aber schwierig, die Kinetik genau aufzunehmen, da diese auf geringe Werteänderungen in dieser Darstellung bei geringen Temperaturen sehr sensibel ist. Die Genauigkeit der Kinetik hängt stark von der Messgenauigkeit ab. Die schwarz gestrichelte Linie stellt in der Abbildung die angenommene Kinetik von den vorherigen Versuchen dar, durch die die experimentellen Daten am besten getroffen werden konnten. Die schwarze durchgezogene Linie stellt die neu ermittelte Kinetik dar. Sie wurde aus den ersten drei

Punkten der experimentellen Daten (rot, orange und gelb) gemittelt. Es ist zu erkennen, dass sie sehr nahe bei jener Kurve liegt, die zuvor angenommen wurde.

Es ist wichtig genau zu analysieren, aus welchen experimentellen Punkten die Kinetik bestimmt werden soll. Beispielsweise ist der Punkt, an dem kaum ein Umsatz erkennbar ist, nicht gerade sinnvoll für die Ermittlung der Kinetik, da sich hier eine Änderung in der zweiten oder dritten Kommastelle schon enorm auf das Ergebnis auswirken kann. Vom FID können aber gar nicht so hohe Werte auf mehrere Kommastellen genau abgelesen werden. Es ist also sinnvoll Werte zu verwenden, bei denen ein Umsatz zu erkennen ist. Es dürfen aber keine Werte verwendet werden, bei denen die Porendiffusion schon eine Rolle spielt, denn diese stellen nicht die reine Kinetik dar. Es muss genau beobachtet werden, ab wann die Kurve abknickt, und wie weit es sinnvoll ist experimentelle Daten zur Bestimmung der Kinetik heranzuziehen.

6.6. Einfluss der Reaktionsprodukte

In dieser Versuchsreihe werden Experimente mit Kohlendioxid als Trägergas (im trockenen und feuchten Zustand) durchgeführt, um zu sehen, ob das Modell auch in der Lage ist komplexe Fälle darzustellen und den Einfluss der Reaktionsprodukte aufzuzeigen. Als organische Komponente wird Methan aus dem CO₂-Gasstrom abgereinigt. Damit die Reaktion erfolgen kann, muss auch in ausreichender Menge Luft (Sauerstoff) zudosiert werden. Diese Experimente erweisen sich als komplexer, als jene, mit Luft als Trägergas.

Der FID muss auf CO₂ kalibriert werden. Auch muss zusätzlich zur Methankonzentration die Sauerstoffkonzentration am Ausgang kontrolliert werden, damit sichergestellt werden kann, dass ausreichend Luft für die Reaktion zur Verfügung steht. Ist dies nicht der Fall, kann der Katalysator verkoken.

Verkokung stellt eine Katalysatorvergiftung dar, die beim katalytischen Umsatz von organischen Kohlenwasserstoffen auftreten kann. Sogenannter Koks (organische Ablagerungsprodukte) legt sich an den aktiven Zentren an, wenn einer Reaktion beispielweise zu wenig Sauerstoff zugeführt wird. Sind nun die aktiven Zentren belegt, verringert sich die Aktivität eines Katalysators und die Umsatzkurve bricht ein. Findet Verkokung bei einem Katalysator statt, muss dieser wieder regeneriert werden. Regeneration des Katalysators kann je nach Ausmaß der Katalysatorvergiftung unterschiedlich erfolgen. Bei geringer Vergiftung kann es ausreichend sein, genügend Sauerstoff über den Katalysator strömen zu lassen.

Mit Kohlendioxid als Trägergas sind, wie in der Versuchsmatrix ersichtlich, zwei Versuchsreihen durchgeführt worden. Eine Versuchsreihe soll die Umsatzkurven von CO₂ und Luft als Trägergas im trockenen Zustand vergleichen. Eine andere Versuchsreihe soll einen trockenen und feuchten CO₂ Gasstrom vergleichen, um den Einfluss der Feuchte darzustellen. Man betrachtet damit den Einfluss der Reaktionsprodukte, da bei der Methan-Oxidation Wasser und Kohlendioxid gebildet werden.

Diese Experimente sollen ebenfalls zur Validierung herangezogen werden, ob die Modellierung auch in der Lage ist, ein anderes Trägergas außer Luft nachzubilden. Auch soll der Feuchteinfluss bestimmt werden und dieser in das Modell integriert werden.

Unterschiedliches Trägergas (CO₂ und Luft)

An dem Schüttgutkatalysator A6057.2 werden jeweils mit Kohlendioxid und Luft als Trägergas Umsatzkurven bei einer Raumgeschwindigkeit von 8000 1/h aufgenommen. In Abbildung 57 sind die experimentellen Ergebnisse dargestellt.

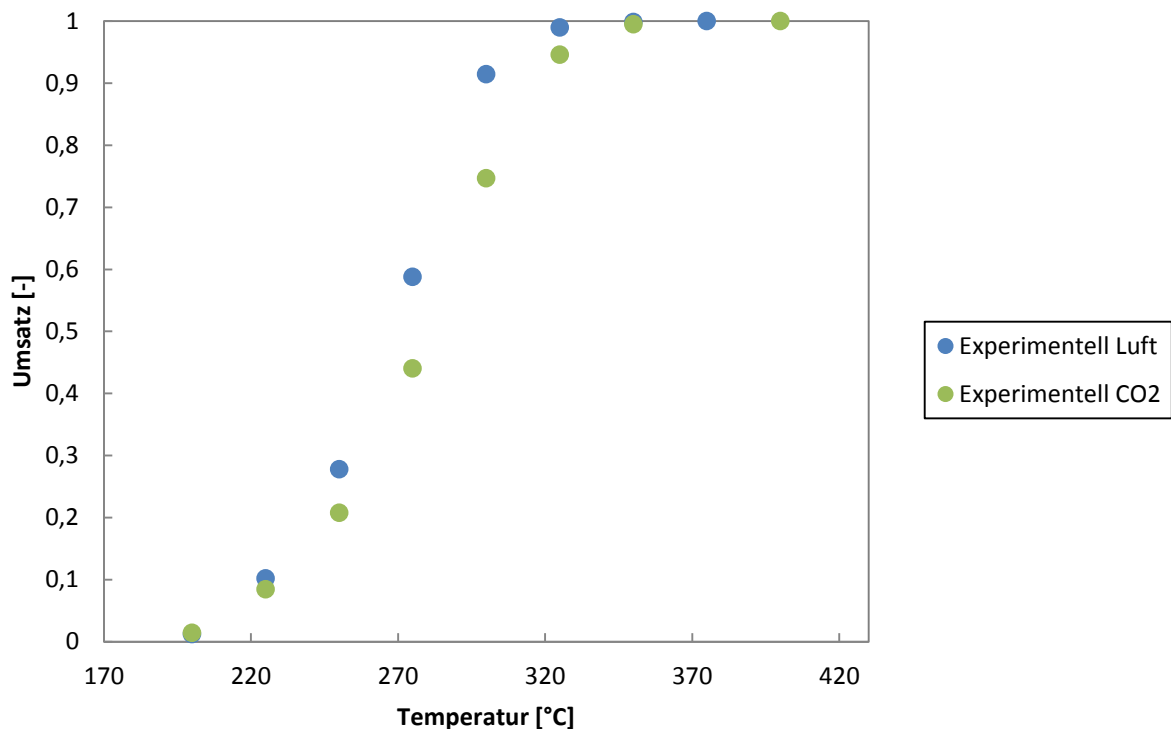


Abbildung 57: Umsatz von Methan bei unterschiedlichem Trägergas: Kohlendioxid und Luft (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³, Methan an CO₂ 610 mg/Nm³)

Es ist zu erkennen, dass mit Luft als Trägergas ein besserer Umsatz erreicht werden kann, als mit Kohlendioxid als Trägergas. Zwar ist die Verringerung der Aktivität gering, es lässt sich

jedoch schlussfolgern, dass sich die Kohlendioxid-Atome eher am Katalysator anlagern, dort verbleiben und aktive Zentren blockieren, als das bei Sauerstoffatomen der Fall ist. Kohlendioxid kann also, wenn es im Trägergas vorliegt, oder eine große Menge an Methan umgesetzt wird und dadurch viel CO_2 und H_2O gebildet wird, eine geringe Umsatzverschlechterung verursachen. Auch in der Literatur kann der Einfluss von Kohlendioxid auf die Umsatzkurve der Methanoxidation an Palladiumkatalysatoren nachgewiesen werden. (Siehe [37] und [38]).

Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 58 dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der experimentellen Daten ist für beide Fälle Luft und Kohlendioxid als Trägermedium aufgetragen. In beiden Fällen wurde aus den beiden ersten experimentellen Datenpunkten die Kinetik-Kurve modelliert.

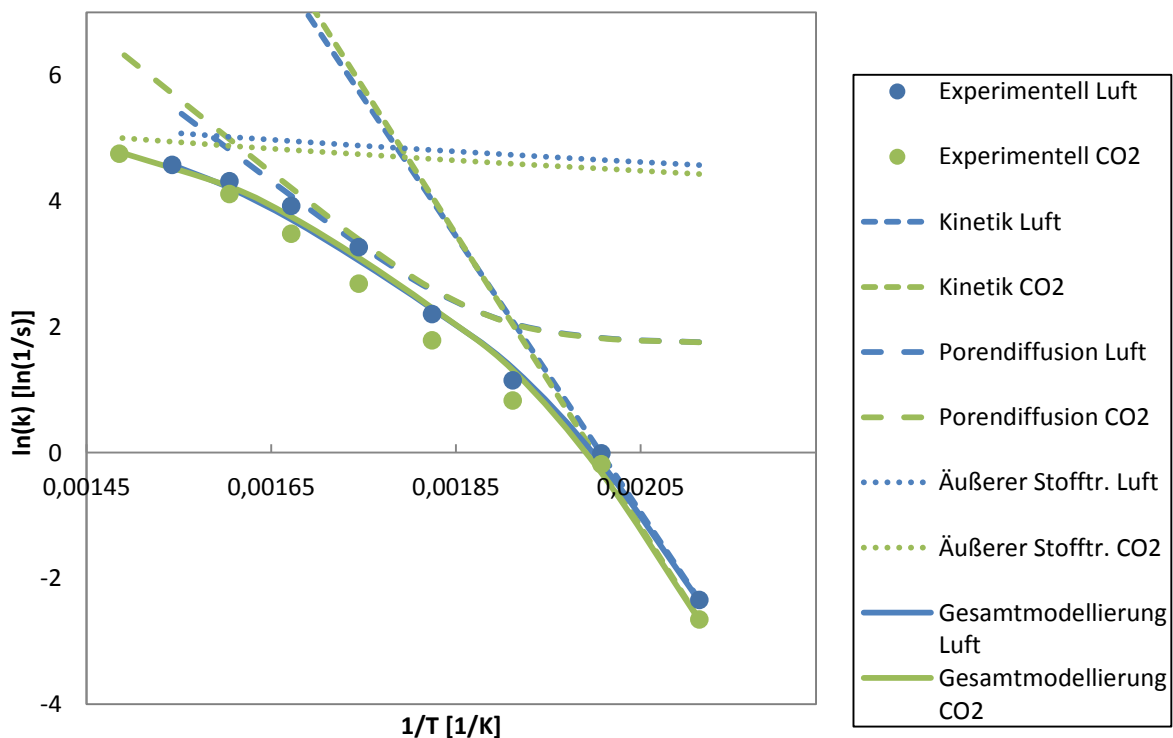


Abbildung 58: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichem Trägergas: Kohlendioxid und Luft; (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³, Methan an CO₂ 610 mg/Nm³)

Es ist zu erkennen, dass die Kurve der Kinetik bei Luft gering weiter rechts liegt als jene von CO_2 , da weniger aktive Zentren von der Luft blockiert werden als von Kohlendioxid, was schlussendlich den Verlauf der Gesamtkurve hebt. Die modellierten Kurven für den äußeren Stofftransport sind gestrichelt dargestellt. Die beiden experimentellen Kurven laufen in etwa

auf dieselbe Kurve für den äußeren Stofftransport hin. Jene Kurve von Luft liegt jedoch etwas höher, da die Diffusionskoeffizienten von Methan in Luft und CO_2 in geringem Maße unterschiedlich sind. Vor allem scheinen sich die beiden Kurven aber auch im Bereich der Porendiffusion zu unterscheiden. Die Kurve von Kohlendioxid als Trägergas ist in diesem Bereich mehr durch die Porendiffusion limitiert und senkt damit die Gesamtkurve stärker. Die effektive Porentiefe ist in beiden Fällen dieselbe, da ja derselbe Katalysator verwendet wird. Es ist aber möglich, dass durch die Adsorption der Kohlendioxidatome die Poren enger werden und dadurch die Porendiffusion stärker limitierend wirkt.

Es ist auf jeden Fall sinnvoll bei der Modellierung der Methanoxidation in CO_2 eine eigenständige Kinetik anzunehmen. Bei sehr hohen Konzentrationen von Methan im Trägergas, wenn sich eine große Menge von Kohlendioxid bilden kann, kann diese eventuell den Umsatz senken.

Die Erfassung dieser Thematik würde weitere Experimente erfordern, um den Einfluss genau beschreiben zu können. Vor allem der Einfluss der Luftmenge müsste untersucht werden. Interessant wäre es, ob mit größerem Luftüberschuss ein besserer Umsatz erreicht werden würde. Da diese Thematik nicht primär das Ziel dieser Arbeit ist, wird hier nur auf das Potential der Optimierung und besseren Analyse hingewiesen.

Kohlendioxid feucht und trocken

In dieser Versuchsreihe soll der Einfluss der Feuchte auf den Umsatz nachgewiesen werden. In der Literatur liegen eine Vielzahl von wissenschaftlichen Untersuchungen zum Wassereinfluss an Palladiumkatalysatoren vor (Siehe [37], [38]). Sollte auch bei den hier verwendeten Katalysatoren ein Einfluss von Wasser auf den Umsatz erkennbar sein, sollte dieser in die Modellierung eingearbeitet werden.

An einem A6057.2 Katalysator wird die Methanoxidation in feuchtem und trockenem Kohlendioxid als Trägergas vermessen. Um den feuchten Kohlendioxidstrom zu erhalten wird durch einen Behälter, der mit Wasser gefüllt ist, bei 5 °C Wassertemperatur, der Kohlendioxidstrom geleitet.

In Abbildung 59 sind die beiden experimentellen Umsatzkurven für einen trockenen und einen feuchten Kohlendioxidstrom aufgetragen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei Feuchteinfluss die Umsatzkurve enorm einbricht. Um denselben Umsatz zu erhalten, der bei trockenem Kohlendioxid eingetreten wäre, muss die Temperatur in manchen Bereichen um etwa 50°C erhöht werden. Die Feuchte bewirkt also einen enormen Einfluss auf die Katalysatoraktivität. Wassermoleküle blockieren die aktiven Zentren und weniger Methan kann reagieren.

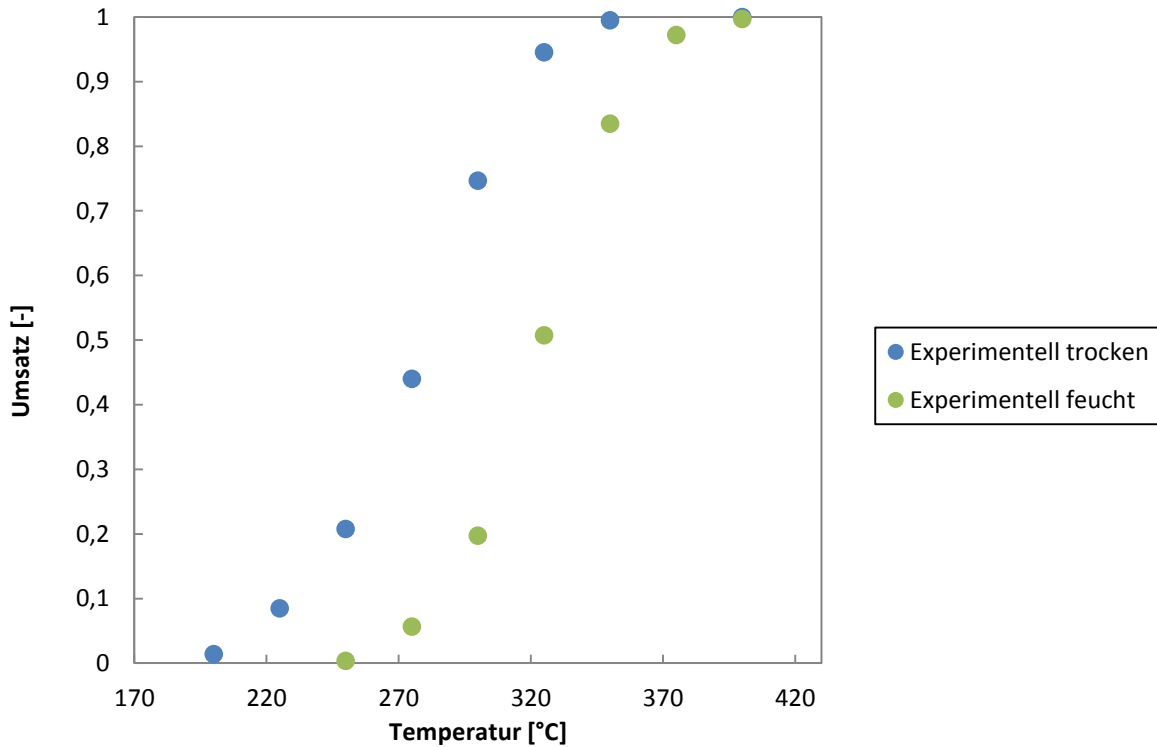


Abbildung 59: Umsatz von Methan bei feuchtem und trockenem Kohlendioxid als Trägergas (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000 l/h, Methan an CO₂ 610 mg/Nm³)

Mehr Information über die einzelnen Regimes bietet wiederum die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. In Abbildung 60 sind sowohl die experimentellen Daten, sowie die modellierte Gesamtkurve und die einzelnen Regimes dargestellt. Die beiden Kurven unterscheiden sich in allen Bereichen. In der Kinetik tritt eine große Parallelverschiebung auf, wie dies bereits bei unterschiedlicher Belegung aufgetreten ist. Die Wassermoleküle werden sehr stark an die aktiven Zentren adsorbiert und blockieren diese. Dadurch kann weniger an organischer Komponente reagieren. Durch die geringere Kinetik liegt die Kurve der Porendiffusion niedriger, da diese aus der Kinetik errechnet wird. Auch im Bereich des äußeren Stofftransportes unterscheiden sich die Kurven, da sowohl andere Stoffparameter verwendet werden, als auch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten in der Gasphase vorliegen. Bei Wasser im Trägergas ist der Diffusionskoeffizient geringer und senkt

damit die Kurve des äußeren Stofftransportes. Dieser Trend ist auch in den experimentellen Daten erkennbar.

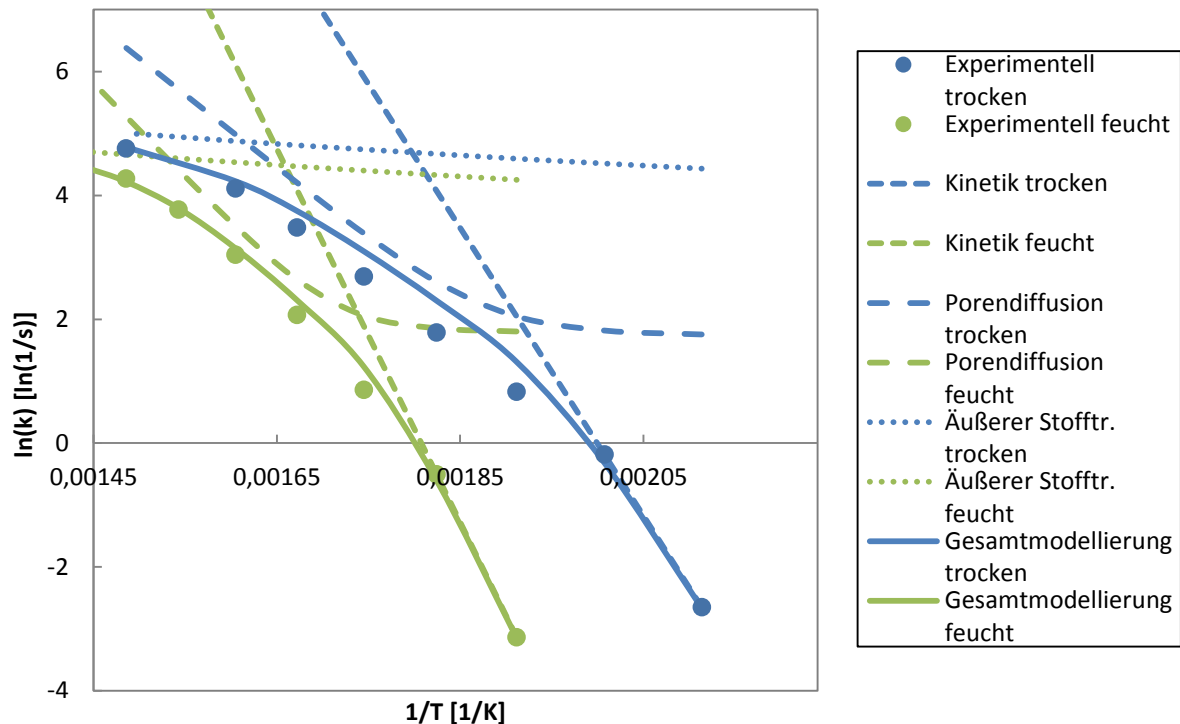


Abbildung 60: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei feuchtem und trockenem Kohlendioxid als Trägergas (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000 1/h, Methan an CO_2 610 mg/Nm^3)

Nach dieser Versuchsreihe ist deutlich zu erkennen, dass ein feuchter Rohgasstrom oder auch große Methankonzentrationen, die viel Wasser bilden, einen negativen Einfluss auf den Umsatz haben können. Es wäre wichtig, den Einfluss von Wasser bei unterschiedlichen Anteilen im Rohgasstrom zu bestimmen, um festzustellen, wie stark bei unterschiedlicher Feuchte der Umsatz einknickt. Um jedoch diese Thematik erfassen zu können, muss erst ein anderes Problem gelöst werden, und zwar das des irreversible Feuchteinfluss.

Bei der Versuchsreihe 5 an trockener Luft wurde bei 300°C ein Umsatz von 83,75% erreicht. Nach der Versuchsreihe 6, also nach den Feuchteversuchen, wurde die Aktivität bei 300°C an trockener Luft bei den in Versuchsreihe 5 gewählten Bedingungen noch einmal kontrolliert. Es ergab sich jedoch nach den Umsatzmessungen bei 300° ein Umsatz von nur mehr 75%. Der Katalysator hatte also nicht nur aufgrund der Feuchte an Aktivität während der Untersuchungen des Feuchteinflusses eingebüßt, sondern hatte eine bleibende Aktivitätsverminderung erfahren.

Unbekannt war nun, ob der Feuchteinfluss, thermische Alterung, oder aber auch beide Faktoren ausschlaggebend waren für einen Aktivitätsverlust. Es war also nicht aussagekräftig, mehrere Versuche zu unterschiedlichen Feuchten zu machen, wenn die genauen Auswirkungen der Feuchte nicht bekannt sind. Aus diesem Grund wurden in der nächsten Versuchsreihe diese Faktoren analysiert und versucht die Aktivität durch unterschiedliche Behandlung wieder zurück zu gewinnen.

Deaktivierung durch Feuchte und thermische Alterung

Der Katalysator A6057.2, mit dem die Versuche an feuchtem CO₂ als Trägergas und bei hohen Konzentrationen an Methan durchgeführt wurden, wurde nach den Messungen ein weiteres Mal eingesetzt, um die Aktivität zu überprüfen. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Katalysator nach der Feuchte- und CO₂- Behandlung eindeutig an Aktivität verloren hatte, die er bei Messungen an trockener Luft nicht wieder zurückerhalten hat. Da die experimentellen Daten zur Unterstützung der Modellierung herangezogen werden, ist es wichtig zu analysieren, warum der Katalysator so stark an Aktivität verloren hat, da die genauen Ursachen des Aktivitätsverlustes nicht bekannt waren.

Aus diesem Grunde wurde eine Versuchsreihe zur Analyse des Aktivitätsverlusts durch Feuchteeinwirkung, sowie durch CO₂ und thermische Alterung des bereits gealterten Katalysators durchgeführt und versucht durch unterschiedliche Bedingungen die ursprüngliche Aktivität des gealterten Katalysators wieder zurück zu gewinnen (Messreihe 1). Da in einer Produktion teilweise die Belegung an aktiver Komponente schwanken kann, wird zur unterstützenden Analyse ein Frisch-Katalysator aus derselben Produktion ebenfalls vermessen. Es wurde versucht, in dieser Messreihe durch Behandlung eine Alterung dieses Katalysators, wie das bei der ersten Messreihe der Fall war, zu erhalten und ebenfalls wieder eine Regeneration zu vollziehen (Messreihe 2).

Messreihe 1:

Am Katalysator A6057.2 wurden in Versuchsreihe 5 und 6 mehrere Umsatzmessungen durchgeführt (in der Versuchsmatrix - Versuchsreihe 5 und 6 ersichtlich). Bei der ersten Messung an trockener Luft wurde, wie bereits erwähnt, bei 300 °C ein Umsatz von 83,75 % erreicht, nach den zuvor beschriebenen Untersuchungen an feuchter Luft ergab sich jedoch nur mehr ein Umsatz von 75 %. Der Katalysator hatte also eine bleibende Aktivitätsminderung erfahren. Die genauen Faktoren, die ausschlaggebend für den

Aktivitätsverlust sind, waren jedoch nicht bekannt. Aus diesem Grund wurden die Faktoren analysiert und versucht die Aktivität durch unterschiedliche Regenerationsmethoden (werden im Folgenden beschrieben) wieder zu erhöhen. Der Einfluss von CO₂ auf eine bleibende Aktivitätsminderung konnte ausgeschlossen werden. Bei Messungen von CO₂ wurde die Aktivität vor und nach der Behandlung gemessen und es wurden dieselben Umsätze erzielt.

Die Vorgehensweise der Analyse ist in Tabelle 10 ersichtlich. Alle Punkte wurden bei einer Rohgaseingangstemperatur von 300 °C und einer Reingasausgangstemperatur von 320 °C aufgenommen. Als Raumgeschwindigkeit wurde 10000 l/h gewählt. Als organische Komponente wurde Methan vermessen mit einer Rohgaskonzentration von 734 ppm. Als Trägergas diente Pressluft mit einer Feuchte von 0,12 Vol %. Es ergeben sich die folgenden Umsatzdaten:

Tabelle 10: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 1

| Nr. | Vorgehensweise der Analyse | Umsatz |
|------------|--|----------------|
| 1 | Umsatzmessung vor den Versuchsreihen an CO ₂ und Feuchte | 83,75 % |
| 2 | Umsatzmessung nach den Versuchsreihen an CO ₂ und Feuchte | 75 % |
| 3 | Nach 5 h bei 420 °C im Ofen | 66 % |
| 4 | Nach 1,5 h an trockener Luft (0,12 Vol % Feuchte) bei 450 °C | 70,42 % |
| 5 | Nach Tränkung mit destilliertem Wasser für 60 Sekunden und anschließender Trocknung bei Raumtemperatur an Umgebungsluft für 20 h | 83,33 % |

Der Messpunkt 1 stellt die Frischprobe des Katalysators dar, der einen Umsatz von 83,75 % erreicht. Nach den CO₂-Feuchte Messreihen weist dieser Katalysator bei 300 °C an trockener Luft nur mehr einen Umsatz von 75 % auf (Messpunkt 2). Es muss also durch Feuchte oder thermische Sinterung eine Katalysatoralterung stattgefunden haben. Danach wurde versucht, ob eine thermische Behandlung des Katalysators etwaige gebildete Produkte am Katalysator loslösen könnte. Der Katalysator wurde für 5 Stunden bei 420 °C im Ofen behandelt. Nach dieser Behandlung konnte aber nur mehr ein Umsatz von 66 % (Messpunkt 3) erreicht werden. Dies kann darauf hinweisen, dass der Katalysator thermisch noch nicht vollkommen stabil war und in dieser Zeit noch thermische Sinterung erfahren hat. Im nächsten Schritt wurde der Katalysator für 1,5 Stunden bei 450 °C mit trockener Luft behandelt, um zu analysieren, ob der Katalysator eine weitere thermische Alterung wiederfährt. Nach dieser

Behandlung konnte im Messpunkt 4 jedoch ein Umsatz von 70,42 % festgestellt werden. Der Katalysator hatte sich teilweise regeneriert. Es ist möglich, dass er nach der Behandlung im Ofen nicht mehr stärker gealtert ist, aber sich bei 450 °C Produkte, die sich am Katalysator gebildet haben, wieder gelöst haben und der Katalysator wieder an Aktivität gewonnen hat. Als letzten Schritt wurde nun versucht, den Katalysator vollständig mit Wasser zu sättigen. Er wurde für eine Minute in destilliertem Wasser getränkt und anschließend bei Raumtemperatur und Umgebungsluft getrocknet. Danach wurde er im Reaktor wieder auf die 300 °C aufgeheizt und der damit erzielbare Umsatz vermessen. Nach diesem Schritt ergab sich ein Umsatz von 83,33 %. Der Katalysator hatte also nach der Tränkung wieder seine Ursprungsaktivität erhalten. Um die Ergebnisse aus dieser Messreihe zu bestätigen, wurde eine weitere Analyse durchgeführt.

Messreihe 2:

In der Messreihe 2 wurde eine Frischprobe des Katalysators A6057.2 aus der Produktion vermessen. Dieser stellt eine Mischprobe aller Produktionstage dar. Es wurde versucht, den Katalysator so zu altern, wie dies in Messreihe 1 der Fall war und danach wieder zu regenerieren. Bei der Deaktivierungsuntersuchung wurde in folgenden Schritten vorgegangen:

Tabelle 11: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 2

| Nr. | Vorgehensweise der Analyse | Umsatz |
|------------|--|----------------|
| 1 | Umsatzmessung Frischprobe | 93,28 % |
| 2 | Kontrollmessung Frischprobe nach einem Tag Aufbewahrung (luftdicht) | 93,04 % |
| 3 | Nach 15h an trockener Luft (0,12 Vol % Feuchte) bei 300 °C | 91,67 % |
| 4 | Nach 3h an feuchter Luft (bei 25 °C Wassertemperatur) | 89,46 % |
| 5 | Nach 30 min an trockener Luft (0,12 Vol % Feuchte) bei 450 °C | 90,83 % |
| 6 | Nach 16h an feuchter Luft (bei 25 °C Wassertemperatur) bei 300 °C | 85 % |
| 7 | Kontrollmessung nach 3 Tagen Aufbewahrung an Umgebungsluft | 80,83 % |
| 8 | Nach 15h an trockener Luft (0,12 Vol % Feuchte) bei 420 °C | 77,50% |
| 9 | Nach 2h an trockener Luft (0,12 Vol % Feuchte) bei 450 °C | 77,92% |
| 10 | Nach Tränkung mit destilliertem Wasser für 60 Sekunden und anschließender Trocknung bei Raumtemperatur an Umgebungsluft für 20 h | 87,92% |

Die Umsatzergebnisse sind, um Änderungen zu veranschaulichen, in Abbildung 61 dargestellt.

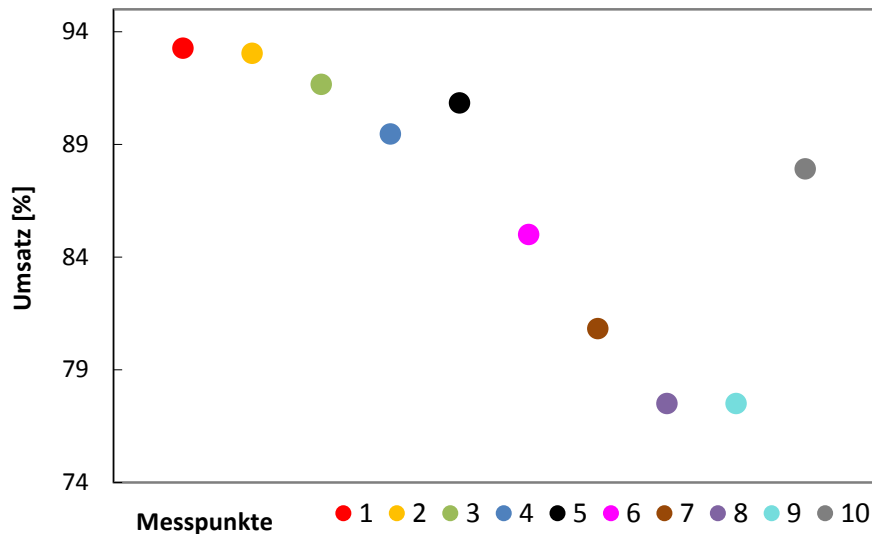


Abbildung 61: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 2 (Katalysator: A6057.2; Messbedingung 300°C bei trockener Luft und Raumgeschwindigkeit 10000 l/h, Methan an Luft 525 mg/Nm³); die Zahlen stellen die in Tabelle 11 angeführten Behandlungsschritte dar

Der Katalysator weist eine höhere Anfangsaktivität auf (Messpunkt 1 und 2), als jener in der ersten Messreihe. Einen geringen ersten Aktivitätsverlust erfährt der Katalysator nach thermischer Behandlung bei 300 °C (Messpunkt 3) von 93 % Umsatz auf 91,6 %. Nach 3 h an feuchter Luft (25 °C Wassertemperatur mittels Thermostat) hat der Katalysator etwas an Aktivität verloren und sein Umsatz sinkt auf 89 %. Nach einer Regenerierungsphase an trockener Luft bei 450°C erhöht sich die Aktivität des Katalysators wieder gering auf 90,83 %, jedoch nicht mehr auf den ursprünglichen Wert von 93%. Nach einer weiteren längeren Behandlung mit feuchter Luft, ist ein stärkerer Aktivitätsverlust des Katalysators zu erkennen, der Umsatz ist auf 85 % (Messpunkt 6) gesunken. Nach 3 Tagen Aufbewahrung an Umgebungsluft ist er weiter auf 80 % gesunken (Messpunkt 7). Danach wurde versucht, den Katalysator wieder thermisch zu regenerieren. Der Katalysator hatte jedoch noch nicht seine endgültige thermische Aktivität erhalten und ist nach dieser Behandlung weiter auf einen Umsatz von 77,5 % gesunken (Messpunkt 8). Nach weiterer thermischer Behandlung konnte festgestellt werden, dass der Katalysator sich durch thermischen Einfluss bei 450°C nicht weiter verändert. Als letzten Schritt wurde nun wiederum versucht den Katalysator vollständig mit Wasser zu sättigen und dadurch wieder zu regenerieren, so wie es in der ersten Messreihe der Fall war. Er wurde für eine Minute in destilliertem Wasser getränkt und

anschließend bei Raumtemperatur und Umgebungsluft getrocknet. Danach wurde er im Reaktor wieder auf die 300°C geheizt und der Umsatz vermessen. Nach diesem Schritt ergab sich ein Umsatz von 87,9%. Der Katalysator hatte nach der Tränkung wieder an Aktivität gewonnen, jedoch nicht wieder die Anfangsaktivität vollkommen zurück erhalten.

Die vollzogenen Alterungstests sind komplex. Es ist schwierig die genauen Ursachen für die Alterung herauszufinden. Aus diesem Grund wurde noch eine weitere Messreihe durchgeführt, bei der der Feuchteinfluss verfolgt wurde.

Messreihe 3:

In der Messreihe 3 wurde eine Frischprobe des Katalysators A6057.2 aus der Produktion vermessen. Es wurde versucht den Katalysator bei einer Temperatur von 330 °C nur rein mit Feuchte zu bearbeiten. Bei diesen Temperaturen sollte thermische Alterung auftreten.

Die beiden folgenden Diagramme (Abbildung 62 und Abbildung 63) zeigen die Ergebnisse. Für beide Fälle erfolgte die Behandlung an feuchter Luft jeweils bei 330°C Rohgastemperatur und 25°C Wassertemperatur. Nach der Behandlung mit feuchte wurden jeweils Methanumsätze an trockener Luft kontrolliert, bei Abbildung 62 bei 330°C und bei Abbildung 63 bei 300°C. Auf der x-Achse ist die Dauer der Behandlung mit Feuchte aufgetragen, auf der y-Achse der Umsatz bei einer bestimmten Temperatur. Vor dem letzten Messpunkte wurde der Katalysator eine Stunde bei trockener Luft und 420 °C bearbeitet.

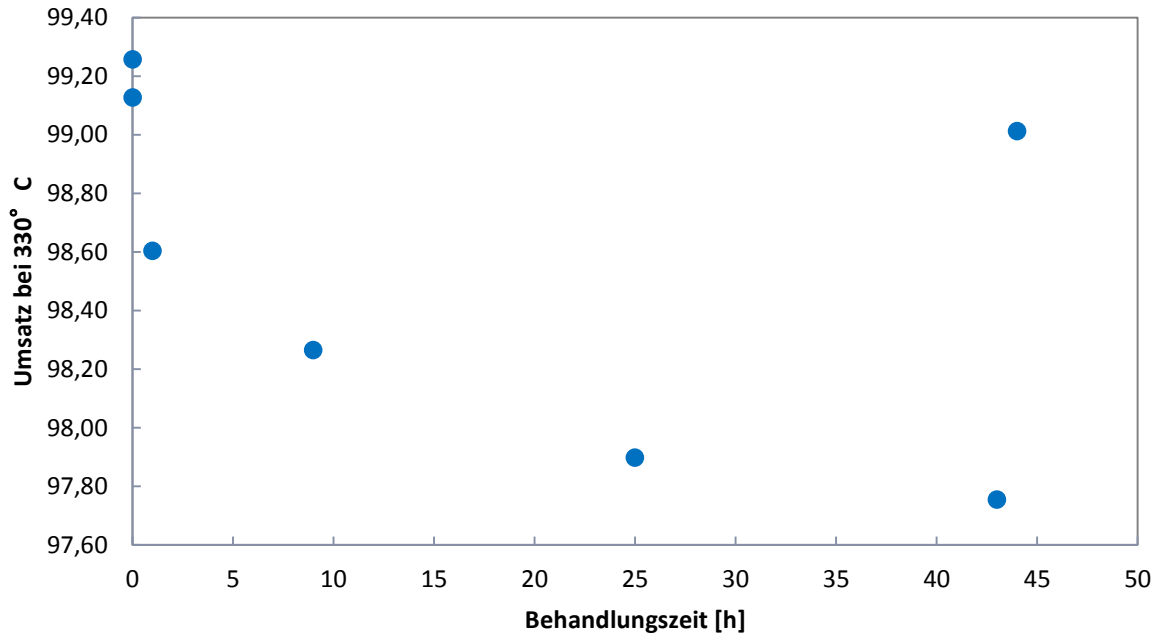


Abbildung 62: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 3 bei Behandlung mit feuchter Luft bei 330°C Reaktortemperatur (Katalysator: A6057.2; Messbedingung im trockenen Zustand: 330°C; Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an trockener Luft 525 mg/Nm³)

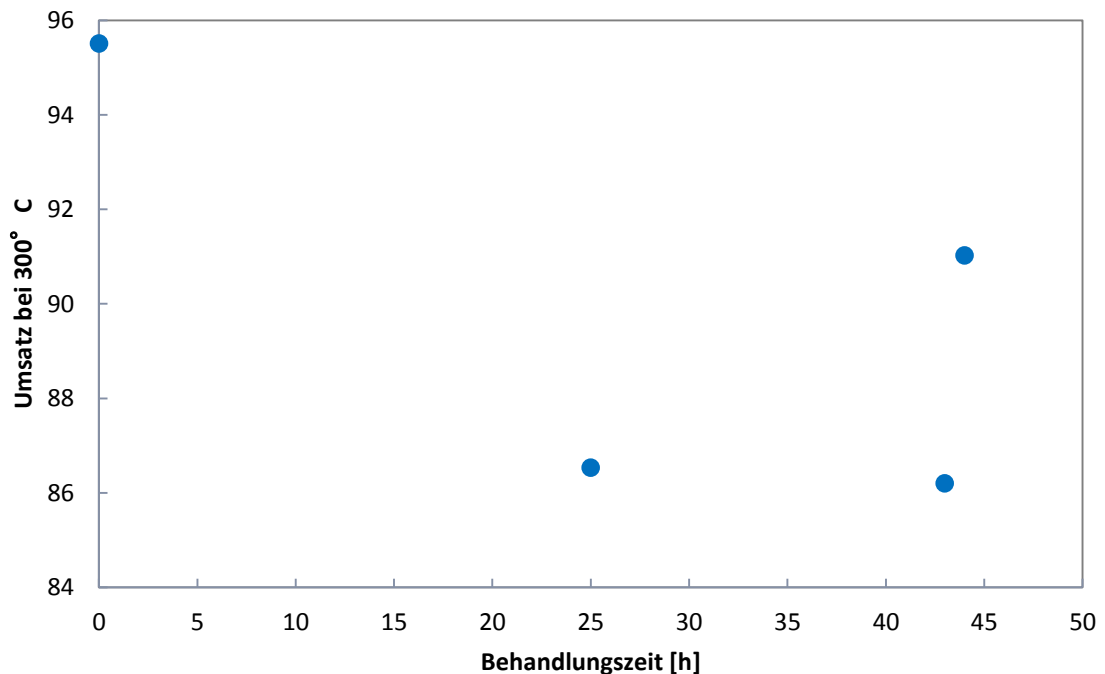


Abbildung 63: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 3 bei Behandlung mit feuchter Luft bei 330°C Reaktortemperatur (Katalysator: A6057.2; Messbedingung im trockenen Zustand: 300°C; Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an trockener Luft 525 mg/Nm³)

Es ist zu erkennen, dass eine Deaktivierung des Katalysators stattgefunden hat, sich das ganze jedoch nach etwa 40 Stunden eingependelt hat. Bei 300 °C ist der Einfluss viel größer, als bei 330 °C. Bei 330 °C sind die Umsätze so groß, dass kaum ein Unterschied zu bemerken ist, bei 300 °C ist die Aktivitätsabnahme genauer zu erkennen, da man sich in einem Zwischenbereich befindet (jener Bereich in dem die Umsatzkurve steil ist) und nicht wie bei 330 °C nahe am äußeren Stofftransport.

Um das Ganze näher zu beleuchten, soll die folgende Modellierung mehr Information liefern. Es wurde in den beiden Darstellungen (Abbildung 64 und Abbildung 65) davon ausgegangen, dass sich bei Feuchteeinwirkung nur der kinetische Bereich verändert, da hier aktive Zentren verblocken. Mit der schlechteren Kinetik wurde versucht die experimentellen Daten widerzuspiegeln.

Die blaue Kurve stellt die experimentelle Kurve des Frischkatalysators dar. Die grüne Kurve wurde mit der angenommenen neuen Kinetik modelliert. Im äußeren Stofftransport unterscheiden sich die Kurven nicht. Auch die Porendiffusion wird nur durch die neue Kinetik verändert. Im Bereich der Kinetik liegt die gealterte Kurve weiter links. Die Gesamtkurve ist bei niedrigen Temperaturen verringert, beide Kurven laufen aber bei hohen Temperaturen wieder zusammen. Der irreversible Aktivitätsverlust ist gering, eine Temperaturverschiebung von etwa 10 °C vom Umsatz des Frischkatalysator zum gealterten Katalysator wird erreicht.

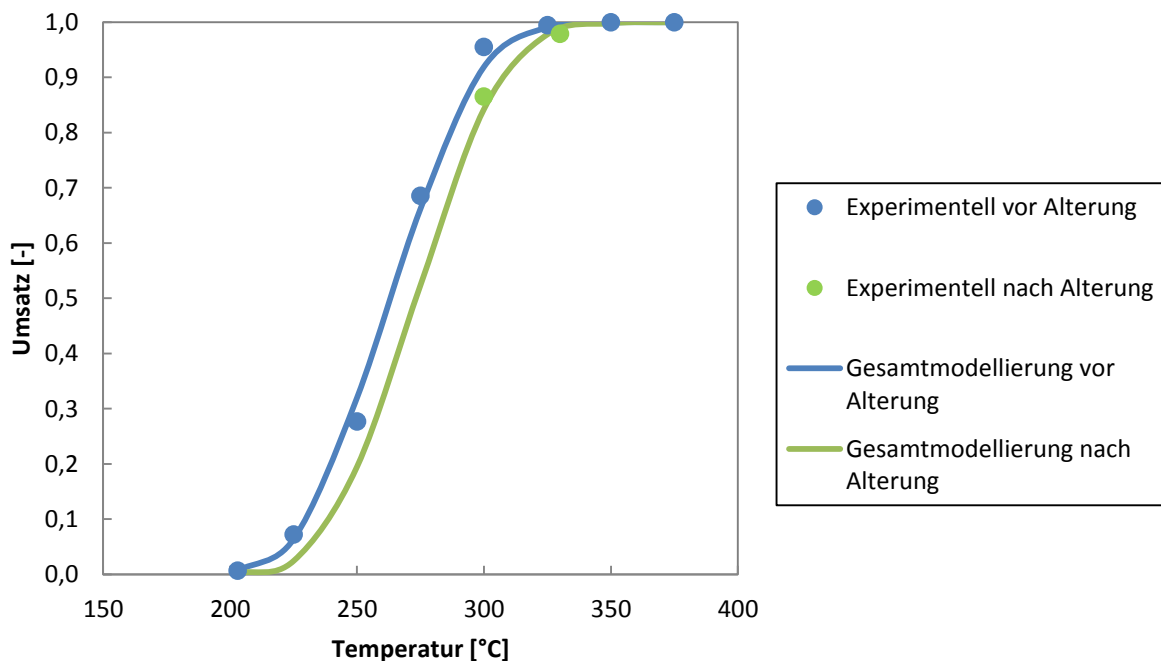


Abbildung 64: Umsatzkurve bei trockener Luft ohne Alterung aus Experimenten und mit Alterung modelliert (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an trockener Luft 525 mg/Nm³)

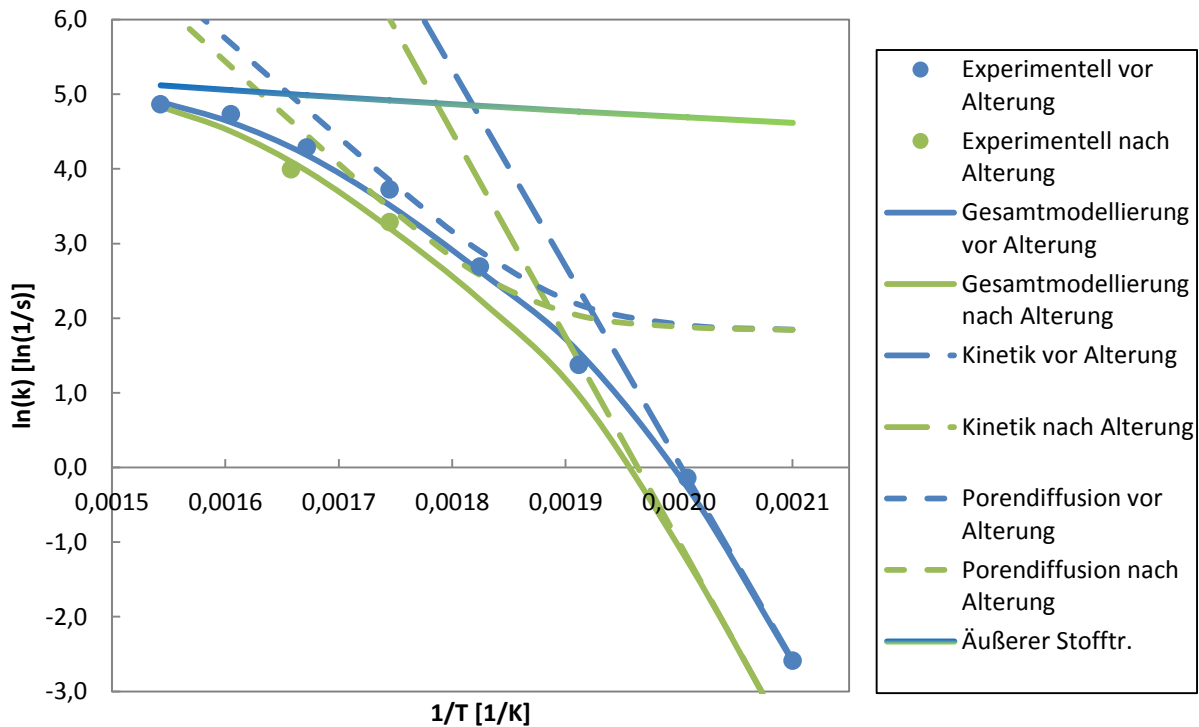


Abbildung 65: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei trockener Luft ohne Alterung aus Experimenten und mit Alterung modelliert (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an trockener Luft 525 mg/Nm³)

Auch wenn eine Alterung aufgrund der Feuchte stattgefunden hat, war diese gering. Auch konnte die Alterung durch thermische Behandlung die Feuchtedeaktivierung beinahe vollständig rückgängig gemacht werden.

In der Literatur kann in zahlreichen Veröffentlichungen einiges zu dieser Thematik nachgelesen werden. Es wurden in vielerlei Fällen experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Wasser auf die Methanoxidation an einem Pd-Al₂O₃ Katalysator durchgeführt. Neben dem reversiblen momentanen Aktivitätsverlust unter Feuchteeinwirkung konnte in den meisten Fällen auch ein irreversibler Aktivitätsverlust nachgewiesen werden. Der irreversible Einfluss von Wasser soll auf die Bildung von Pd(OH)₂ an der PdO Oberfläche zurückzuführen sein. Dieses gebildete Palladiumhydroxid blockiert die aktiven Zentren des Katalysators, weshalb weniger an Methan reagieren kann. Einige Veröffentlichungen [37, 38] erwähnen, dass Pd(OH)₂ bei Temperaturen von 250°C wieder zerfallen sollte. Jedoch soll bei sehr hohen Wasserbeladungen dieser Zerfall hin zu höheren Temperaturen verschoben werden, was erklärt, warum bei Temperaturen von 300°C bei der thermischen Alterung in unserem Fall eine irreversible Deaktivierung stattgefunden hat. Als Regenerierung wird in den meisten wissenschaftlichen Arbeiten eine Behandlung mit heißer Luft oder heißem Stickstoff

empfohlen. Auch bei unseren Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass der Katalysator bei thermischer Behandlung mit Luft wieder regeneriert konnte (sofern er thermisch Alterung stabil war). [37]

Ein Beispiel für den irreversiblen und auch reversiblen Einfluss von Wasser auf die Methan-Oxidation an einem Palladium Katalysator zeigen die beiden folgenden Abbildungen (Abbildung 66 und Abbildung 67). Sie stammen aus einem wissenschaftlichen Artikel von Diannan et. al. (2008) (Siehe Literatur [38]). Abbildung 66 zeigt sowohl den momentanen Einfluss sowie auch die irreversible Aktivitätsverminderung von Wasser. Während der Zugabe von Wasser bricht der Umsatz stark ein. Wird der Katalysator nur mit trockener Luft behandelt, gewinnt er wieder an Aktivität, jedoch steigt diese nicht wieder bis zur Anfangsaktivität. Je länger der Katalysator mit Feuchte behandelt wird, desto stärker sinkt seine Aktivität, die nicht mehr durch trockene Luft zurück erhalten wird. Die Autoren beschreiben diesen irreversiblen Aktivitätsverlust durch die Bildung von $\text{Pd}(\text{OH})_2$. [38]

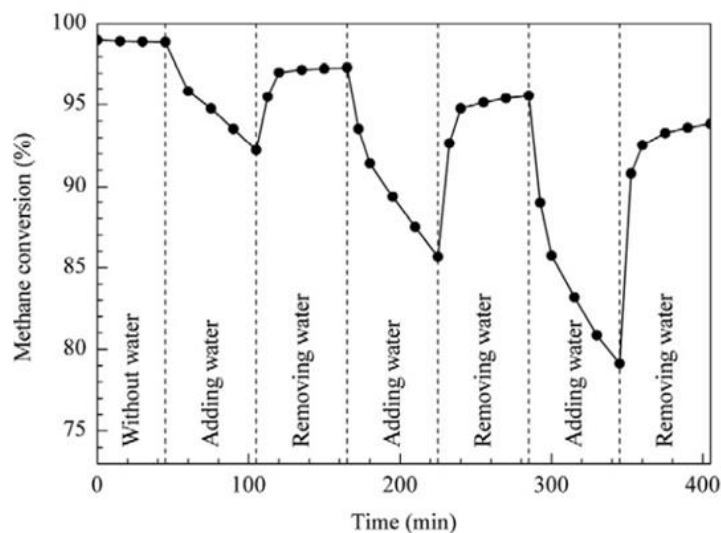


Abbildung 66: Einfluss von 10% Wasserdampf auf Aktivität des Katalysators (Methan Oxidation an $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator; 4% Methan an Luft bei 550°C , 160000 l/h) [38]

In Abbildung 67 ist die Regeneration des Katalysators mit Stickstoff und Luft dargestellt. Bei längerer Behandlung mit diesen Stoffen konnte der Katalysator wieder an Aktivität gewinnen, seine vollständige Anfangsaktivität hat er jedoch nicht mehr erhalten. [38]

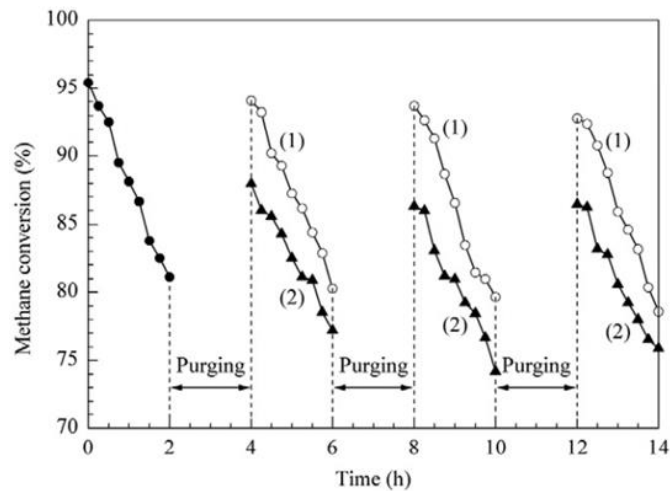


Abbildung 67: Regeneration durch Behandlung mit (1) Stickstoff und (2) Luft (4% Methan an Luft bei 550°C, 160000 1/h) [38]

Es konnte also auch in anderen wissenschaftlichen Arbeiten der Einfluss von Wasser auf den Umsatz von Palladiumkatalysatoren nachgewiesen werden.

Was in unseren experimentellen Untersuchungen nicht vollständig geklärt ist, ist das Verhalten des Katalysators nach der Tränkung mit Wasser, da er nach dieser Behandlung wieder an Aktivität gewonnen hat. Ein Grund könnte sein, dass der Katalysator beim Aufwärmen auf 300°C eventuell eine Art Dampfwäsche erfährt. Dadurch könnten sich etwaige unerwünschte Produkte wieder vom Katalysator lösen.

Die Thematik des Feuchteinflusses sowie der thermischen Alterung ist komplex. Bei Messungen an trockener Luft konnte keine Alterung des Katalysators festgestellt werden, weshalb diese experimentellen Daten gut verwendet werden können. Der irreversible oder teilweise reversible Aktivitätsverlust unter Einfluss von Feuchte ist jedoch sehr komplex. Es kann nicht einfach in der Modellierung angenommen werden, dass sich bei Feuchteinfluss die Kinetik um einen gewissen Betrag verschlechtert. Zur selben Zeit mit der momentanen Verschlechterung durch Feuchte tritt auch eine irreversible Alterung des Katalysators auf, die von der Temperatur abhängig ist, bei der der Katalysator den Feuchteinfluss erfährt. Für das genaue Verständnis dieser Thematik wäre es notwendig eine Vielzahl von weiteren Versuchen durchzuführen, da manche Ergebnisse in den Experimenten teilweise zu hinterfragen sind. Es müsste systematisch vorgegangen werden, um die einzelnen Einflüsse getrennt voneinander analysieren zu können. Da jedoch die Alterung nicht primär das Ziel dieser Arbeit ist, wurde beschlossen, den Feuchte- und Deaktivierungseinfluss nicht in die Modellierung der Umsatzkurve aufzunehmen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der Methanoxidation an Palladium-Schüttgatkatalysatoren bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen liefern einen guten Einblick in die heterogene Katalyse und die einzelnen Regimes, die ein Katalysator durchläuft. Die in der Modellierung verwendeten mathematischen Zusammenhänge sind in der Lage die Vorgänge in einem Katalysator ausreichend gut zu beschreiben und die unterschiedlichen Regimes sichtbar zu machen.

Dennoch ist die Modellierung der heterogenen Katalyse ein komplexes Unterfangen, da viele Bedingungen und Parameter existieren, die Einfluss auf den katalytischen Prozess haben können. Derartige Einflüsse wurden in der vorliegenden Arbeit experimentell und auch theoretisch analysiert.

In erster Linie war es von besonderer Wichtigkeit den Einfluss der Kinetik zu ermitteln, da diese den Verlauf der Umsatzkurve beeinflussen kann. In Zuge dessen wurden unterschiedliche experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Kinetik durchgeführt, um für unterschiedliche Katalysatoren unterschiedliche kinetische Daten zu sammeln. Gleichzeitig konnte der Einfluss der Belegung des Katalysators mit aktiven Zentren auf die Kinetik untersucht werden. Es konnte für bestimmte Belegungen ein linearer Zusammenhang in der Kinetik erfasst werden. Mit steigender Belegung, steigt auch linear der Umsatz.

In engem Zusammenhang mit der Kinetik steht die Porendiffusion. Dieser Einfluss konnte durch Experimente beschrieben werden und auf die Modellierung umgelegt werden. Durch die Bestimmung der effektiven Diffusionslänge (durch Großaufnahmen) für unterschiedliche Experimente konnte die Porendiffusion simuliert werden. Damit konnte deren Einfluss auf den Verlauf der Gesamtmodellierung ermittelt werden. Ein poröser Katalysator ist unerlässlich, da dadurch eine große Oberfläche erzielt wird, auf die die aktiven Zentren an Edelmetallen aufgebracht werden können. Dennoch konnte nachgewiesen werden, dass eine zu große Diffusionslänge den Umsatz verringern kann. Liegen die Edelmetallzentren weit im Inneren des Katalysators, stellt die Porendiffusion den limitierenden Schritt dar und kann die Umsatzkurve in diesem Bereich enorm senken. Es ist aus diesem Grund unerlässlich, das geeignete Material und die geeignete Belegung für einen Katalysator zu finden, um den bestmöglichen Umsatz zu erreichen.

Ebenfalls konnte der Einfluss der Raumgeschwindigkeit durch Experimente nachgewiesen werden. Die Raumgeschwindigkeit hat Einfluss auf den Verlauf des äußeren Stofftransportes. Bei höherer Raumgeschwindigkeit wandert der Umsatz hin zu höheren Temperaturen und die Umsatzkurve verschlechtert sich. Die Raumgeschwindigkeit ist eine Einflussgröße, die schnell geändert werden kann und die Umsatzkurve schnell verschlechtern oder verbessern kann. Durch die Experimente konnte die Modellierung unterschiedlicher Raumgeschwindigkeiten validiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Modellierung der Raumgeschwindigkeiten gute Ergebnisse liefert und die experimentellen Daten gut getroffen werden können. Somit können bei der Kenntnis der Kinetik bei einer bestimmten Raumgeschwindigkeit sehr gut andere Raumgeschwindigkeiten simuliert werden, mit dem Zeitersparnis, dass keine weiteren Experimente zu einer anderen Raumgeschwindigkeit erforderlich sind.

Des Weiteren wurde der Einfluss unterschiedlicher Schüttgutformen untersucht. Die Schätzung, dass die kleinsten Kugeln, den besten Umsatz liefern, konnte nicht bestätigt werden. Kugeln mit einem Durchmesser von 5 mm haben die besten Umsätze geliefert. Dies hängt nicht mit dem äußeren Stofftransport zusammen, sondern mit der Kinetik. Obwohl angenommen wurde, dass in etwa dasselbe Material dieselbe Kinetik zur Folge hat, haben sich die Katalysatoren ebenfalls in diesem Regime unterschieden, was wiederum eine unterschiedliche Gesamtkurve verursacht.

Ebenfalls wurde der Einfluss der Reaktionsprodukte auf den Prozess näher betrachtet. Während der Einfluss von Kohlendioxid auf den Umsatz nur zu einer geringen Umsatzverminderung führt, verschlechtert Feuchte die Aktivität eines Katalysators enorm. Während der momentanen Aktivitätsverminderung unter Feuchteinfluss konnte auch ein irreversibler Aktivitätsverlust des Katalysators aufgezeigt werden, und der Katalysator konnte nur in begrenztem Maße wieder regeneriert werden.

Durch die Modellierung konnten die Parameter und Einflussgrößen von heterogenen Katalysatoren festgestellt werden. Neben den bereits besprochenen Einflüssen, wie die Belegung, die Porentiefe, die Raumgeschwindigkeit und die Schüttgutform spielen auch materialspezifische Eigenschaften eine entscheidende Rolle.

Auch andere Parameter beeinflussen die Aktivität eines Katalysators. Die Porosität eines Katalysatorkorns oder des Washcoats hat Einfluss auf die Aktivität, da dadurch mehr oder weniger aktive Beladung am Katalysator vorliegen kann oder auch die Porendiffusion mehr

oder weniger geschwindigkeitsbestimmend wird. Neben der Porosität spielt der Porendurchmesser eine wichtige Rolle. Dieser soll groß genug sein, damit die Moleküle, die reagieren sollen, in die Poren diffundieren können, da zu enge Poren nicht erreicht werden können. Auch entscheidet die Porenöffnung über die Art der Porendiffusion, die vorherrscht. Bei sehr kleinen Poren kann Knudsen-Diffusion existieren, während bei größeren Poren die Diffusion durch freie Gasdiffusion bestimmt ist.

Eine andere materialspezifische Einflussgröße stellt die Schüttdichte dar. Diese kann variieren, je nachdem, ob das Schüttgut einfach nur eingefüllt wurde, oder für längere Zeit gerüttelt wurde. Der Lückengrad hat Einfluss auf den Stoffübergang und das Strömungsregime. Bei größeren Turbulenzen erfolgt ein besserer Stoffübergang. Die Schüttdichte hat Einfluss auf den Druckverlust im Reaktor, bei großer Schüttdichte ist dieser viel höher.

Auch wenn die Modellierung prinzipiell gute Ergebnisse und einen Einblick in den Prozess liefert, ist sie dennoch nur eine grobe Beschreibung der realen Zustände in einem Katalysator und weist einige Limitationen auf, die einer Optimierung bedürfen.

Die exakte Modellierung ist eine komplexe Prozedur. In der Modellierung wurde die Kinetik aus den ersten beiden Punkten der Experimente bestimmt. Dies ist eine gute Näherung, bei näherer Betrachtung erweist es sich jedoch als eher ungenaue Vorgehensweise, da bei Messungenauigkeiten wiederum Ungenauigkeiten in der Modellierung auftreten. Die Kinetik muss bei geringen Temperaturen und Konzentrationen vermessen werden und hier schwankt der Temperaturregler meist stark, wenn er die Katalysatortemperaturen konstant halten soll. Vor allem dadurch kann eine Messungenauigkeit auftreten. Des Weiteren müsste bei unterschiedlichen Katalysatoren jedes Mal die Kinetik vermessen werden, um eine gesamte Umsatzkurve modellieren zu können, was wiederum einen großen Zeitaufwand darstellt. Aus diesem Grund wäre ein primäres Ziel zu versuchen, die Kinetik exakt zu modellieren, was jedoch sehr aufwendig ist.

Wie bereits erwähnt sind heterogen katalytische Reaktionen durch eine Vielzahl von Elementarreaktionen definiert. All diese Elementarreaktionen, mit allen Adsorptions- und Desorptionsschritten und Oberflächenreaktionen müssten berücksichtigt werden.

Dadurch, dass in der vorliegenden Arbeit die Kinetik aus den Messdaten ermittelt wurde, ist hier auch keine Trennung von Belegung und Reaktion gegeben. Prinzipiell wäre es jedoch

sinnvoll diese beiden Bereiche getrennt voneinander zu erfassen. Würde für ein bestimmtes Stoffgemisch die Reaktionskinetik (Gasphasenreaktion) ermittelt/ errechnet werden, so wäre diese für alle Belegungen dieselbe. Danach könnte diese mit unterschiedlichen Belegungen, sowie der Adsorption und Desorption kombiniert werden. In diesem Fall wäre es einfacher den Feuchteinfluss oder den Einfluss von Reaktionsprodukten zu bestimmen, da diese ja nur eine Veränderung der Belegung zur Folge haben. Sie verringern im eigentlichen Sinn die Anzahl der aktiven Zentren, indem sie diese blockieren. Somit könnte das Modell durch einen irreversiblen Aktivitätsverlust durch Feuchteeinwirkung erweitert werden, da in diesem Fall aktive Zentren langfristig blockiert werden.

Um die Thematik der Belegung und Kinetik in der Modellierung genau erfassen zu können, würde eine intensive Befassung mit diesem Thema erforderlich sein. Neben der exakten Ermittlung der Gasphasenreaktion, müsste auch der Katalysator selbst genau analysiert werden. Oberflächenanalysen wären notwendig, um die genaue Oberflächenbeschaffenheit zu bestimmen. Somit sollen sowohl die Anzahl der aktiven Plätze bestimmt werden, als auch die Dispersität der Oberfläche, die Verteilung und Bildung von Clustern. Dies müsste bei unterschiedlichen Belegungen analysiert werden, um zu sehen, wie sich die Belegung auf die Oberflächenbeschaffenheit auswirkt und ob hier eine Optimierung möglich wäre, wenn noch mehr aktive Zentren zugänglich gemacht werden könnten. Damit könnte ein Punkt der Sättigung mit Belegung festgestellt werden, ab dem mehr Belegung am Katalysator zu keiner Aktivitätssteigerung mehr führt. Es müssten in diesem Zusammenhang Adsorptions- und Desorptionseffekte analysiert werden.

In Zuge dessen würden Messungen zur Porentiefe unerlässlich sein. Die Großaufnahmen der Katalysatoren und die Bestimmung der Edelmetalltiefe in dieser Arbeit sind eher ungenau. Die Braunfärbung durch das Edelmetall ist keine genaue wissenschaftliche Methode, um zu erkennen, wie tief das Edelmetall im Inneren liegt. Analysen (SEM/EDX, AFM, STM, optische Mikroskopie) müssten diese Thematik aufgreifen.

Bei einer genaueren Modellierung der heterogenen Katalyse wäre es ebenfalls wichtig die Alterung zu analysieren. Experimente, die Aufschluss geben sollen über unterschiedliche Einflüsse, sind nur dann sinnvoll, wenn davon ausgegangen werden kann, dass sich der Katalysator bei den Messungen nicht mehr verändert. Es muss sichergestellt werden, dass der Katalysator thermisch betrachtet seine endgültige Aktivität erhalten hat und sich nicht mehr verschlechtert, da vor allem Palladiumkatalysatoren sehr instabil sein können.

Es wäre auch sinnvoll den Einfluss unterschiedlicher Feuchtegehalte zu analysieren. Dann könnte deren Einfluss auf den irreversiblen und reversiblen Feuchteeinfluss näher beschrieben werden. Auch müssten diese Versuche bei unterschiedlich porösen Katalysatoren durchgeführt werden, um zu erkennen, ob hier Unterschiede bestehen. In der Literatur wurde darauf hingewiesen, dass Palladium instabil ist, eine Mischung aus Palladium und Platin aber gegenüber der Feuchteeinwirkung viel stabiler sein kann. Es wäre deshalb sinnvoll in diesem Bereich in der Herstellung von Katalysatoren eine Optimierung zu erreichen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Modellierung nur mit Methan an unterschiedlichen Pd-Al₂O₃ Schüttgutkatalysatoren validiert. Damit die Modellierung ein großes Anwendungsgebiet umfassen kann, wäre es sinnvoll sie für andere Komponenten und andere Katalysatoren (Platin als aktive Komponente, Wabenkatalysatoren) zu validieren. Die Modellierung für unterschiedliche Komponenten wäre wiederum einfacher, wenn die Kinetik ebenfalls modelliert werden würde und nicht in jedem Fall einzelne Experimente die Kinetik erfassen müssten.

Einer weiteren Diskussion bedarf die Laborapparatur selbst, an der die Modellierung validiert wurde. Durch die vorliegende Arbeit konnten hier einige Limitationen festgestellt werden, in denen die Versuchsapparatur optimiert werden könnte. In erster Linie wäre es sinnvoll den Reaktor besser zu isolieren. Wäre der Reaktor optimal isoliert (annähernd adiabat), könnten Versuche ohne Stützheizung durchgeführt werden. So würde das Temperaturprofil nicht beeinflusst werden und es könnte sich die reale Reaktionswärme bilden, wie dies in großen Anlagen der Fall ist. Vor allem greift die Stützheizung in das Temperaturprofil ein. So ist es schwieriger im unteren Temperaturbereich die Kinetik aufzunehmen, wenn die reale Temperaturdifferenz bei geringen Umsätzen nicht wirklich bekannt ist.

Zusammengefasst liegt das Hauptaugenmerk und damit das größte Potential der Optimierung in der exakten Abbildung des kinetischen Regimes. Eine Software, die sich bereits mit der Modellierung von heterogenen Schüttungen und Wabenkatalysatoren befasst, ist die Software DETCHEM (Detailed Chemistry in CFD) des Lehrstuhls der Chemischen Technik des Karlsruher Institut für Technologie unter *Prof. Dr. Olaf Deutschmann*. Diese Softwareumgebung verwendet bereits Elementarreaktionen um Oberflächen- bzw. Gasphasenreaktionen zu modellieren.

Trotz des Optimierungspotentials kann zusammengefasst werden, dass die Ergebnisse dieser Arbeit und die Modellierung gute Resultate liefern, die gut für Vorhersagen von Umsätzen

angewandt werden können. Sie bieten eine Einsicht in den Gesamtprozess und damit eine besserer Verständnis der heterogen katalysierten Methanoxidation in der Abluftreinigung. Die Ergebnisse stellen die Grundlage für eine weitere Befassung mit diesem Thema dar und zeigen wichtige Bereiche in der Katalysatoroptimierung auf.

Anhang A

Herleitungen

Unterschiedliche Fälle der Adsorption

Assoziativ:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = p_A \cdot k_A^+ \cdot (1 - \theta_A) - k_A^- \cdot \theta_A \quad (116)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Adsorption, der zweite die Desorption. Dadurch, dass sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet (Steady-State Annahme), ergibt sich:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = 0 \quad (117)$$

Daraus folgt:

$$0 = p_A \cdot k_A^+ \cdot (1 - \theta_A) - k_A^- \cdot \theta_A \quad (118)$$

$$p_A \cdot k_A^+ \cdot (1 - \theta_A) = k_A^- \cdot \theta_A \quad (119)$$

$$p_A \cdot k_A^+ - p_A \cdot k_A^+ \cdot \theta_A = k_A^- \cdot \theta_A \quad (120)$$

$$(1 - \theta_A) \cdot p_A \cdot k_A^+ = k_A^- \cdot \theta_A \quad (121)$$

$$\theta_A = (1 - \theta_A) \cdot p_A \cdot \frac{k_A^+}{k_A^-} = (1 - \theta_A) \cdot p_A \cdot K_A \quad (122)$$

Für die freien Plätze gilt:

$$\theta_* = (1 - \theta_A) \quad (123)$$

Eingesetzt in Formel (122) gilt:

$$(1 - \theta_*) = \theta_* \cdot p_A \cdot K_A \quad (124)$$

$$\theta_* = (1 - \theta_A) = \frac{1}{1 + K_A \cdot p_A} \quad (125)$$

Dies eingesetzt ergibt:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A} \quad (126)$$

Analog kann für die dissoziative und konkurrierende Adsorption vorgegangen werden, wobei folgende Grundgleichungen gegeben sind:

Dissoziativ:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = p_A \cdot k_A^+ \cdot (1 - \theta_A)^2 - k_A^- \cdot \theta_A^2 \quad (127)$$

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_{A_2} \cdot p_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot p_{A_2}}} \quad (128)$$

Konkurrierend:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = p_A \cdot k_A^+ \cdot (1 - \theta_A - \theta_B) - k_A^- \cdot \theta_A \quad (129)$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = p_B \cdot k_B^+ \cdot (1 - \theta_A - \theta_B) - k_B^- \cdot \theta_B \quad (130)$$

$$\theta_* = (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (131)$$

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad \text{und} \quad \theta_B = \frac{K_B \cdot p_B}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad (132)$$

Gleichungen Stoffdaten

Diffusionskoeffizient

Die Diffusionskoeffizienten wurden nach der Methode von Fuller [21] berechnet und mit experimentellen Daten aus dem Handbook of Chemistry and Physics (75 Auflage; 1994) verglichen. Es ergeben sich die folgenden Gleichungen für die Berechnung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten:

$$D_{12} = a \cdot T^{1,75} \left[\frac{cm^2}{s} \right] \quad (133)$$

In dieser Gleichung stellt T die Temperatur in Kelvin dar. Durch a wird eine berechnete Konstante beschrieben:

Methan in trockener Luft: $a = 9,80148E-06$

Methan in feuchter Luft: $a = 6,10787E-06$

Methan in trockenem CO₂: $a = 5,45511E-06$

Dynamische Viskosität [21]

$$\mu = a \cdot T^2 + b \cdot T + c \text{ [Pas]} \quad (134)$$

Die Konstanten a, b, c können für unterschiedliche Komponenten aus der folgenden Tabelle verwendet werden:

Tabelle 12: Konstanten für dynamische Viskosität [21]

| | Luft | Kohlendioxid |
|---|-------------|---------------------|
| a | 0 | -1E-11 |
| b | 3,19581E-08 | 0,00000005 |
| c | 1,10413E-05 | 0,0000002 |

Berechnung der Reaktionswärme

An der Stützheizung wird eine Temperaturdifferenz für die Reaktion eingestellt. Diese Temperaturdifferenz wird zuvor errechnet. Es wird die Temperaturdifferenz errechnet, die sich bei vollständigem Umsatz der organischen Komponente aus Reaktionswärme ergeben würde.

Für die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie werden die Standardbildungsenthalpien für die Methanoxidation herangezogen:

Tabelle 13: Standardbildungsenthalpie der an der Methanoxidation beteiligten Komponenten [1]

| Komponente | Standardbildungsenthalpie |
|-------------------------------|---------------------------|
| | ΔH_f^0 [kJ/mol] |
| CH _{4,g} | -75 |
| O _{2,g} | 0 |
| CO _{2,g} | -393 |
| H ₂ O _g | -242 |

Es ergibt sich für die Methanoxidation bei vollem Umsatz eine Standardreaktionsenthalpie von -802 kJ/mol. Die Reaktion läuft also unter Freisetzung von Wärme ab.

Die nachfolgende Formel kann nun zur Berechnung der Temperaturdifferenz herangezogen werden:

$$(T \cdot cp - T_0 \cdot cp_0) \cdot \dot{m} = \dot{V} \cdot c \cdot \Delta H_R^0 \quad (135)$$

Mittlere Wärmekapazität

Die Wärmekapazitäten werden nach folgendem temperaturabhängigen Polynom errechnet [aus Datenbank CTP]:

$$cp_x = \frac{A \cdot T + B \cdot T^2 + C \cdot T^3 + D \cdot T^4 + E \cdot T^5 - (A \cdot T_0 + B \cdot T_0^2 + C \cdot T_0^3 + D \cdot T_0^4 + E \cdot T_0^5)}{T - T_0} \quad (136)$$

Die Konstanten A, B, C, D, E können für unterschiedliche Komponenten aus der folgenden Tabelle verwendet werden:

Tabelle 14: Konstanten für mittlere Wärmekapazitäten [Datenbank CTP]

| | CH ₄ | O ₂ | N ₂ | H ₂ O | CO ₂ |
|---|-----------------|----------------|----------------|------------------|-----------------|
| A | 403,5847 | 834,8265 | 979,043 | 1563,077 | 429,9289 |
| B | 4,5286675 | 0,146479 | 0,20898195 | 0,8018775 | 0,9372365 |
| C | -0,004808363 | -4,98546E-05 | -0,000392093 | -0,000977595 | -0,0006555 |
| D | 3,9513E-06 | 8,53471E-08 | 4,18599E-07 | 8,04025E-07 | 3,243E-07 |
| E | -1,26861E-09 | -4,55672E-11 | -1,45126E-10 | -2,31365E-10 | -8E-11 |

Äquivalentdurchmesser

Volumenäquivalenter Durchmesser:

$$d = \left(\frac{6 \cdot \text{Volumen}_{\text{Teilchen}}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (137)$$

Oberflächenäquivalenter Durchmesser:

$$d = \left(\frac{\text{Oberfläche}_{\text{Teilchen}}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (138)$$

Durchmesser Kugel mit gleicher volumenbezogener Oberfläche:

$$d = \left(\frac{6 \cdot \text{Volumen}_{\text{Teilchen}}}{\text{Oberfläche}_{\text{Teilchen}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (139)$$

Katalysatorcharakteristik

Die einzelnen Abschnitte in der Katalysatorbezeichnung haben folgende Bedeutung:

Axxyy.z

Das A steht für den Katalysatorträger Aluminiumoxid des Herstellers Saint-Gobain Norpro.

Der Abschnitt xx gibt Information über die Katalysatorbeladung. Es gelten folgende Richtwerte. Genaue Beladungen können bei der Firma CTP angefordert werden.

Tabelle 15: Richtwerte für die Beladung

| xx | Beladung [g/l] |
|----|----------------|
| 15 | ~ 1 |
| 30 | ~ 2 |
| 50 | ~ 3 |
| 60 | ~ 4 |

Der Abschnitt yy bezieht sich auf die Katalysatorform und Größe. Sind die Zahlen von yy gleich, dann handelt es sich um Kugeln und bei der Zahl um den Durchmesser in Millimeter. Sind die Zahlen von yy ungleich, dann handelt es sich um Ringe, wobei die erste Zahl den Ringdurchmesser in Millimeter angibt, die zweite die Ringlänge in Millimeter.

Der Abschnitt z beschreibt nun das Edelmetall, das als aktive Komponente wirkt. Es gilt:

Tabelle 16: Richtwerte für das Edelmetall

| z | Edelmetall |
|---|------------|
| - | Platin |
| 2 | Palladium |
| 3 | Rhodium |

Beispiel:

A6057.2 steht für einen Al_2O_3 Träger mit einer Belegung von etwa 4 g/l Palladium, die Trägerformen sind Ringe mit einem Durchmesser von 5 und einer Länge von 7 mm.

Als Hersteller des Trägermaterials der unterschiedlichen Schüttgutformen kann die Firma Saint-Gobain NorPro angeführt werden.

Sherwood Korrelationen

- (1) Hawthorn (1974) [16]: Monolith Kanal mit laminarer Strömung und sich entwickelnder Grenzschicht (Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentration).

$$Sh = B \cdot \left(1 + 0,095 \cdot Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L}\right)^{0,45} \quad (140)$$

B ist eine Konstante, die abhängig von der Kanalform ist. $B = 3,66$ für kreisrunde Kanäle und $B = 2,98$ für quadratische Kanäle (Annahme: $B = 3,2$ für quadratischen Kanal mit abgerundeten Ecken).

- (2) Uberoi und Pereira (1996) [16]: Empirisches Model für Gas-Feststofftransport in Monolith-Kanal.

$$Sh = Sh_0 \cdot \left(1 + 0,139 \cdot Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L}\right)^{0,81} \quad (141)$$

$Sh_0 = 2,696 - 2,976$ (je nach Geometrie des Kanals).

- (3) Holmgren und Andersson [16]: Für Washocoat-Monolith mit quadratischen Kanälen und abgerundeten Ecken.

$$Sh = 3,53 \cdot \exp\left(0,0298 \cdot Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L}\right) \quad (142)$$

- (4) Krischer und Kast [17]: Laminare Anlaufströmung (für Geschwindigkeit und Konzentration).

$$Sh = 0,664 \cdot \left(Re \cdot \frac{d}{z}\right)^{0,5} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (143)$$

- (5) Krischer und Kast [17]: Laminarströmung mit Konzentrationsanlauf .

$$Sh = 1,615 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{z}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (144)$$

(6) Krischer und Kast [17]: Vollständig ausgebildete Laminarströmung.

$$Sh = 3,66 \quad (145)$$

(7) Krischer und Kast [17]: Gesamter Bereich der laminaren Rohrströmung.

$$Sh = 3,66 + \frac{0188 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{z} \right)^{0,8}}{1 + 0,117 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{z} \right)^{0,467}} \quad (146)$$

(8) Joshi et al [20]:

Transverse
Peclet-Zahl:

$$Pe = Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L} \cdot \frac{1}{16} = \frac{R_{\Omega 1}^2 \cdot u}{L \cdot D} \quad (147)$$

(8.1) Balakotaiah [19]: Von Kirchner und Eigenberger (1996) für kreisrunden Kanal.

$$Sh = \left[4,997^3 + 8 \cdot \left(\frac{2}{1 + 22 \cdot Sc} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot P^{0,5} \quad (148)$$

(8.2) Balakotaiah [18]:

$$Sh(L) = Sh_{\infty} + \frac{2,8}{Sc^{\frac{1}{6}}} \cdot P^{0,5} \quad (149)$$

$$Sh(x) = Sh_{\infty} + \frac{1,4}{Sc^{\frac{1}{6}}} \cdot \left(\frac{R_{\Omega 1}^2 \cdot u}{x \cdot D} \right)^{0,5} \quad (150)$$

$Sh_{\infty} = 3,2$ für quadratischen Kanal mit abgerundeten Ecken

(9) Ullah und Waldram [20]:

$$Sh(z) = 0,766 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L} \right)^{0,483} \quad (151)$$

- Zuordnung Abbildung 22 (Wabe):

Die einzelnen Kurven im Diagramm wurden aus den folgenden Sherwood Korrelationen errechnet:

Sherwood 1: Kombination aus Gleichung (4) und (7)

Sherwood 2: Gleichung (1)

Sherwood 3: Gleichung (2)

Sherwood 4: Gleichung (9)

- Zuordnung Abbildung 23 (Schüttung):

Die einzelnen Kurven im Diagramm wurden aus den folgenden Sherwood Korrelationen errechnet:

Sherwood 1: Gleichung – Modellierung Einzelkugel

Sherwood 2: Gleichung – Modellierung kreisrunder Kanal (5)

Sherwood 3: Gleichung – Modellierung kreisrunder Kanal (1)

Sherwood 4: Gleichung – Modellierung kreisrunder Kanal (2)

Sherwood 5: Gleichung – Modellierung kreisrunder Kanal (7)

Es wurden bereits diejenigen Gleichungen ausgewählt, die am nächsten an den experimentellen Daten liegen. Für alle Modellierungen wurde die Sherwood-Korrelation 5 verwendet, da diese die experimentellen Daten am besten darstellen konnte.

Anhang B

Literaturverzeichnis

- [1] Siebenhofer M., Lux S.: Reaktionstechnik 2. Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz, 2012.
- [2] Hagens J.: Technische Katalyse–Eine Einführung. VCH Verlag, 1996.
- [3] Chorkendorff, Niemantsverdriet: Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2003.
- [4] Müller-Erlwein E.: Chemische Reaktionstechnik. B.G. Teubner GmbH, Stuttgart Leipzig, 1998.
- [5] Levenspiel O.: Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons, 3. Ausgabe, 1999.
- [6] Heck R., Farrauto R.: Catalytic Air Pollution Control. John Wiley & Sons, 2. Ausgabe, 2002.
- [7] Khinast J.: Stoffübertragung. Institut für Prozess- und Partikeltechnik, Technische Universität Graz, 2010/11.
- [8] Keil F.J.:Complexities in modeling of heterogeneous catalytic reactions. Computers & Mathematics with Applications, Vol. 65/10:1674–1697, 2013.
- [9] Würz W, Gaisbauer U., Peters B.: Strömungsversuchs- und Messtechnik - Bedeutung von Ähnlichkeitszahlen. IAG Universität Stuttgart, 2013.
- [10] Lynggaard H., Andreasen A., Stegelmann C., Stoltze P.: Analysis of simple kinetic models in heterogeneous catalysis. Progress in Surface Science, Vol. 77:71–137, 2004.
- [11] Maldenov N.: Modellierung von Autoabgaskatalysatoren. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2009.
- [12] Lide D.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 75. Ausgabe, 1996.
- [13] Pratt S.: Zur Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle. Dissertation, Universität Kassel, 2005.

- [14] Schwittay C.: Oxidative Umwandlung von Methan zu Formaldehyd und Ethylen in einem Reaktor-Separator System. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002.
- [15] Müller W.: Mechanische Grundoperationen und ihre Gesetzmäßigkeiten. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2008.
- [16] Holmgren A., Andersson B.: Mass transfer in monolith catalysts – CO oxidation experiments and simulations. *Chemical Engineering Science*, Vol. 53/13:2285 – 2298, 1998.
- [17] Kraume M.: Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik, Grundlagen und apparative Umsetzungen. Springer Verlag, 2. Auflage, 2012.
- [18] Joshi S., Ren Y., Harold M., Balakotaiah V.: Determination of kinetics and controlling regimes for H₂ oxidation on Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst using high space velocity experiments. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 102:484 – 495, 2011.
- [19] Balakotaiah V., West D.: Shape normalization and analysis of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths. *Chemical Engineering Science*: Vol.: 57/8: 1269-1286, 2002.
- [20] Joshi S., Harold M., Balakotaiah V.: Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths. *Chemical Engineering Science*, Vol:65: 1729 – 1747, 2010.
- [21] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen: VDI-Wärmeatlas. Springer Verlag, 10. Auflage, 2006.
- [22] Balakotaiah V.: On the relationship between Aris and Sherwood numbers and friction and effectiveness factor. *Chemical Engineering Science*, Vol. 63: 5802-5812, 2008.
- [23] Joshi S., Harold M., Balakotaiah V.: Low- dimensional models for real time simulations of catalytic monoliths. *American Institute of Chemical Engineers*, Vol. 55/7: 1771 – 1783, 2009.
- [24] Joshi S., Harold M., Balakotaiah V.: On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths. *Chemical Engineering Science*, Vol. 64: 4976 – 4991, 2009.
- [25] Saint-Gobain NorPro, <http://www.norpro.saint-gobain.com/catalyst-carriers.aspx>, Zugriff am 18.12.2013.

- [26] ChemgaPedia,
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/1/pc/pc_01/pc_01_03/pc_01_03_05.vlu.html, Zugriff am 18.12.2013.
- [27] Georg-August-Universität Göttingen, <http://lp.uni-goettingen.de/get/text/4886>, Zugriff am 18.12.2013.
- [28] Baehr H., Stephan K.: Wärme- und Stoffübertragung. Springer Vieweg, 8. Auflage, 2004.
- [29] Arnold C, Chemieblog, <http://arnold-chemie.biz/archives/27>, Zugriff am 18.12.2013.
- [30] Joshi S., Ren Y., Harold M., Balakotaiah V.: Experimental and Theoretical Investigation of Controlling Regimes during Lean Oxidation of Methane and Propylene on Pt/Al₂O₃ Monolithic Reactors. Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol.: 51: 7482-7492, 2012.
- [31] Ostwald D., <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/katalyse2/katalyse2.htm#5.>, Zugriff am 18.12.2013.
- [32] Holleman A., Wiberg E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Aufl., Berlin 1995.
- [33] ChemgaPedia,
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/25/heraeus/pt_homogen_kat/pt_homkat.vlu.html, Zugriff am 19.12.2013.
- [34] Schultes M.: Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [35] Maldenov N.: Modellierung von Autoabgaskatalysatoren. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2009.
- [36] Kajsziika H.: Adsorptive Abluftreinigung und Lösungsmittelrückgewinnung durch Inertgasregenerierung. Herbert Utz Verlag GmbH, 1998.
- [37] Burch R., Urbano F., Loader P.: Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity. Applied Catalysis A: General, Vol.123: 173–184, 1995.

[38] Diannan, Sheng, Chunxi, Zhongshan, Shudong: Methane combustion over Pd/Al₂O₃ Catalysts: Effects of Chloride Ions and Water on Catalytic Activity. Chinese Journal of Catalysis, Vol.29/12: 1221-1225, 2008.

[39] Preuß V.: Laboruntersuchungen von Stoffübergangsvorgängen in Modellsystemen Kippsand – Grundwasser. Schriftenreihe, Lehrstuhl Wassertechnik der Technischen Universität Cottbus, 1999.

[40] Bauer M.: Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Wärmetransport in gasdurchströmten Festbettrohrreaktoren. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Monolithen [11]..... | 6 |
| Abbildung 2: Unterschiedliche Katalysator-Keramikträger für Katalysatorschüttungen [25] .. | 7 |
| Abbildung 3: Teilschritte der heterogenen Katalyse [4] | 9 |
| Abbildung 4: Langmuir Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten [3] | 13 |
| Abbildung 5: Langmuir-Hinshelwood Mechanismus [2] | 19 |
| Abbildung 6: Konzentrationsabnahme in der Pore durch die Oberflächenreaktion [5]..... | 25 |
| Abbildung 7: Stoffbilanz in Katalysatorpore für Abschnitt Δx [5]..... | 26 |
| Abbildung 8: Abnahme der Reaktionskonzentration über die Porenlänge des Katalysators [5] | 28 |
| Abbildung 9: Faktor E als Funktion des Thiele Modulus für Ordnung $n=1$ [5] | 29 |
| Abbildung 10: Ortsabhängige Konzentrationsprofile im Katalysator und im Film für steigende Reaktionstemperaturen von (a) bis (e) [4] | 30 |
| Abbildung 11: Unterschiedliche Regimes bei unterschiedlichen Temperaturen: (a)Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, (b) Umsatzkurve [6]..... | 31 |
| Abbildung 12: Übergang von Oberflächenreaktionskontrolle zu Porendiffusionskontrolle und von Stofftransportkontrolle zu Porendiffusionskontrolle [1]..... | 32 |
| Abbildung 13: Thermische Alterung: Links: Ideal dispers verteilte aktive Substanz; Oben rechts: Sintern der aktiven Komponente; Unten rechts: Sintern der Trägersubstanz [35]..... | 34 |
| Abbildung 14: Änderung des Umsatzes für unterschiedliche Deaktivierungsvorgänge [6] | 34 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 15: Darstellung eines Monolith Kanals von beliebiger Geometrie [24] | 38 |
| Abbildung 16: Konzentrationsverlauf in radialer Richtung des Katalysatorkanals bei äußerem Stofftransport und Reaktion im Washcoat [24] | 38 |
| Abbildung 17: Unterschiedliche Monolith-Kanalgeometrien [24] | 41 |
| Abbildung 18: Annäherung der Feststoffschüttung durch parallele Kanäle [17] | 49 |
| Abbildung 19: Parameterzuordnungsdiagramm nach Krischer und Kast (1992) [17]..... | 50 |
| Abbildung 20: Umsatzkurve mit unterschiedlichen Regimes (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³); Informationen zu den Bezeichnungen der unterschiedlichen Katalysatoren können im Anhang A unter Katalysatorcharakteristik nachgelesen werden | 54 |
| Abbildung 21: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit unterschiedlichen Regimes (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³)..... | 55 |
| Abbildung 22: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Sherwood-Beziehungen für die Wabe (Edelmetall Palladium, Raumgeschwindigkeit 30000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³); (Sherwood 1: Gesamter Bereich der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast; Sherwood 2: Monolith Kanal mit laminarer Strömung und sich entwickelnder Grenzschicht nach Hawthorn (1974); Sherwood 3: Empirisches Model für Gas-Feststofftransport in Monolith-Kanal nach Uberoi und Pereira (1996); Sherwood 4: Kanalströmung nach Kirchner und Eigenberger (1996) – Siehe Anhang A) | 57 |
| Abbildung 23: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Sherwood-Beziehungen für das Schüttgut (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³); (Sherwood 1: Modellierung der Umströmung an Einzelkugel; Sherwood 2: Laminarströmung mit Konzentrationsanlauf nach Krischer und Kast; Sherwood 3: Monolith Kanal mit laminarer Strömung und sich entwickelnder Grenzschicht nach Hawthorn (1974); Sherwood 4: Empirisches Model für Gas-Feststofftransport in Monolith-Kanal nach Uberoi und Pereira (1996); Sherwood 5: Gesamter Bereich der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast – Siehe Anhang A) | 57 |
| Abbildung 24: Darstellung der Kinetik aus den ersten beiden Messpunkten für das Schüttgut (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³)..... | 59 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 25: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher effektiver Porentiefe für Porendiffusion mit einer effektiven Porentiefe von 250000 nm und geringer Porendiffusion mit einer effektiven Porentiefe von 1 nm (Modellierung: Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft)..... | 62 |
| Abbildung 26: Umsatz bei unterschiedlicher Porentiefe für Porendiffusion mit einer effektiven Porentiefe von 250000 nm und geringer Porendiffusion mit einer effektiven Porentiefe von 1 nm (Modellierung: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft) | 63 |
| Abbildung 27: Versuchsapparatur..... | 67 |
| Abbildung 28: Verfahrensfließbild des Versuchsaufbaus..... | 68 |
| Abbildung 29: Ringe 57: Links 3057.2 (Beladung ~ 2 g/l; Porentiefe 140000 nm), rechts 5057.2 (Beladung ~ 3 g/l Porentiefe 200000 nm)..... | 78 |
| Abbildung 30: Kugel 3 mm: Links 1533.2 (Beladung ~ 1 g/l; Porentiefe 42000 nm), rechts 5033.2 (Beladung ~ 3 g/l; Porentiefe 200000 nm)..... | 78 |
| Abbildung 31: Umsatz bei unterschiedlicher Belegung (Katalysator: A3057.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 79 |
| Abbildung 32: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher Belegung (Katalysator: A3057.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 80 |
| Abbildung 33: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher Belegung bei den einzelnen Regimes (Katalysator: A3057.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 80 |
| Abbildung 34: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher Belegung (Katalysator: A3033.2/A5033.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 82 |
| Abbildung 35: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei unterschiedlicher Belegung (Katalysator: A1555.2/A5055.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 82 |
| Abbildung 36: Katalysatorkörner Träger 6278: Kugel 3 mm/ Kugel 5 mm/ Ring | 84 |
| Abbildung 37: Katalysatorkörner 5 mm Kugel: Träger 6273 und Träger 6278 | 84 |
| Abbildung 38: Umsatz bei unterschiedlicher Schüttgutform (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³)..... | 85 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 39: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Schüttgutform (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 86 |
| Abbildung 40: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Schüttgutform mit näheren Betrachtung des äußeren Stofftransportes (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 86 |
| Abbildung 41: Umströmung an einer glatten Oberfläche (links) und einer rauen Oberfläche (rechts), an der Turbulenzen auftreten | 88 |
| Abbildung 42: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Schüttgutform mit näheren Betrachtung der Kinetik (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 88 |
| Abbildung 43: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Schüttgutform mit näheren Betrachtung der Porendiffusion (Katalysator: A5033.2/A5055.2/A5057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 90 |
| Abbildung 44: Variation unterschiedlicher Katalysatoreigenschaften (Experimentell Katalysator A5033.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 92 |
| Abbildung 45: Umsatz bei Katalysatoren mit Edelmetall außen und innen (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 94 |
| Abbildung 46: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Katalysatoren mit Edelmetall außen und innen (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 95 |
| Abbildung 47: Ring 6057.2: Links: Palladium weiter außen; Rechts: Palladium weiter innen | 96 |
| Abbildung 48: Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten – Sherwood Korrelation der Umströmung an Einzelkugel (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 97 |
| Abbildung 49: Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten – Sherwood Korrelation der Umströmung um Einzelkugel (Katalysator: A6057.2, | |

| | |
|---|-----|
| Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 98 |
| Abbildung 50: Äußerer Stofftransport: Vergleich der Sherwood Korrelation der Umströmung an der Einzelkugel und der Analogie zur laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast | 98 |
| Abbildung 51: Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten – Sherwood Korrelation der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast für hohe Umsätze (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³) | 99 |
| Abbildung 52: Umsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten – Sherwood Korrelation der laminaren Rohrströmung nach Krischer und Kast (A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³)..... | 100 |
| Abbildung 53: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Sherwood Korrelationen (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³)..... | 101 |
| Abbildung 54: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten - Experimentell (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³)..... | 102 |
| Abbildung 55: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten - Modelliert (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 6000/8000/10000/15000/20000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³)..... | 103 |
| Abbildung 56: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlicher Methankonzentration und dadurch unterschiedlicher Temperaturdifferenz der Stützheizung (Katalysator A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000/ 20000 1/h, Methan an Luft) | 105 |
| Abbildung 57: Umsatz von Methan bei unterschiedlichem Trägergas: Kohlendioxid und Luft (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³ , Methan an CO ₂ 610 mg/Nm ³)..... | 107 |
| Abbildung 58: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichem Trägergas: Kohlendioxid und Luft; (Katalysator: A6057.2, | |

| | |
|--|-----|
| Raumgeschwindigkeit 8000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³ , Methan an CO ₂ 610 mg/Nm ³)..... | 108 |
| Abbildung 59: Umsatz von Methan bei feuchtem und trockenem Kohlendioxid als Trägergas (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000 1/h, Methan an CO ₂ 610 mg/Nm ³)..... | 110 |
| Abbildung 60: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei feuchtem und trockenem Kohlendioxid als Trägergas (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 8000 1/h, Methan an CO ₂ 610 mg/Nm ³)..... | 111 |
| Abbildung 61: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 2 (Katalysator: A6057.2; Messbedingung 300°C bei trockener Luft und Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an Luft 525 mg/Nm ³); die Zahlen stellen die in Tabelle 11 angeführten Behandlungsschritte dar..... | 115 |
| Abbildung 62: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 3 bei Behandlung mit feuchter Luft bei 330°C Reaktortemperatur (Katalysator: A6057.2; Messbedingung im trockenen Zustand: 330°C; Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an trockener Luft 525 mg/Nm ³)..... | 117 |
| Abbildung 63: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 3 bei Behandlung mit feuchter Luft bei 330°C Reaktortemperatur (Katalysator: A6057.2; Messbedingung im trockenen Zustand: 300°C; Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an trockener Luft 525 mg/Nm ³)..... | 117 |
| Abbildung 64: Umsatzkurve bei trockener Luft ohne Alterung aus Experimenten und mit Alterung modelliert (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an trockener Luft 525 mg/Nm ³)..... | 118 |
| Abbildung 65: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei trockener Luft ohne Alterung aus Experimenten und mit Alterung modelliert (Katalysator: A6057.2, Raumgeschwindigkeit 10000 1/h, Methan an trockener Luft 525 mg/Nm ³).... | 119 |
| Abbildung 66: Einfluss von 10% Wasserdampf auf Aktivität des Katalysators (Methan Oxidation an Pd/Al ₂ O ₃ Katalysator; 4% Methan an Luft bei 550°C, 160000 1/h) [38]..... | 120 |
| Abbildung 67: Regeneration durch Behandlung mit (1) Stickstoff und (2) Luft (4% Methan an Luft bei 550°C, 160000 1/h) [38] | 121 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tabelle 1: Geschwindigkeitsgleichungen unterschiedlicher Ordnung [1] | 18 |
| Tabelle 2: Parameter zur Sherwood – Korrelation des inneren Stofftransportes für kreisrunde Kanäle und quadratische Kanäle mit abgerundeten Ecken [24] | 43 |
| Tabelle 3: Sh_{Kmin} für unterschiedliche Katalysator-Kornformen [7]..... | 47 |
| Tabelle 4: Formfaktor für unterschiedliche Katalysatorkornformen [28]..... | 48 |
| Tabelle 5: Kinetischer Durchmesser unterschiedlicher Moleküle (Komponenten, die an der Methan – Oxidation beteiligt sind) [53] | 52 |
| Tabelle 6: Anlagenteile aus Abbildung 28 | 67 |
| Tabelle 7: Versuchsmatrix; Umsatzmessungen von Methan als organische Komponente (525 mg/Nm ³) an Palladium Schüttgut-Katalysator | 72 |
| Tabelle 8: Versuchsparameter für die Untersuchungen des Wärmeverlustes der Stützheizung | 76 |
| Tabelle 9: Eigenschaften der Schüttung der 3 mm Kugeln und 5,1 mm Kugeln..... | 91 |
| Tabelle 10: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 1 | 113 |
| Tabelle 11: Analyse der Katalysatordeaktivierung von Messreihe 2..... | 114 |
| Tabelle 12: Konstanten für dynamische Viskosität [21] | 130 |
| Tabelle 13: Standardbildungsenthalpie der an der Methanoxidation beteiligten Komponenten [1]..... | 131 |
| Tabelle 14: Konstanten für mittlere Wärmekapazitäten [Datenbank CTP] | 132 |
| Tabelle 15: Richtwerte für die Beladung | 133 |
| Tabelle 16: Richtwerte für das Edelmetall | 133 |